

# Chemisches Zentralblatt

1938. I. Halbjahr

Nr. 26

29. Juni

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

\* **E. Ch. Fritzman**, *Überschwerer Sauerstoff, Wasserstoff und überschweres Wasser.* (Vgl. C. 1937. II. 2633.) Zusammenfassende Übersicht über  $^{18}\text{O}$ ,  $^3\text{H}$  (Tritium) u. überschweres W. (mit  $^3\text{H}$ ). (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 578—88. 1937.) KLEVER.

**K. Stokland**, *Über die Eigenschaften von schwerem Wasser.* Eine Neubest. einiger physikal. Eigg. des schweren W. ergibt  $F. 3,813 \pm 0,002^\circ$ ,  $Kp. 101,431 \pm 0,003^\circ$ , sowie für die Differenz der Brechungsindizes  $n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{D}_2\text{O}}$ , die für verschied. Wellenlängen gemessen wird, etwas größere Werte, als sie von LUTEN (C. 1934. I. 2542) gefunden wurden. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 10. Nr. 39. 145—48. 1938.) REITZ.

**St. v. Thyssen**, *Über die Anreicherung von Deuteriumoxyd durch Elektroosmose.* Bei der elektrosmot. Einengung von  $\text{D}_2\text{O}$ -haltigem W. auf  $1/2 - 1/30$  seines Vol. wird eine Anreicherung von  $\text{D}_2\text{O}$  im Anodenraum mit einem mittleren Anreicherungsfaktor von 1,06 beobachtet. (Naturwiss. 26. 198. 1/4. 1938. Hannover.) REITZ.

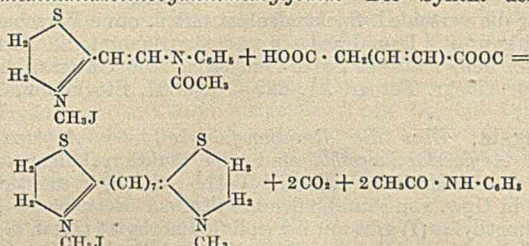
**Paul C. Cross** und **Philip A. Leighton**, *Schneller Austausch zwischen Deuterio-Ammoniak und Hydrazin.* In einem Gemisch von  $\text{ND}_3$  u.  $\text{N}_2\text{H}_4$  findet bei Zimmertemp. ein schneller Austausch der Wasserstoffatome statt. Wenn die Gase unmittelbar nach dem Mischen durch Ausfrieren des Hydrazins wieder getrennt werden, hat sich das Austauschgleichgewicht bereits eingestellt. Auch bei der Ausfrieremp. ( $-70^\circ$ ) ist nach einigen Stdn. ein geringer, vermutlich heterogen verlaufender Austausch zwischen dem festen  $\text{N}_2\text{H}_4$  u. dem gasförmigen  $\text{ND}_3$  nachweisbar. (J. Amer. chem. Soc. 60. 981—82. April 1938. STANFORD Univ., Calif., Dep. of Chem.) REITZ.

**Paul Royen**, *Einfache, polyanionige und heteropolyanionige Ammoniumsalze der Hydride des Phosphors, Schwefels und Germaniums in flüssigem Ammoniak.* (Vgl. C. 1937. II. 743.) Die Verb. von  $\text{NH}_3$  u. Piperidin mit festem Phosphorwasserstoff, die auf Grund der Befunde über die Natur des „ $\text{P}_{12}\text{H}_6$ “, sowie ihres amorphen Charakters u. wegen des Fehlens einer stöchiometr. Zus. vom Vf. in einer früheren Arbeit als Sorptionsverb. angesprochen worden waren, werden nun auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen in fl.  $\text{NH}_3$  als polyanionige Verb. mit Salzcharakter erwiesen. D. h. diese Verb. dissoziieren in fl.  $\text{NH}_3$  u. leiten den Strom. Bei der Elektrolyse zeigten sich an der Anode jedoch nur Spuren von P, so daß ein Ion  $\text{P}'''$  (u. wohl auch  $\text{PH}''$ ) nur in verschwindend kleiner Konz. auftritt. Den Salzen wird daher eine Formel  $[(\text{NH}_4)_x \cdot (\text{NH}_3)_x]^{+} [\text{PH}_2 \cdot \text{P}_x]^{-}$  zuerteilt, welche naturgemäß keine stöchiometr. Zus. erwarten läßt. Die Deutung des festen  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  als  $[(\text{PH}_3)_2 \cdot \text{P}_x]$  steht mit dieser Formel durchaus im Einklang. Die  $\text{NH}_4$ -Polyphosphide konnten sowohl aus  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  mit  $\text{NH}_3$ , wie auch aus  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  u.  $\text{P}_4$  dargestellt werden. Der Ammincomplex ist nur locker, da sich der größte Teil des  $\text{NH}_3$  abpumpen läßt. In dem Maße, in dem der Komplex zusammenbricht, geht ein Teil des P in den amorphen Zustand über. Die Farbe der Verb. geht hierbei von Rotbraun nach Schmutzgelb. Durch Messung der Dampfdruckerniedrigung von fl.  $\text{NH}_3$  wurde das mittlere Teilchengewicht des Ammoniumpolyphosphids zwischen 2880 u. 2640 ermittelt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß ein Teil des „Salzes“ in dissoziierter Form vorliegt, die ermittelten Gewichte also als zu klein erscheinen läßt. — Entsprechend wurden aus  $\text{H}_2\text{S}$ , P u.  $\text{NH}_3$ , sowie aus  $\text{GeH}_4$ , P u.  $\text{NH}_3$  „heteropolyanionige Salze“ hergestellt, die als  $(\text{NH}_4)_2 [S \cdot (\text{P})_x]'$  bzw.  $\text{NH}_4 [\text{GeH}_3 \cdot (\text{P})_x]'$  formuliert werden. — Mono- u. Digerman geben in fl.  $\text{NH}_3$  so starke Leitfähigkeitserhöhung, daß sogar Salze, wie  $\text{NH}_4'(\text{GeH}_3)$  u.  $(\text{NH}_4)_2''(\text{Ge}_2\text{H}_4)''$ , zu erwarten sind. (Z. anorg. allg. Chem. 235. 324—36. 9/3. 1938. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. anorgan. Chem.) MECKBACH.

\*) Schwerer Wasserstoff vgl. auch S. 4578.



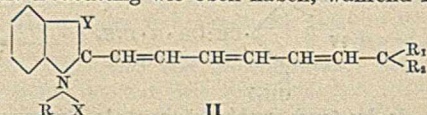
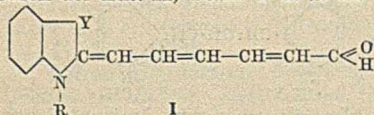
Auch *Pentamethin-chino-, -indo-, -thio-, -naphthothio-, -thiazolo-, -thiazolino-* u. *-selenocyanine* kann man auf diese Weise sehr leicht erhalten. b) mit Alkylmalonsäure ganz analog zu *meso-Alkylpentamethincyaninen*. Aus dem Alkyljodidanalogon von IX u. Methyl- bzw. Äthylmalonsäure werden das *meso-Methyl-* (XI) bzw. das *meso-Äthylpentamethinoxocyaninäthyljodid* (XII) gebildet. c) mit Glutaminsäure; es entstehen *Heptamethincyanine*: aus  $\mu$ -Methylthiazolinmethyljodid u. Glutaminsäure in Ggw. von Triäthylamin *Heptamethinthiazolinocyaninmethyljodid*. Die Synth. des Farbstoffes XI



aus den oben genannten Komponenten in Triäthylamin durch 20 Min. langes Erhitzen bei 80°, Waschen mit Ä. u. sodann mit W. ergab aus A. Nadelchen, F. 217°, Absorptionsmaximum in A. 590  $\mu\mu$ , Sensibilisierungsmaximum 610  $\mu\mu$ , die ganz ähnliche des Farbstoffes XII graublau Nadelchen, F. 220°, Absorptionsmaximum in A. 590  $\mu\mu$ , Sensibilisierungsmaximum 615  $\mu\mu$ . (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 13. 325—27. Okt. 1937. [Orig.: dtseh.])

PANGRITZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Pentamethin- $\omega$ -aldehyde heterocyclischer Basen.*** Man erhält Aldehyde der Zus. I, worin Y Vinylgruppe, S oder Se, u. R Alkyl, wenn man die quaternären Salze von Imidohexamethinverb. von heterocycl. Basen der Zus. II, worin Y u. R die gleiche Bedeutung wie oben haben, während R,



einen arom. Rest u. R<sub>2</sub> eine Alkylgruppe darstellt, oder R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> gemeinsam einen hydroaromat. Rest bilden, X gleich einem beliebigen Säurerest ist, mit alkal. Mitteln spaltet. Die Ausgangsstoffe können gemäß F. P. 773 648; C. 1935. II. 1489 dargestellt werden. — 4,8 g *N-Methylphenylimido-2-hexamethinbenzothiazoljodäthylat* in 50 ccm Methanol größtenteils lösen, mit einer Lsg. von 0,7 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 10 ccm W. erhitzen, bis das Absorptionsmaximum des Hexamethinfarbstoffes verschwunden ist, u. man nur noch die Absorptionsbande des Pentamethinaldehyds erkennt. *N-Äthylbenzothiazol-2-pentamethin- $\omega$ -aldehyd*, F. 158°. — Aus *N-Methylphenylimido-2-hexamethinbenzosenazoljodäthylat* *N-Äthylbenzosenazol-2-pentamethin- $\omega$ -aldehyd*, rotorangefarbene Kristalle. Aus *N-Methylphenylimido-2-hexamethin-5-methoxybenzosenazoljodäthylat* *1-Äthyl-5-methoxybenzosenazol-2-pentamethinaldehyd*. — Aus *N-Methylphenylimido-2-hexamethin-4,5-benzobenzothiazoljodäthylat* *1-Äthyl-4,5-benzobenzothiazol-2-pentamethin- $\omega$ -aldehyd*, rotbraune Kristalle. — Aus *N-Methylphenylimido-2-hexamethin-6-methylchinolinjodäthylat* *N-Äthyl-6-methylchinolin-2-pentamethin- $\omega$ -aldehyd*, rotbraune Kristalle. — *Farbstoffzwischenprodukte.* (F. P. 824 565 vom 20/7. 1937, ausg. 11/2. 1938. D. Prior. 29/8. 1936.)

DONLE.

**George Taylor, England, *Photographische Entwicklung.*** Als Entw.-Stoff wird ein *Arylendiglykokoll* der Formel C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH·CH<sub>2</sub>·COOH)<sub>2</sub>, z. B. *p-Phenylendiglykokoll*, verwendet. (E. P. 481 681 vom 10/11. 1936, ausg. 14/4. 1938.)

GROTE.

**Eastman Kodak Co., Jersey City, N. J.,** übert. von: **Paul W. Vittum, Rochester, N. Y., V. St. A., *Photographischer Feinkornentwickler.*** Er enthält einen Entw.-Stoff, wie Hydrochinon, u. ein Salz des Äthylendiamins, wie *Äthylendiaminhydrochlorid*. (A. P. 2 113 312 vom 2/11. 1935, ausg. 5/4. 1938.)

GROTE.



# Chemisches Zentralblatt

1938. I. Halbjahr

Nr. 26

29. Juni

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

\* **E. Ch. Fritzman**, *Überschwerer Sauerstoff, Wasserstoff und überschweres Wasser*. (Vgl. C. 1937. II. 2633.) Zusammenfassende Übersicht über  $^{18}\text{O}$ ,  $^3\text{H}$  (Tritium) u. überschweres W. (mit  $^3\text{H}$ ). (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 578—88. 1937.) KLEVER.

**K. Stokland**, *Über die Eigenschaften von schwerem Wasser*. Eine Neubest. einiger physikal. Eigg. des schweren W. ergibt  $F. 3,813 \pm 0,002^\circ$ ,  $Kp. 101,431 \pm 0,003^\circ$ , sowie für die Differenz der Brechungsindizes  $n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{D}_2\text{O}}$ , die für verschied. Wellenlängen gemessen wird, etwas größere Werte, als sie von LUTEN (C. 1934. I. 2542) gefunden wurden. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 10. Nr. 39. 145—48. 1938.) REITZ.

**St. v. Thyssen**, *Über die Anreicherung von Deuteriumoxyd durch Elektroosmose*. Bei der elektroosmot. Einengung von  $\text{D}_2\text{O}$ -haltigem W. auf  $\frac{1}{2}-\frac{1}{30}$  seines Vol. wird eine Anreicherung von  $\text{D}_2\text{O}$  im Anodenraum mit einem mittleren Anreicherungsfaktor von 1,06 beobachtet. (Naturwiss. 26. 198. 1/4. 1938. Hannover.) REITZ.

**Paul C. Cross** und **Philip A. Leighton**, *Schneller Austausch zwischen Deuterio-Ammoniak und Hydrazin*. In einem Gemisch von  $\text{ND}_3$  u.  $\text{N}_2\text{H}_4$  findet bei Zimmertemp. ein schneller Austausch der Wasserstoffatome statt. Wenn die Gase unmittelbar nach dem Mischen durch Ausfrieren des Hydrazins wieder getrennt werden, hat sich das Austauschgleichgewicht bereits eingestellt. Auch bei der Ausfrieremp. ( $-70^\circ$ ) ist nach einigen Stdn. ein geringer, vermutlich heterogen verlaufender Austausch zwischen dem festen  $\text{N}_2\text{H}_4$  u. dem gasförmigen  $\text{ND}_3$  nachweisbar. (J. Amer. chem. Soc. 60. 981—82. April 1938. STANFORD Univ., Calif., Dep. of Chem.) REITZ.

**Paul Royen**, *Einfache, polyanionige und heteropolyanionige Ammoniumsalze der Hydride des Phosphors, Schwefels und Germaniums in flüssigem Ammoniak*. (Vgl. C. 1937. II. 743.) Die Verbb. von  $\text{NH}_3$  u. Piperidin mit festem Phosphorwasserstoff, die auf Grund der Befunde über die Natur des „ $\text{P}_{12}\text{H}_6$ “, sowie ihres amorphen Charakters u. wegen des Fehlens einer stöchiometr. Zus. vom Vf. in einer früheren Arbeit als Sorptionsverbb. angesprochen worden waren, werden nun auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen in fl.  $\text{NH}_3$  als polyanionige Verbb. mit Salzcharakter erwiesen. D. h. diese Verbb. dissoziieren in fl.  $\text{NH}_3$  u. leiten den Strom. Bei der Elektrolyse zeigten sich an der Anode jedoch nur Spuren von P, so daß ein Ion  $\text{P}'''$  (u. wohl auch  $\text{PH}''$ ) nur in verschwindend kleiner Konz. auftritt. Den Salzen wird daher eine Formel  $[(\text{NH}_4) \cdot (\text{NH}_3)_x]^{+} [\text{PH}_2' \cdot \text{P}_x]^{-}$  zuerteilt, welche naturgemäß keine stöchiometr. Zus. erwarten läßt. Die Deutung des festen  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  als  $[(\text{PH}_3)_2 \cdot \text{P}_x]$  steht mit dieser Formel durchaus im Einklang. Die  $\text{NH}_4$ -Polyphosphide konnten sowohl aus  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  mit  $\text{NH}_3$ , wie auch aus  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  u.  $\text{P}_4$  dargestellt werden. Der Amminkomplex ist nur locker, da sich der größte Teil des  $\text{NH}_3$  abpumpen läßt. In dem Maße, in dem der Komplex zusammenbricht, geht ein Teil des P in den amorphen Zustand über. Die Farbe der Verb. geht hierbei von Rotbraun nach Schmutziggelb. Durch Messung der Dampfdruckerniedrigung von fl.  $\text{NH}_3$  wurde das mittlere Teilchengewicht des Ammoniumpolyphosphids zwischen 2880 u. 2640 ermittelt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß ein Teil des „Salzes“ in dissoziierter Form vorliegt, die ermittelten Gewichte also als zu klein erscheinen läßt. — Entsprechend wurden aus  $\text{H}_2\text{S}$ , P u.  $\text{NH}_3$ , sowie aus  $\text{GeH}_4$ , P u.  $\text{NH}_3$  „heteropolyanionige Salze“ hergestellt, die als  $(\text{NH}_4)_2^{+} [\text{S} \cdot (\text{P})_x]^{-}$  bzw.  $\text{NH}_4^{+} [\text{GeH}_3' \cdot (\text{P})_x]^{-}$  formuliert werden. — Mono- u. Digerman geben in fl.  $\text{NH}_3$  so starke Leitfähigkeitserhöhung, daß sogar Salze, wie  $\text{NH}_4^{+} (\text{GeH}_3')_2^{-}$  u.  $(\text{NH}_4)_2^{+} (\text{Ge}_2\text{H}_4)''^{-}$ , zu erwarten sind. (Z. anorg. allg. Chem. 235. 324—36. 9/3. 1938. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. anorgan. Chem.) MECKBACH.

\*) Schwerer Wasserstoff vgl. auch S. 4578.



\* **S. T. Bowden**, *Eine abgewandelte Phasenregelgleichung*. In die GIBBSsche Phasenregel werden zwei neue Größen ( $R$ ,  $r$ ) eingeführt, welche die Anwendbarkeit der Gleichung durch genauere Definition der Anzahl der Komponenten erweitern sollen.  $P + F + R = C + 2 - r$ .  $P$  = Anzahl der Phasen,  $F$  = Anzahl der Freiheitsgrade,  $R$  = Anzahl der beteiligten reversiblen chem. Rkk.,  $C$  = Gesamtzahl der beteiligten Komponenten,  $r$  = Anzahl der Phasenpaare gleicher Konz. oder Zusammensetzung. Die Anwendbarkeit der Formel wird an Beispielen erläutert. (Nature [London] **141**. 331. 19/2. 1938. Cardiff, Univ. College.) ERDMANN.

**Guenther von Elbe und Bernard Lewis**, *Die Geschwindigkeit einer Kettenreaktion im stationären Zustand für den Fall des Abbruchs von Ketten an Wänden wechselnder Wirksamkeit*. Bei der Behandlung der Geschwindigkeit einer Kettenrk. mit Kettenabbruch an Wänden mit wechselnder Wirksamkeit werden zwei Fälle in Betracht gezogen: 1. Einleitung von Rk.-Ketten an der Wandung, 2. Einleitung in der Gasphase. Es wird gezeigt, daß zwischen Rk.-Geschwindigkeit u. den Ausmaßen des Gefäßes charakterist. Beziehungen bestehen, sofern die Kettenverzweigung vernachlässigt werden kann. Darauf läßt sich die Behandlung unverzweigter Kettenrkk. begründen, während die der verzweigten Rkk. von Explosionsgrenzen ausgehend erfolgen muß. Der Einfl. des Gefäßdurchmessers auf die Rk.-Geschwindigkeit wird quantitativ für variable Kettenabbruchwirksamkeit beschrieben. Die exakten transcendenten Gleichungen lassen sich mit guter Annäherung durch einfache nichttranscendente ersetzen. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 970—75. 5/6. 1937. U. S. Bureau of Mines, Pittsburgh Experim. Stat. u. CARNEGIE Inst. of Technology.) H. ERBE.

**J. A. Christiansen**, *Über die chemische Reaktion als ein intramolekulares Diffusionsphänomen aufgefaßt*. II. (I. vgl. C. 1937. I. 3759.) In Fortsetzung der früheren Überlegungen wird für die Geschwindigkeitskonstante einer Rk. ein Ausdruck abgeleitet, nach dem die Aktivierungswärme nicht unbedingt der absol. Temp. umgekehrt proportional sein muß, sondern eine Temp.-Abhängigkeit der Form  $1/(a_1 T + a_2 T^2)$  zeigen kann. Die bei vielen Rkk. vorliegende lineare Beziehung zwischen Aktivierungswärme u. „Häufigkeitsexponent“ (= Aktivierungsentropie) kann abgeleitet werden, wenn man die Annahme macht, daß die bewegliche, während des Rk.-Verlaufes verschobene Partikel Dipoleigg. besitzt u. daß ihr Verh. im „mkr.“ Molekularfeld in 1. Näherung ebenso wie das eines atomaren Dipols in einem gewöhnlichen makroskop. Feld behandelt werden kann. (Z. physik. Chem. Abt. B **37**. 374—86. Okt. 1937. Techn. Hochsch. von Dänemark, Chem. Labor. A.) REITZ.

**Ch. S. Bagdassarjan**, *Untersuchung der heterogenen Reaktionen mit atomarem Wasserstoff*. II. *Bildung von Schwefelwasserstoff*. (I. vgl. C. 1936. I. 3964.) Es wird eine Meth. zur quantitativen Unters. von heterogenen Rkk. zwischen atomarem Wasserstoff u. festen Metalloiden angegeben, mit deren Hilfe die Rk. zwischen H u. S verfolgt wird. Es zeigt sich, daß  $1/5$  aller H-Atome, die auf die Schwefeloberfläche auftreffen, mit dieser reagieren u. daß die Rk.-Geschwindigkeit der Vol.-Konz. des atomaren H proportional ist. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**. 389—400. Sept. 1937. Moskau, Inst. f. mineral. Rohstoffe, Krystalchem. Labor.) GERASSIMOFF.

**Ch. S. Bagdassarjan**, *Untersuchung der heterogenen Reaktionen mit atomarem Wasserstoff*. III. *Bildung der Hydride von Selen, Tellur und Antimon*. (II. vgl. vorst. Ref.) Nach der vorher beschriebenen Meth. wurde die heterogene Rk. zwischen dem atomaren H u. Se, Te u. Sb untersucht. In allen Fällen ist die Rk. in bezug auf die Vol.-Konz. des H eine monomolekulare. Es zeigte sich, daß  $1/10$  aller H-Atome beim Auftreffen auf die feste Se- u. Te-Oberfläche u.  $1/90$  beim Auftreffen auf die Sb-Oberfläche mit dieser in Rk. treten. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit der Rekombination auf der Sb-Oberfläche ca. 10-mal größer als die Wahrscheinlichkeit des Rk.-Beginns der Hydridbildung. Eine merkliche Aktivierungsenergie ist bei dieser Rk. nicht vorhanden. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**. 401—11. Sept. 1937.) GERASSIMOFF.

**K. Schtschelkin und A. Ssokolik**, *Detonationen in Gasmischen*. III. *Der Einfluß von Tetraäthylblei auf die Bildung der Detonationswelle*. (II. vgl. C. 1935. II. 1842.) (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**. 479—83. Sept. 1937. — C. 1938. I. 1726.) GERASSIMOFF.

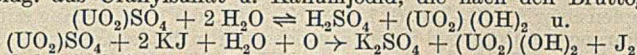
**K. Schtschelkin und A. Ssokolik**, *Detonationen in Gasmischen*. IV. *Der Einfluß der „chemischen Vorbereitung“ auf die Entstehung von Detonationen in Gasmischen*. (III. vgl. vorst. Ref.) In einer bes. Vorr. wird im entzündbaren Gemisch von PAe.

\*) Gleichgewichte u. Mechanismus von Rkk. organ. Verbb. s. S. 4599—4604.



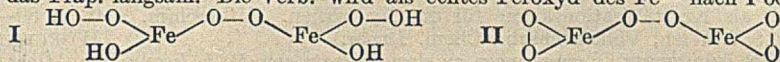
u. Luft durch Regulierung der Bedingungen vor der Entzündung eine kalte Flamme erzeugt, die mit einem Oxydationsprozeß verbunden ist. Diese „chem. Vorbereitung“ bewirkt eine Herabsetzung der Detonationsfähigkeit des Gemisches u. dürfte daher auch für Verbrennungsmotoren von Bedeutung sein. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fitscheskoi Chimii] 10. 484—88. Sept. 1937. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) GERASS.

\* **E. Montignie**, *Photolyse des Systems: Uranyl-sulfat-Kaliumjodid-Wasser*. Die photochem. Jodbdg. aus Uranyl-sulfat u. Kaliumjodid, die nach den Bruttogleichungen:



verläuft, wird durch Luftsaurestoff deutlich beschleunigt, während Alkalichloridzusatz je nach der Konz. einen hemmenden oder beschleunigenden Einfl. ausübt. Es wird angenommen, daß sich bei höheren Chloridkonz. ein Uranyl-Alkalidoppelsalz bildet, wodurch die Jodausbeute herabgesetzt wird. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 564—68. 8/4. 1938. Tourcoing, Rue de Dunkerque 112.) REITZ.

**Heinrich Wieland und Eberhard Stein**, *Über Eisenperoxyd*. XLVIII. Mitt. *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge*. (XLVII. vgl. C. 1937. II. 4175.) Das Peroxyd, das aus alkoh. Lsg. von  $FeCl_3$  mit 30%ig.  $H_2O_2$  bei  $-60^\circ$  u. Fällung mit alkoh. KOH erhalten wird, bleibt 1—2 Tage stabil, wenn es auch während der Darst. nicht über  $-30^\circ$  erwärmt wird. Die Analyse mit KJ ergibt zu niedrige Werte, da katalyt.  $O_2$ -Abspaltung aus hydrolysiertem Peroxyd statthat, je nach Geschwindigkeit der Hydrolyse. Durch therm. Zers. des Peroxyds wurde für 1 Fe 1,5 O abgespalten, so daß, da  $Fe_2O_3$  zurückbleibt, das Verhältnis der Verb. 2 Fe: 6 O ist. Auch bei tiefer Temp. ( $-80^\circ$ ) zers. sich das Präp. langsam. Die Verb. wird als echtes Peroxyd des  $Fe^{III}$  nach I oder II



III  $HO-O-Cu-O-O-Cu-O-OH$  (oder weniger wahrscheinlich  $Cu \begin{array}{c} O \\ \diagdown \quad / \\ O \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array} - O - O - \begin{array}{c} O \\ \diagdown \quad / \\ O \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array} - Cu$ )

gedeutet, u. also als Fe-Sesquiperoxyd bezeichnet. Die Verb. läßt sich ebenso aus  $FeCl_3$  darstellen. Die Oxydationswrkg. des Peroxyds wird durch Einw. auf HCOOH geprüft. Hierbei wird nicht mehr HCOOH dehydriert, als durch eine entsprechende Menge Fe(III)-Salz [nach  $H_2O_2 + 2 Fe^{III} \rightarrow 2 Fe^{II} + 2 H^+ + O_2$ , wobei die entstehenden minimalen Mengen  $Fe^{II}$  die Dehydrierung der HCOOH bewirken]. Die Auffassung, daß die Aktivierung von  $H_2O_2$  durch Fe auf intermediär gebildetem Fe-Peroxyd beruhe, halten Vff. damit für endgültig widerlegt. Die Darst.-Meth. wird von Vff. auch zur Darst. eines *Cu-Peroxyds* benutzt, das beim Fälln mit alkoh. Kali als olivgrüner Nd. auftritt, der beim Waschen mit A. u. Ä. schwarz wird. Dem neuen Cu-Peroxyd wird die Formel III zuerteilt. Die Oxydationswrkg. unterscheidet sich nicht von der des freien  $H_2O_2$ . (Z. anorg. allg. Chem. 236. 361—68. 12/3. 1938. München, Akad. d. Wiss., Chem. Labor.) MECKBACH.

**Robert Fricke und Marianne Kimmerle**, *Über die Reduzierbarkeit von  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  durch Fettdämpfe und Spuren anderer organischer Stoffe*. XXVI. Mitt. von **R. Fricke** und Mitarbeitern *über aktive Stoffe*. (XXV. vgl. C. 1938. I. 3578.) Die von verschied. Autoren beobachtete Zers. von  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  bei der Entwässerung bei Temp. von  $300^\circ$  an, bzw. der hierbei auftretende Ferromagnetismus, wird von Vff. auf Bldg. von  $Fe_3O_4$  zurückgeführt, das durch Beimengung von Spuren organ. Substanzen zum Ausgangsmaterial, die sich auch unter diffizilen Vorsichtsmaßregeln nicht ganz ausschalten lassen, bzw. auf die Red.-Wrkg. von Fettdämpfen aus Hahndichtungen oder Ölpumpen zurückgeführt. So konnte selbst bei vorsichtigem Arbeiten (Fernhalten von Luftstaub, reinste Präpp., aus Quarz redet. W. u. a.) kein Hydroxyd dargestellt werden, das nicht geringe Red.-Werte gegenüber  $MnO_4^-$  hatte, d. h. Beimengungen organ. Substanz aufwies (entsprechend einem C-Geh. von minimal 0,017%<sub>00</sub> pro g Ausgangshydroxyd). Die nach der Entwässerung beobachtete Zunahme der Red.-Wrkg., beruhend auf  $Fe_3O_4$ -Bldg., schwankt nun je nach der Verf.-Weise (Hahnfett, Apiezon, verblasene App., Hochvakuum u. a. m.). Bei vorsichtigstem Arbeiten in verblasener App. bei einem Vakuum von  $10^{-4}$  mm Hg, wobei Rückdiffusion von Hg- u. Öldämpfen verhindert wurde, läßt sich bei einer Red.-Temp. von  $465$ — $470^\circ$  eine Zunahme der Red.-Wrkg. gegenüber dem Ausgangsmaterial vermeiden. Ganz reines,  $Fe_3O_4$ -freies Oxyd läßt sich nur durch Ent-

\*) Photochem. Rkk. organ. Verb. s. S. 4599—4600, 4656, 4665.



wässerung im offenen schrägen Pt-Tiegel über dem Teclubrenner erreichen. Der Luftzutritt im bedeckten elektr. Ofen genügt bei einer Temp. von 480—600° bereits nicht mehr zur völligen Oxydation. (Ber. dtsch. chem. Ges. 71. 474—80. 9/2. 1938. Stuttgart, Techn. Hochsch., Labor. f. anorgan. Chem.) MECKBACH.

\* **P. Krumholz** und **H. Watzek**, *Über die katalytische Wirkung von Gold bei der Reduktion von Silbersalzen*. Die katalyt. Wrkg. von Au bei der Red. von Ag-Salzen durch  $\text{FeSO}_4$  wurde an Hand folgender Verss. nachgewiesen: Zu je 2 cem Au-Salzlsg. bzw. reinem W. wurden 2 Tropfen einer  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (0,1-n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., die 1 Woche lang mit 1% Aktivkohle in Berührung war) gegeben u. dann gleichzeitig in beide Ansätze je 1 cem einer frisch bereiteten 1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -sauen, an  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  0,1-mol., an  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$  0,001-mol. Lsg. eingeblasen u. der Ausfall der Rk. im auffallenden Licht einer 40-Watt-Lampe verfolgt. Bei dem Au-freien Blindvers. beginnt nach 10—20 Sek. eine Ausscheidung von Ag-Krystallen, deren Größe u. Menge innerhalb einiger Min. zunimmt. Eine  $10^{-7}$ -mol. Au-Konz. bewirkt eine Ag-Abscheidung innerhalb von 2—5 Sekunden. Das Ag scheidet sich in diesem Fall in hochdisperser Form ab. Bei geringeren Au-Konz. ist keine merkliche Abhängigkeit des Abscheidungsbeginnes von der Au-Konz. festzustellen, aber eine starke Beeinflussung der Menge u. Größe der Ag-Teilchen. Eine Au-Konz. von  $10^{-11}$ -mol. ist gegenüber einem Blindvers. an der größeren Menge des ausgeschiedenen Ag noch sehr deutlich, eine solche von  $10^{-12}$ -mol. eben noch erkennbar. Die Teilchengröße des Ag steigt mit abnehmender Au-Konzentration. Durch Halogenionen, bes. durch  $\text{J}^-$ , in Mengen, die keine sichtbare Ag-Halogenidabscheidung bewirken, wird die Rk. zwischen  $\text{AgNO}_3$  u.  $\text{FeSO}_4$  gehemmt. Der Mechanismus der Au-Katalyse besteht wahrscheinlich darin, daß die durch das  $\text{FeSO}_4$  gebildeten Au-Teilchen als Krystallisationskeime für das Ag wirken. (Mikrochim. Acta 2. 80—84. 25/10. 1937. Wien, Volkshochsch., Chem. Labor.) WOECKEL.

**I. Je. Adadurov**, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von P. J. Iwanikow „Über den Einfluß von Trägern auf den Katalysator“*. In Erwiderung auf die Bemerkungen von IWANNIKOW (vgl. C. 1938. I. 1532) über den Einfl. des Trägers auf die Wirksamkeit der Katalysatoren wird an Hand einer nochmaligen Besprechung des Vers.-Materials die Richtigkeit der vom VI. aufgestellten Theorie aufrecht erhalten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7. (69.) 1321—27. April 1937. Charkow, Chem.-Technol. Inst.) KLEVER.

**F. Levi**, *Lichtzerstreuung durch Ultraschallwellen bei schieferm Einfall*. Fällt eine ebene Lichtwelle (Wellenlänge  $\lambda$ ) schief auf eine Schallwelle, so findet nach der Theorie für die durch  $\text{tg } \varphi_n = n \lambda / L$  ( $\lambda$  = Schallwellenlänge,  $L$  = Breite des Schallfeldes,  $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ ) gegebenen Einfallswinkel  $\varphi_n$  eine Auslöschung des gestreuten Lichtes statt. Die Verss. bestätigen im Ultraschallbereich von 4000—15000 kHz diese Beziehung; ebenso wird die Unabhängigkeit der Winkel  $\varphi_n$  von  $\lambda$  u. von der Lichtintensität experimentell bestätigt. (Nature [London] 140. 969—70. 4/12. 1937. Zürich, Univ., Physikal. Inst.) FUCHS.

**M. A. Leontowitsch**, *Einige Probleme der Theorie der Schallabsorption in mehratomigen Gasen*. Entspricht im wesentlichen der C. 1938. I. 253 referierten Arbeit. (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. physique [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR Sserija fisitschesskaja] 1936. 633—42.) R. K. MÜLLER.

**B. G. Spakovskij**, *Fortpflanzung von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten*. I. Dispersion in einigen reinen Flüssigkeiten und wässrigen Lösungen. Unter Verwendung des Ultraschallinterferometers wurde die Ultraschallgeschwindigkeit  $v$  (in m/Sek.) folgender Fll. bestimmt: dest. W. (17—23°), bei 19° ist  $v = 1480 \pm 1$  bei 240—270 kHz u.  $1486 \pm 1$  bei 2200—2700 kHz,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (16°)  $v = 889,7 \pm 1,4$  bei 200—300 kHz u.  $888,6 \pm 0,5$  bei 3800—4000 kHz; bei *Athylacetat*, *Amylacetat* u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  wurde keine Dispersion gefunden. Für folgende gesätt. wss. Salzlsgg. ergaben sich die  $v$ -Werte:  $\text{KBr}$  (18°)  $1568,0 \pm 1,5$  bei 2800—3900 kHz,  $1578,3 \pm 1,7$  bei 270—290 kHz,  $\text{KJ}$  (16°)  $1491,3 \pm 2,0$  bei 3860—3910 kHz,  $1501,2 \pm 1,0$  bei 269—275 kHz. Die Fehlerquellen der Meth. werden eingehend diskutiert. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 169—72. 25/1. 1938. Moskau, Acad. of Sciences of the USSR, P. N. LEBEDEV Physical Inst.) FUCHS.

**B. G. Spakovskij**, *Fortpflanzung von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten*. II. Dispersion in Eisessig. (I. vgl. vorst. Ref.) Für die Ultraschallgeschwindigkeit  $v$  (in m/Sek.) von Eisessig (enthält geringe Mengen W.) ergaben sich z. B. folgende Werte: 1262 (18°),

\*) Katalyt. Rkk. organ. Verbb. s. S. 4603—4604, 4611, 4654.



1251 (22°) bei 220—270 kHz u. 1274 (18°), 1264 (22°) bei 2400—3400 kHz.  $v$  ändert sich linear mit der Temperatur. Theoret. Betrachtungen führen zu dem Ergebnis, daß Dispersion in Fl. vorliegt, wenn die Ultraschallfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$  vergleichbar wird mit der Einstelldauer  $\tau$  für den Gleichgewichtszustand; für  $\tau$  wird abgeleitet:  $\tau = (v_\omega - v_0)/\alpha v_\omega v_0$  ( $\alpha$  = Schallabsorptionskoeff. bei  $\omega$  kHz,  $v_0 = v$  für kleine  $\omega$ -Werte). Mit  $\alpha = 0,37$  (vgl. BAZULIN, C. 1937. I. 1882) ergibt sich  $\tau$  zu etwa  $10^{-7}$  Sekunden. Vom mol.-theoret. Standpunkt aus ist eine eindeutige Diskussion von  $\tau$  noch nicht möglich, vielleicht hängt  $\tau$  mit der Einstelldauer des Gleichgewichts zwischen Einfach- u. Doppelmoll. zusammen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 173—75. 25/1. 1938. Moskau, Acad. of Sciences of the USSR, P. N. LEBEDEV Physical Inst.) FUCHS.

Hans Bode und Hans Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner. 2. Aufl. Leipzig u. Wien: Deuticke. 1938. (IX, 130 S.) 8°. M. 4.—  
A. Joannis, Chimie. 4<sup>e</sup> éd. 6<sup>e</sup> tirage. Paris: Ch. Béranger. 1938. (815 S.) 62 fr.

### A<sub>1</sub>. Aufbau der Materie.

W. Scherrer, *Versuch einer relativistischen Fassung des Kausalitätsprinzips*. 2. Mitt. (I. vgl. C. 1937. I. 4193.) (Helv. physica Acta 10. 387—99. 19/10. 1937. Bern.) KLEVER.

F. W. Doermann, *Nichtidealer Lloydscher Spiegel bei Interferenz unter großen Winkeln*. In Fortsetzung einer Arbeit von HALPERN u. dem Vf. (C. 1938. I. 2124) wird hier der Einfl. einer nichtidealen Reflexion auf die Interferenz von Multipolstrahlung unter großen Winkeln untersucht. Während sich dadurch qualitativ an den früheren Ergebnissen nichts ändert, besteht quantitative Übereinstimmung nur dann, wenn die Strahlen unter Winkeln von über 90° divergieren. (Physic. Rev. [2] 53. 420—25. 1/3. 1938. New York, N. Y., Univ., Dept. of Physics.) HENNEBERG.

Gleb Wataghin, *Über die Neutrinotheorie*. Aus Ansätzen von Kernkräften wird eine Theorie der Neutrinos entwickelt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 206. 425—27. 7/12. 1938.) JULFS.

L. Landau, *Über die statistische Theorie der Kerne*. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 819—24. Juli 1937. — C. 1938. I. 1297.) KLEVER.

M. G. Wesselow, *Die Anwendung der Thomas-Fermimethode zur Berechnung der Elektronenenergie von zweiatomigen Molekülen*. I. Die statistische Methode. Die theoret. Unters. ergab die Anwendbarkeit der statist. Meth. von THOMAS-FERMI zur Ermittlung der angenäherten Elektronenenergie von Atomen u. Molekülen. An einigen Beispielen wird die Berechnung des Diamagnetismus (He-Atom) u. des Atomfaktors (Na) durchgeführt. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 829—41. Juli 1937. Leningrad, Staatl. Opt. Inst.) KLEVER.

W. S. Anasstasewitsch, *Der Einfluß der gegenseitigen Anziehung der Moleküle auf ihren Wirkungsquerschnitt bei relativ geringen Geschwindigkeiten*. Aus den abgeleiteten Beziehungen ergibt sich, daß für geringe Geschwindigkeiten der Wrkg.-Querschnitt der Teilchen nicht durch die Formel von SUTHERLAND dargestellt werden kann, u. daß der Querschnitt einen endlichen Wert behalten kann, selbst wenn die relative Geschwindigkeit der zusammenstoßenden Teilchen Null wird. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 851—55. Juli 1937.) KLEVER.

W. Mamasschlisow und R. Schaduri (Shaduri), *Über die Existenz von  $\alpha$ -Teilchen im Kern*. Es wird die Annahme gemacht, daß als Strukturelement des Kernes auch  $\alpha$ -Teilchen auftreten können, wodurch sich auch die Tatsache erklären läßt, daß bei den meisten Kernen mit ungerader Atomnummer nur 1 oder 2 Isotope existieren. Es werden auf Grund dieser Annahme die Massendefekturven in Abhängigkeit von der Zahl der  $\alpha$ -Teilchen im Kern bei gegebener Zahl überschüssiger Neutronen abgeleitet. Aus der Betrachtung dieser Kurven ergibt sich, daß die M. von  ${}^9\text{Be}$  den Wert 9,007 gegenüber dem bisher angenommenen 9,0155 besitzen müßte. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 825—28. Juli 1937. Tbilissi, Univ., Physikal. Inst.) KLEVER.

F. N. Penning und J. H. A. Moubis, *Eine Neutronenröhre ohne Pumpvorrichtung*. Zur Erzeugung von Neutronen wird eine Entladungsröhre angegeben, die ohne Pumpen



zwischen der Ionenquelle u. dem Teil des Rohres, in dem die Beschleunigung der Ionen stattfindet, arbeitet. Die Neutronen entstehen durch Bombardement einer (Zr-D)-Platte mit  $D_2$ -Ionen. Mit Hilfe eines Magnetfeldes kann sogar bei einem Druck von  $10^{-3}$  mm die Entladung bei einigen kV aufrecht erhalten werden. — Um die Intensität zu erhöhen, wird ein Rohr mit wassergekühlten Elektroden angegeben. (Physica 4. 1190—99. Dez. 1937.)

JUILFS.

**Louis Goldstein**, *Über die Theorie der Protonen- und Neutronenschauer*. Das Gasmodell des Kerns wird ähnlich wie zur Erklärung der Emission eines einzelnen Teilchens zur Erklärung der Emission von Protonen- wie Neutronenschauer herangezogen u. theoret. diskutiert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 488—90. 14/2. 1938.)

JUILFS.

**Georg Rumer**, *Proton-Neutronumwandlung unter Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlung*. Vf. berechnet auf Grund der FERMISCHEN Theorie des  $\beta$ -Zerfalls die Wahrscheinlichkeit, daß bei Absorption eines Lichtquants, ein Proton (bzw. Neutron) in ein Neutron (bzw. Proton) unter gleichzeitiger Emission eines Positrons (bzw. Elektrons) u. eines Neutrinos umgewandelt wird. Anschließend wird der Ausdruck für den Wrkg.-Querschnitt aufgestellt. Wird an Stelle des FERMISCHEN Ausdrucks der UHLENBECK-KONOPINSKISCHE Ausdruck gewählt, so wird an den Berechnungen kaum etwas geändert. (Physik. Z. Sowjetunion 11. 48—54. 1937. Moskau, Physikal. Inst. der Akademie der Wissenschaften.)

G. SCHMIDT.

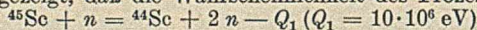
**Ernst Philipp**, *Über die Winkelabhängigkeit bei der Streuung von Neutronen an Protonen*. Für die Winkelabhängigkeit bei der Streuung von Neutronen an Protonen werden Bedingungsgleichungen aufgestellt, die aber zur Best. der Potentiale auf Grund der derzeit vorliegenden Experimente nicht ausreichen. Das mag vor allem auch an der Unsicherheit der Messungen wegen der Inhomogenität des Neutronenstrahles in bezug auf die Energie liegen, da das theoret. Ergebnis entschieden von der Energie abhängt. Zur Ableitung der Gleichungen u. zur Diskussion des Wechsel-Wrkg.-Potentials zwischen Neutronen u. Protonen wird neben der Theorie der elast. Streuung die Hypothese des einfachen Potentialloches verwendet. (Z. Physik 107. 683—708. 25/11. 1937.)

JUILFS.

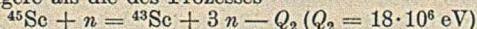
**C. Reinsberg**, *Zur Winkelverteilung von Kerntrümmern*. Die Winkelverteilung der Kerntrümmer bei Kernumwandlungsprozessen wird aus dem Drehimpulserhaltungssatz u. den Auswahlregeln für Kernumwandlungen abgeleitet. Die Ergebnisse werden mit dem experimentellen Befund bei den Prozessen  ${}^2\text{H} (d; p)$   ${}^3\text{H} (p; \alpha)$   ${}^3\text{He} (d; n)$   ${}^3\text{He} (d; p)$   ${}^6\text{Li} (d; p)$   ${}^7\text{Li} (p; \alpha)$   ${}^3\text{He} (p; \alpha)$   ${}^7\text{Li} (p; \alpha)$   ${}^4\text{He} (p; \alpha)$   ${}^8\text{Be} (p; \alpha)$  verglichen. (Z. Physik 108. 189—94. 26/1. 1938.)

MATTHES.

**W. E. Burcham, M. Goldhaber und R. D. Hill**, *Über die in Scandium durch schnelle Neutronen erzeugte Radioaktivität*. Entgegen der Annahme von POOL, CORK u. THORNTON (C. 1937. II. 4156), nach der durch Neutronenbeschöpfung aus  ${}^{45}\text{Sc}$  sowohl  ${}^{44}\text{Sc}$  wie auch  ${}^{43}\text{Sc}$  entstehen soll, wird von Vf. auf Grund von Vgl.-Messungen die Annahme zweier isomerer  ${}^{44}\text{Sc}$  mit den Halbwertszeiten von 52 Stdn. bzw. 4 Stdn. vertreten. Es wird gezeigt, daß die Wahrscheinlichkeit des Prozesses



eine wesentlich geringere als die des Prozesses



ist. (Nature [London] 141. 510. 19/3. 1938.)

JUILFS.

**G. Hevesy und Hilde Levi**, *Künstliche Aktivität von Hafnium und einigen anderen Elementen*. Durch Neutronenbestrahlung des  ${}_{72}^{180}\text{Hf}$  entsteht ein radioakt. Kern mit einer Halbwertszeit von  $55 \pm 7$  Tagen, der als  ${}_{72}^{181}\text{Hf}$  angesprochen wird. Die Intensität der nach der Gleichung  ${}_{72}^{181}\text{Hf} = {}_{73}^{181}\text{Ta} + \beta$  ausgestrahlten  $\beta$ -Strahlen wird durch eine Al-Folie von 16 mg/qcm auf die Hälfte reduziert. — Nach einem Bericht über frühere Messungen zur Erlangung eines Kaliumpräp. wird die Halbwertszeit des  ${}_{21}^{46}\text{Sc}$  zu  $90 \pm 5$  Tagen gefunden. Hier beträgt die Halbwertsdicke der  $\beta$ -Strahlen für Al 13 mg/qcm. — Durch Diskrepanzen in der Halbwertszeitbest. des mit Neutronen bestrahlten  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  wird nahegelegt, den immer vorhandenen geringen Spuren  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  eine große Aktivität zuzusprechen. Es gelingt durch Aktivitätsmessungen den Geh. des  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  in  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  festzustellen. (Kong. dansk. Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 15. Nr. 11. 15 Seiten. 1938.)

JUILFS.

**W. R. Kanne**, *Über die Herstellung von Poloniumquellen*. Es wird gefunden, daß nach der Meth. von ERBACHER (vgl. C. 1933. I. 2655 u. früher) aus  $\text{HCl}$ -Lsg. auf Edelmetallen niedergeschlagene Po-Präp. bei Verwendung von Pd stärker u. in bezug auf die Reichweite der Teilchen gleichmäßiger sind als auf Pt niedergeschlagene. Wenn reine



Po-Präpp. hergestellt werden sollen, muß das Po vorher durch mehrfache Abscheidung des Po auf Ag von Ra E getrennt u. erst dann auf Pd niedergeschlagen werden. Die Reinigung des Pd-Bleches erfolgt durch einfaches Erhitzen in einer Flamme. Zur Herst. der Präpp. wird das Pd-Blech in der radioakt. Lsg., durch die Wasserstoff hindurchperlt, mit einer Geschwindigkeit von 100—200 Umdrehungen/Min. gedreht. Es ließen sich leicht Quellen von 3—17 Millicurie/qcm — auf Pt erhielt ERBACHER 10 mC/qcm — herstellen. Die Reichweiten der von diesen Quellen ausgesandten Teilchen schwanken je nach Präp.-Stärke zwischen 1—2 mm u. 3,5 cm. (Physic. Rev. [2] 52. 380. 15/8. 1937. Maryland, Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) THILO.

**Wolfgang Gentner**, *Die Absorption, Streuung und Sekundärstrahlung harter  $\gamma$ -Strahlen*. Für Röntgenstrahlung u. weiche  $\gamma$ -Strahlung macht der Photoeffekt den wesentlichsten Anteil der Absorption aus. Er verliert mit zunehmender Quantenenergie an Bedeutung, wodurch die große Durchdringungsfähigkeit u. die geringe Materialabhängigkeit beim Durchgang durch Materie der harten  $\gamma$ -Strahlen erklärbar wird, da für diese die Absorption in der Hauptsache durch Zerstreung hervorgerufen wird. Nach ausführlicher Diskussion der weiteren Absorptionsmöglichkeiten wird eingehend von der Absorption durch Paarbildung. (Materialisationseffekt) gesprochen. Die durch Vereinigung des gebildeten Positrons mit einem negativen Ladungsträger entstehende „Vernichtungsstrahlung“ wird entweder dadurch hervorgerufen, daß das Positron sich am Ende seiner Reichweite mit einem negativen Elektron unter Ausstrahlung der Massenergie vereinigt u. die beiden hierbei entstehenden Quanten in entgegengesetzten Richtungen auseinanderfliegen, oder aber (mit wesentlich geringerer Wahrscheinlichkeit) dadurch, daß unter Ausstrahlung eines einzigen Quants von 1,02 eMV (= 2  $m_0c^2$ ) das Positron sich mit einem festgebundenen Hüllenelektron vereinigt, wobei der Kern den Impuls aufnimmt. Der Fall, daß ein Positron noch einen erheblichen Betrag von kinet. Energie bei der Vereinigung besitzt, kommt ebenfalls selten vor; hierbei werden zwei Quanten ausgesandt, deren Energiesumme sich aus der M. zweier Elektronen u. der kinet. Energie des Positrons zusammensetzt. — Die theoret. Erwartungen der einzelnen Absorptionsprozesse werden diskutiert u. mit der experimentell gefundenen Abhängigkeit des Absorptionskoeff. von der Ordnungszahl u. der Absorption von der Wellenlänge der  $\gamma$ -Strahlen verglichen. Die Messungen über die Streu- u. Sekundärstrahlung harter  $\gamma$ -Strahlen bestätigen die eingangs gebrachten Vorstellungen. Auf den Kernphotoeffekt wird zum Schluß hingewiesen. (Physik. Z. 38. 836—53. 1/11. 1937.) JULFS.

**G. J. Sizoo** und **H. Willemsen**, *Die Absorption der Ra- $\gamma$ -Strahlen*. Für die verschied. Wellenlängen der  $\gamma$ -Strahlung des Ra berechneten Vff. den totalen Absorptionskoeff.  $\mu = (\sigma + \tau + \kappa)$  [ $\sigma$  = Streukoeff. (KLEIN-NISHINA-Formel),  $\tau$  = Photoabsorptionskoeff. (HULME u. Mitarbeiter),  $\kappa$  = Materialisationskoeff. (BETHE u. HEITLER)]. Aus diesen Zahlen für die einzelnen Wellenlängen können auf Grund der Intensitätsverteilung im Präp. nach ELLIS u. ASTON die Absorptionskurven für Al, Fe, Cu, Sn u. Pb bestimmt werden. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen von KOHLRAUSCH überein, der nur 2 Strahlenkomponenten annahm. (Physica 5. 100—04. Febr. 1938.) JULFS.

**G. J. Sizoo** und **H. Willemsen**, *Empfindlichkeit eines  $\gamma$ -Strahlendäblers*. Es wird eine Vers.-Anordnung zur Best. der Empfindlichkeit des GEIGER-MÜLLERSchen Zählrohres für die einzelnen Wellenlängen von  $\gamma$ -Strahlen u. die Meßergebnisse mitgeteilt. Danach kann bei Kenntnis der Absorptionskoeff.  $\mu = \sigma + \tau + \kappa$  u. der Zählroherempfindlichkeit der einzelnen Strahlenkomponenten die Empfindlichkeit für eine inhomogene Strahlenquelle angegeben werden. Die zwischen Wellenlänge u. Zählroherempfindlichkeit gefundene Abhängigkeit weicht von der von v. DROSTE (C. 1936. I. 1116. 1937. II. 181) auf Grund theoret. Überlegungen angegebenen Beziehung ab. (Physica. 5. 105—10. Febr. 1938.) JULFS.

**R. Pyrkosch**, *Über neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der kosmischen Ultrastrahlung*. Zusammenfassender Bericht über Ergebnisse von DOAN u. a. mit CARNEGIE-Höhenstrahlenmessern. (Z. physik. chem. Unterr. 51. 76—78. März/April 1938.) KOLH.

**H. Euler**, *Theoretische Gesichtspunkte zur Untersuchung der Ultrastrahlung*. Nach einer Zusammenstellung der für das Folgende wichtigsten theoret. bekannten Prozesse werden die experimentellen Ergebnisse über die Messung an Höhenstrahlenteilchen in Nebelkammern von BLACKETT u. WILSON sowie NEDDERMEYER u. ANDERSON daraufhin geprüft, wieweit sie mit den zur Zeit gültigen Strahlungstheorien vereinbar sind. Es werden die theoret. Elementarprozesse der Bremsstrahlung, der Paarbildung usw. u. ihr Zusammenwirken eingehend besprochen u. die dann gewonnenen Vor-



stellungen auf Nebelkammeraufnahmen, Zählrohr- u. Ionisationsmessungen, auf Stratosphärenmessungen u. eine Besprechung der HOFFMANNschen Stöße angewandt. (Z. techn. Physik 18. 517—25; Physik. Z. 38. 943—51. 1/12. 1937.) KOLHÖRSTER.

**E. J. Williams** und **E. Pickup**, *Schwere Elektronen in der Höhenstrahlung*. Vff. beschreiben vier Nebelkammerspuren bei magnet. Feldern von  $1000 \times 2200$  Gauß. Die M. dieser Teilchen ergibt sich zu etwa 200-facher Elektronenmasse. (Nature [London] 141. 684. 16/4. 1938.) KOLHÖRSTER.

**A. B. Werigo**, *Die Ergebnisse der Untersuchungen der kosmischen Strahlen beim Aufstieg des Stratostaten „USSR-I bis“ am 26. Juni 1935*. Die Unters. der kosm. Strahlen mit verschied. Elektrometerarten während des Stratosphärenfluges bis zu einer Höhe von 16 km ergab einen kontinuierlichen Anstieg der Intensität der Höhenstrahlen mit zunehmender Höhe. Bei 16 km Höhe wurde eine Intensität der Höhenstrahlen von im Mittel  $349 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$  festgestellt. Der Wert des Massenabsorptionskoeff. für Luft ergab sich zu  $4,04 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^{-2}$ , für Pb  $3,90 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^{-2}$  (unsicher). Weiter konnte in der Zus. der Strahlung in einer Höhe von 16 km kein prinzipieller Unterschied gegenüber geringen Höhen beobachtet werden. (Natur [russ.: Priroda] 26. Nr. 8. 16—29. Aug. 1937.) KLEVER.

**L. Sibaiya**, *Eine mögliche Erklärung der Verschiebung von Spektrallinien in Nebeln*. Die spektroskop. Unters. der extragalakt. Nebel hat gezeigt, daß die Absorptionslinien, bes. die H- u. K-Linien, in den meisten Fällen nach Rot verschoben sind. Zur Erklärung dieser Verschiebung führt Vf. die von FÜCHTBAUER u. seinen Mitarbeitern gefundenen Verschiebungen der Alkalispektren durch Fremdgase (He, Ne, Ar, Kr, X, H<sub>2</sub>) u. ihre Deutung durch die FERMISCHE Theorie an. Es würde z. B. NGC 221, das eine Violettverschiebung zeigt, eines der leichteren Gase (He, Ne oder H<sub>2</sub>) bei einem Druck von etwa 80 at enthalten. M 101 in Ursa Major, NGC 385, NGC 4884 zeigen Rotverschiebung, wahrscheinlich verursacht durch die Ggw. von Ar bei Drucken von 10—400 at. (Current Sci. 6. 152—53. Okt. 1937. Bangalore, Univ. of Mysore, Central College.) GÖSSLER.

**Takeo Hatanaka**, *Über die Coronalinien*. Bei der Sonnenfinsternis 1936 haben TANAKA, KOANA u. KONDO Coronalinien (4244,16; 4288,4; 4359,43 u. 4725,4 Å) beobachtet, die ziemlich genau mit Emissionslinien in verschied. Nebeln, Novis u. hellen Sternen übereinstimmen. Es handelt sich bei diesen Linien um verbotene Linien von Fe II u. Ne IV, die von MERRIL in  $\eta$ -Carinae gefunden sind. Vff. nehmen deshalb an, daß in der Sonnencorona Fe II u. Ne IV vorkommen. (Proc. physic.-math. Soc. Japan [3] 19. 1023—25. Nov. 1937. Tokyo, Imperial Univ. [Orig.: engl.] GÖSSLER.

\* **Takahiko Yamanouchi**, *Die Berechnung von spektroskopischen Termen*. Die Berechnung der Terme eines Ions ist möglich, wenn die Energiewerte in Parametern ausgedrückt werden, die ihren Ursprung in elektrostat. oder Spin-Bahn-Wechselwirkungen haben u. aus benachbarten isoelektron. Ionen abgeleitet werden können. An einem Beispiel wird dies näher erläutert. Aus den Daten der  $3p^4$ -Konfiguration von Ca V bis Fe XI werden die entsprechenden Parameter für Sc VI durch Interpolation bestimmt. Die so gewonnenen u. gemessenen Werte zeigen recht gute Übereinstimmung. (Proc. physic.-math. Soc. Japan [3] 19. 1025—26. Nov. 1937. [Orig.: engl.] GÖSSLER.

**H. Hellmann** und **M. Mamotenko**, *Die Bestimmung von Elektronenaffinitäten und Valenzzuständen mit Hilfe neuer Interpolationsformeln in der Theorie komplexer Spektren*. Die SLATERSche Theorie komplexer Atomspektren liefert die Aufspaltung eines Atomterms durch die Wechselwrkg. der Elektronen als lineare Funktion bestimmter Wechselwrkg.-Integrale. Sie stellt eine Störungsrechnung erster Näherung dar u. kann die Term-aufspaltung u. den Valenzzustand nur in ziemlich grober Näherung angeben. Vff. versuchen eine nächste Näherung für die Wechselwrkg. mehrerer Elektronen eines Atoms zu gewinnen. Die Rechnung führt zu einer genaueren Best. des Valenzzustandes u. zu einer Best. der Elektronenaffinität der Atome. Daneben werden einfache Extrapolationsformeln für die Terme eines Atoms u. seiner positiven Ionen sowie isoelektron. Systeme verschied. Atome angegeben. Das Interpolationsverf. wurde zur Best. der Elektronenaffinitäten von F, O, N u. C sowie zur Neubest. der Energie ihrer Valenzzustände angewandt. Die Energiewerte des Valenzzustandes sind: C 8,25 eV, N<sup>+</sup> 11,85 eV, O<sup>++</sup> 15,29 eV. (Acta physicochim. URSS 7. 127—47. 1937. Moskau, KARPOW-Inst. f. phys. Chem.) GÖSSLER.

\*) Spektrum organ. Verb. s. S. 4600, 4604—4608, 4655, 4656, 4659, 4672, 4673.



**E. Taylor Jones**, *Über die Eigenschaften einiger Schwingungsdubletts.* (Philos. Mag. J. Sci. [7] 24. 458—66. Sept. 1937. Glasgow, Univ., Natural Phil. Dep.) GÖSSLER.

**H. M. Cundy**, *Die Rotationsenergieniveaus eines zweiatomigen Moleküls in einem tetraedrischen Feld.* Nach den allg. Prinzipien der Gruppentheorie wird gezeigt, wie die SCHRÖDINGERSche Gleichung für ein 2-atomiges Mol. gelöst werden kann, wenn sich die potentielle Energie mit den angularen Koordinaten derart ändert, daß sie die Symmetrie des regulären Tetraeders besitzt. Für die Wellenfunktionen werden unendliche Reihen gegeben, u. die Energieniveaus werden für eine bes. einfache Energiefunktion des gegebenen Typs berechnet. Zur Ermittlung dieser Energieniveaus werden 3 Methoden mitgeteilt, von denen 2 asymptot. Approximationen darstellen, während die 3. den Gebrauch einer bes. Rechenmaschine (MALLOCK) erfordert. Die Ergebnisse der 3 Methoden stimmen gut überein, u. es ist möglich, die Energieniveaus über weite Bereiche als Funktion der potentiellen Energie darzustellen. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 164. 420—35. 4/2. 1938. Cambridge, Trinity College.) H. ERBE.

**F. F. Rieke**, *Übertragung der Rotationsenergie bei Molekülzusammenstößen. II. Energieaustausch bei Zusammenstößen zwischen unangeregten HgH- und N<sub>2</sub>-Molekülen.* (I. vgl. C. 1936. II. 3258.) Vf. hat gefunden, daß die Intensitätsverteilung der durch Fluoreszenz in einem Gemisch von Hg + H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> angeregten HgH-Bande bei 4017 Å beeinflusst wird durch die Intensität der prim. Hg-Strahlung 2537 Å, welche die Fluoreszenz anregt. Diese Beobachtungen können gedeutet werden durch sehr langsamen Austausch der Schwingungsenergie bei Zusammenstößen zwischen N<sub>2</sub> u. HgH-Moll. in ihren n. Elektronenzuständen. Zwei andere Erklärungsmöglichkeiten der Beobachtungen — Selbstumkehr u. Rkk. mit Hg-Atomen hoher Energie durch stufenweise Anregung — wurden durch entsprechende experimentelle Unters. ausgeschlossen. (J. chem. Physics 5. 831—38. Okt. 1937. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) GÖSSLER.

**N. R. Tawde und D. D. Desai**, *Die Rolle des Argons bei der Emission der Swan-Banden.* Vff. führen systemat. Unters. über den Einfl. von Argon auf die Intensitätsverteilung in den SWAN-Banden durch. Das Bandensyst. wurde in einem Entladungsröhr mit Kohle- u. Al-Elektroden angeregt. Das Entladungsröhr besaß einen seitlichen Ansatz mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. KOH gefüllt. Es wurden Aufnahmen bei 5 verschied. Ar-Drucken gemacht (10, 15, 20, 25 u. 30 mm). Die Intensitätsmessungen wurden nach den bekannten Methoden der photograph. Photometrie durchgeführt. Die Intensitätsverteilung in dem SWAN-Syst. ist in Übereinstimmung mit den Voraussagen des FRANK-CONDON-Prinzips. Für das Erscheinen der (O—O)-Bande, der stärksten des Syst., ist ein Argondruck von 2—3 mm nötig. (Sci. and Cult. 3. 337. Dez. 1937. Bombay, Royal Inst. of Science, Phys. Labor.) GÖSSLER.

**V. Kondratjew und M. Ziskin**, *Das Spektrum der Wasserstoff-Flamme.* Die bisherigen Kenntnisse des Spektr. der Wasserstoff-Flamme sind rein qualitativ. Vff. versuchen deshalb, quantitative Aussagen zu machen über das Flammenspektr. von elektrolyt. gewonnenem Wasserstoff u. der OH-Banden. Die Intensitätsverteilung der OH-Banden ist von der in gewöhnlichen Flammen wegen der relativ niedrigen Temp. verschieden. Die relativen Intensitäten der Banden 3064 (0' 0''), 2811 (1' 0'') u. 2875 (2' 1'') entsprechen ziemlich genau den betreffenden Übergangswahrscheinlichkeiten. Es wird gezeigt, daß die Anregung der Niveaus  $\nu' = 0, 1, 2$  des OH-Mol. in einem einzigen Elementarakt erfolgt. Die Rk.-Wärme  $H + H_2 + O_2 = H_2O + OH$  stellt die Energiequelle für diese Anregung dar. Die Messungen der absol. Intensität des OH-Spektr. haben gezeigt, daß das OH chem. Ursprungs ist u. daß im Gebiet der gespaltenen Flamme auf 10<sup>6</sup> H<sub>2</sub>O-Moll. ein angeregtes OH-Mol. gebildet wird. (Acta physicochim. URSS 7. 65—74. 1937. Leningrad, Physikal.-chem. Inst., Labor. f. Elementarprozesse.) GÖSSLER.

**Hiroshi Yoshinaga**, *Schwingungsanalyse der ultravioletten Banden von Lithium-, Natrium- und Kaliummolekülen.* (Vgl. C. 1938. I. 3585.) Vf. untersucht mit einem HILGER E 1-Spektrographen die Absorptionsbanden von Li-, Na- u. K-Moll. im Gebiet von 3670—2720 Å. Das Absorptionsröhr bestand aus Fe, als Lichtquelle diente ein Wasserstoffentladungsröhr. Mehr als 100 neue Bandenköpfe wurden gefunden. Die Schwingungsanalyse liefert für das Na<sub>2</sub>-Mol. 6 neue Bandensysteme im Gebiet von 2840—3200 Å. Die Mol.-Konstanten dieser Systeme zusammen mit den bereits bekannten Bandensystemen des Na<sub>2</sub> bei 2750—2550 Å u. den 5 Bandensystemen des K<sub>2</sub>-Mol. von 3600—4040 Å werden berechnet. Die Dissoziationsprodd. u. die Dissoziationsenergie der Bandensysteme von Li<sub>2</sub>-, Na<sub>2</sub>- u. K<sub>2</sub>-Moll. werden bestimmt. Die



Intensitätsverteilung u. die Mol.-Konstanten der entsprechenden Systeme der 3 Moll. sind einander sehr ähnlich. Die Dissoziationsenergie  $D$ , berechnet nach der BIRGER-SPONER-Meth., ist größer als der wahre Wert  $D$ . Folgende Relation gilt:  $v_{00} + D' - D_0'' >$  Anregungsenergie der Dissoziationsprodd.  $> v_{00} + D' - D''$ . Alle oberen Zustände dieser Bandensysteme sind einfach. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 19. 1073—83. Dez. 1937. Osaka, Imp. Univ., Departm. Phys.[Orig.: engl.] GÖSSLER.

**Heinz Eduard Kundt**, *Über die Eigendruckverbreiterung der Interkombinationslinien des Cadmiums und des Zinks*. Vf. untersucht die Eigendruckverbreiterung der Interkombinationslinien des Cd ( $\lambda$  3261 Å) u. Zn ( $\lambda$  3076 Å) mit einem Quarzspektrographen großer Dispersion ( $1\frac{1}{2}$  Prismen in Autokollimation, Dispersion 1,8 Å/mm bei 3076 Å). Als Lichtquelle diente eine Kohlebogenlampe, die in dem untersuchten Gebiet ein gleichmäßiges Kontinuum liefert. Das Absorptionsgefäß aus Quarz besaß eine Schichtdicke von 0,1 bzw. 0,11 mm u. wurde in einem Platinbandofen auf rund 1000° erhitzt. Es wurde die Halbwertsbreite, Unsymmetrie u. eine eventuelle Verschiebung gemessen. Cd zeigte eine geringe Unsymmetrie nach Violet. Eine Verschiebung des Maximums der Linien konnte nicht festgestellt werden. (S.-B. Abh. naturforsch. Ges. Rostock [3] 6. 39—44. 1936. Rostock, Univ., Phys. Inst.) GÖSSLER.

**B. Grundström und P. Valberg**, *Das Bandenspektrum des Thalliumhydrids*. I. Vff. untersuchen mit einem Plangitter (Dispersion 5 Å/mm) u. einem 6,5-m-Konkavgitter (Dispersion 1,9 Å/mm) in 1. Ordnung das Bandenspektr. von TIH im Gebiet von 4000—7500 Å. Die TIH-Banden wurden in Emission bei Benutzung eines KINGschen Widerstandsofens beobachtet. Das Metall wurde in Wasserstoff bei 500 mm Druck bis etwa 1500° erhitzt. Außerdem wurden Aufnahmen im Lichtbogen aus TI- u. Cu-Elektroden in Wasserstoff von 4 at gemacht (1500 V, 1,5 Amp.). Das Spektr. von TIH wurde in zwei Wellenlängengebieten beobachtet. Das eine Gebiet erstreckt sich von der langwelligen Seite der grünen TI-Linie 5350 Å bis ins Ultrarot, das andere von der kurzwelligen Seite bis etwa 4000 Å. Von dem langwelligen Spektr. sind 16 einzelne Banden gefunden zwischen 5680 u. 7450 Å, die aus einfachen R- u. P-Zweigen bestehen. Von diesen Banden sind 14 analysiert. Diese Banden werden auf 4 Bandensysteme verteilt. Sie besitzen einen gemeinsamen unteren Zustand A, der 5 Kernschwingungsniveaus 0, 1, 2, 3, 4 enthält. Die in der vorläufigen Mitteilung (C. 1938. I. 1538) angegebene Dublettstruktur der Bande  $\nu = 17519,9 \text{ cm}^{-1}$  trifft nicht zu. Es handelt sich dabei um eine Überlagerung der Banden  $\nu = 17408,5$  u. 17319,2. Sämtliche Banden von TIH sind typ. Prädissoziationsbanden. Die beobachtete Verbreiterung der Bandenlinien in TIH ist von einer Prädissoziation in den oberen Zuständen B, C, D u. E abhängig. Die Rotationszustände sind im Niveau B u. in den Niveaus C, D u. E verschied. prädissoziiert. In B gibt es nur Zustände, die immer diffusor werden, in C, D u. E dagegen treten bei den ersten Rotationszahlen in  $\nu = 1$  wieder scharfe Zustände auf. Vff. glauben, daß bei TIH zwei verschied. Prädissoziationsfälle vorliegen: im B-Term Zerfall durch Rotation u. in den C-, D- u. E-Termen Zerfall durch Überschneidung der zugehörigen Potentialkurven. Die Konstanten für den A-Term sind:  $\omega_e = 1390,7$ ,  $x_e \omega_e = 22,7$ ,  $B_e = 4,806$ ,  $\alpha = 0,154$ ,  $\gamma = 0,0044$ ,  $r_e = 1,866$  (Z. Physik 108. 326—37. 1938. Stockholm, Univ., Phys. Inst.) GÖSSLER.

**L. Sibaiya**, *Die Hyperfeinstruktur von Germanium*. Unter Benutzung einer Hohlkathodenentladung unters. Vf. die Hyperfeinstruktur der folgenden Bogenlinien von Ge:  $\lambda$  3039,07, 2754,59, 2709,63, 2691,35, 2651,57, 2651,19, 2592,54 Å. Diese Linien sind alle einzeln. Die von ASTON angegebene relative Häufigkeit der geraden Isotope  $^{70}\text{Ge}$  21,2,  $^{72}\text{Ge}$  27,3,  $^{74}\text{Ge}$  37,1 u.  $^{76}\text{Ge}$  6,5 ist richtig. Keiner der hier untersuchten Zustände zeigt eine Isotopieverschiebung. Die Abwesenheit der Hyperfeinstrukturkomponenten des ungeraden Isotopes  $^{73}\text{Ge}$  führt zu dem Schluß, daß das magnet. Kernmoment sehr klein sein muß. Die Möglichkeit, bei langen Expositionszeiten doch eine schwache Hyperfeinstrukturkomponente von  $^{73}\text{Ge}$  zu finden, ist sehr gering. (Current Sci. 6. 152. Okt. 1937. Bangalore, Univ. Mysore, Central College.) GÖSSLER.

**Masazō Kiuti, Hiroshi Hasunuma und Tomoyosi Kawada**, *Die Isotopieverschiebung von Wolframlinien*. GRACE u. MORE (C. 1934 I. 3027) haben eine Isotopieverschiebung an W-Linien im sichtbaren Gebiet festgestellt. Sie fanden, daß die W-Linien, die auf dem  $^5\text{D}$ -Term endigen, aus 3 Komponenten bestehen. Diese werden den 3 geraden W-Isotopen 182 (22,6%), 184 (30,2%) u. 186 (29,9%) zugeschrieben. In Ergänzung zu diesen Messungen haben Vff. einige weitere W-Linien mit einem PEROT-FABRY-Interferometer (mit versilberten Quarzplatten) in Verb. mit einem  $1\frac{1}{2}$  Prismen-Autokollimationsspektrographen u. einer Quarzplumplatte untersucht.



Als Lichtquelle diente ein wassergekühltes SCHÜLER-Rohr, das im Innern mit W-Blech belegt war u. mit Ar gefüllt wurde. Vff. bestätigen die Messungen von GRACE u. MORE u. können darüber hinaus Hyperfeinstrukturen einiger Kombinationen des  $^7\text{S}_3$ -Terms u. von einigen unklassifizierten Linien bestimmen. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 19. 1019—22. Nov. 1937. Tokyo, Univ., Departm. Phys. Imperial. [Orig.: engl.] GÖSSLER.)

\* E. U. Condon, William Altar und Henry Eyring, *Die Theorie der optischen Aktivität*. (Vgl. C. 1938. I. 1306.) Vff. zeigen, daß ein Medium mit Moll., bei denen sich ein einzelnes Elektron quantenmechan. in einem Feld von geeigneter Dissymmetrie bewegt, eine opt. Aktivität zeigt. Dies steht im Gegensatz zu den von BORN, KUHN u. a. bei ihren Theorien der Rotationsdispersion vorausgesetzten Modellen. Vff. erhalten eine ausreichende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. (Physic. Rev. [2] 52. 254. 1/8. 1937. Princeton, Univ.) GÖSSLER.

Serge Nikitine, *Beitrag zur Theorie des Photodichroismus*. Unter der Annahme eines linearen Oszillators, einer unendlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes u. der Absorptionsanisotropie leitet der Vf. Formeln für den Dichroismus ab. Die Verteilung des Farbstoffes in der Schicht wird nicht berücksichtigt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1219—22. 20/4. 1938.) LINKE.

V. S. Vrkljan, *Kritische Bemerkung zu der Abhandlung von B. Čoban: „Die longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow, untersucht an Verbindungen der aliphatischen Reihe und an Stärkelösungen.“* Ablehnende Stellungnahme zu der C. 1937. I. 1945 referierten Arbeit. (Acta physico. polon. 4. 325—27.) KLEVER.

Lj. Šplait, *Antwort auf die Kritik der Arbeit von B. Čoban seitens Vrkljan*. Erwiderung zu den krit. Bemerkungen von VRKLJAN (vgl. vorst. Ref.). (Acta physico. polon. 4. 329—30.) KLEVER.

V. S. Vrkljan, *Erwiderung auf die von Herrn Šplait verfaßte „Antwort usw.“* (Vgl. vorst. Ref.) (Acta physico. polon. 6. 28—30. 1937. Agram [Zagreb]) KLEVER.

A. A. Appen, *Über chemische Verbindungen in Gläsern*. Zusammenfassende krit. Übersicht. Vf. kommt zu der Schlußfolgerung, daß die Glasbildg.-Fähigkeit in direkter Abhängigkeit von der Polymerisationsfähigkeit der gegebenen Verb. steht, u. daß keine definierten Moll. im Glase vorliegen. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] 6. 662—88. 1937.) KLEVER.

H. Philipp, *Berichtigung zum Strukturbericht II*. Die im Strukturbericht II, S. 880 (vgl. C. 1938. I. 1076) für das Quecksilberfulminat angegebene Formel muß  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  heißen statt  $\text{Hg}(\text{CNO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Weiter muß an Stelle der angegebenen Formen  $\{110\}$ ,  $\{010\}$  u.  $\{001\}$  richtig  $\{111\}$ ,  $\{010\}$  u.  $\{001\}$  stehen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 99. 69. April 1938.) GOTTFRIED.

W. H. Keesom und K. W. Taconis, *Debye-Scherrer-Aufnahmen an flüssigem Helium*. Es wurden mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung Aufnahmen hergestellt an fl. He I bei  $2,5^\circ\text{K}$  u. fl. He II bei  $1,6^\circ\text{K}$ . In beiden Fällen wurde ein Interferenzring mit einem Glanzwinkel von  $28^\circ$  erhalten. Der Interferenzring des He I entsprach der von KEESOM u. DE SMEDT aufgestellten Formel für Substanzen mit einfachen sphär. Molekülen. Die Struktur des He II kann hergeleitet werden aus einem flächenzentriert kub. Gitter, in dem die Hälfte der Atome ausfällt. Raumgruppe ist  $T_d^2$  mit 16 Atomen in der Elementarzelle mit den Koordinaten  $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ . In dem Gitter hat jedes Atom 6 Nachbarn. Die Leerstellen des Gitters sind derart angeordnet, daß Kanäle im Gitter gebildet werden. Möglicherweise ist die hohe therm. Leitfähigkeit des He II auf diese Kanäle zurückzuführen. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 41. 194. März 1938. Leiden, KAMERLINGH ONNES Labor.) GOTTFRIED.

Ssu-Mien Fang, *Die Kristallstruktur von Natriummetaborat  $\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)$* . Natriummetaborat  $\text{Na}_3\text{BO}_3$  wurde dargestellt durch Zusammenschmelzen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{B}_2\text{O}_3$  in den berechneten Verhältnissen u. schnelles Abkühlen; hexagonale Kristalle mit  $D. 2,464 \pm 0,005$ . LAUE- u. Schwenkaufnahmen ergaben die Dimensionen  $a = 11,91 \pm 0,02$ ,  $c = 6,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$  mit 18 Moll. in der Zelle. Aus den beobachteten Auslöschungen ergab sich eine rhomboedr. Zelle mit  $a = 7,22 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 111^\circ 29'$  u. 6 Moll. in dem Elementarrhomboeder. Raumgruppe ist  $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$ . Alle Atome liegen in  $x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, x; \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} - x; \bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}; \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}, \bar{x}; \frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} + x$  mit den Parametern  $x_{\text{Na}} = 0,696 \pm 0,003$ ,  $x_{\text{B}} = 0,362 \pm 0,006$ ,  $x_{\text{O}_1} = 0,479 \pm 0,006$ ,

\*) Ramanspektrum u. opt. Eigg. organ. Verbb. s. S. 4604, 4608, 4609.



$x_{O_{11}} = 0,138 \pm 0,006$ . In dem Gitter ist jedes B-Atom von 3 O-Atomen umgeben, die die Ecken eines nahezu gleichseitigen Dreiecks besetzen. Je drei Dreiecke bilden durch gemeinsame O-Atome ringförmige Radikale der Zus.  $(B_3O_6)^{3-}$ . Der Abstand  $B-O_1$  ist 1,38 Å,  $B-O_{11}$  1,34 Å, der mittlere Abstand O—O ist 2,35 Å. Jedes Na-Atom ist umgeben von 7 O-Atomen mit dem mittleren Abstand  $Na-O = 2,53$  Å. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 99. 1—8. April 1938. Chicago, Univ., Ryerson Physical Labor.) GOTTFRIED.

**N. A. Schischakow**, *Zweidimensionale Krystalle der Kieselsäure*. Ausführlichere Wiedergabe der C. 1937. II. 2125 referierten Arbeit. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fiziki] 7. 1630—40. Aug. 1937.) KLEVER.

**J. J. Miller**, *Die Kristallstruktur von Cäsiumchromat, Cs<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>*. LAUE-u. Schwenkaufnahmen an dem rhomb. kristallisierenden Cs<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ergaben die Dimensionen  $a = 6,226$ ,  $b = 11,135$ ,  $c = 8,363$  mit 4 Moll. in der Elementarzelle. Raumgruppe ist  $D_{2h}^{16} - P m c m$ . In der Zelle liegen 4 Cr., 4 Cs<sub>1</sub>., 4 Cs<sub>11</sub>., 4 O<sub>1</sub>., u. 4 O<sub>11</sub>-Atome in  $\frac{1}{4}, y, z$ ;  $\frac{3}{4}, \bar{y}, \bar{z}$ ;  $\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ;  $\frac{3}{4}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$  mit  $y_{Cr} = 30^\circ$ ,  $z_{Cr} = -93^\circ$ ,  $y_{Cs_1} = 30^\circ$ ,  $z_{Cs_1} = 116^\circ$ ,  $y_{Cs_{11}} = -108^\circ$ ,  $z_{Cs_{11}} = -173^\circ$ ,  $y_{O_1} = 30^\circ$ ,  $z_{O_1} = -24^\circ$ ,  $y_{O_{11}} = -19^\circ$ ,  $z_{O_{11}} = -116^\circ$ . 8 O<sub>11</sub>-Atome liegen in  $x y z$ ;  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ ;  $\frac{1}{2} - x, y, z$ ;  $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \bar{z}$ ;  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ;  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ;  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$  mit  $x_{O_{11}} = 14^\circ$ ,  $y_{O_{11}} = 54^\circ$  u.  $z_{O_{11}} = -116^\circ$ . Die Struktur ist dieselbe wie die von K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Jedes Cs<sub>1</sub>-Atom ist umgeben von 10 O-Atomen in einem mittleren Abstand von 3,27 Å, jedes Cs<sub>11</sub> von 9 O-Atomen in einem mittleren Abstand von 3,18 Å. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 99. 32—37. April 1938. Austin, Texas, Univ., Dep. of Physics, Crystal Structure Labor.) GOTTFRIED.

**St. v. Náráy-Szabó** und **K. Sasvári**, *Die Struktur des Kryoliths Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>*. LAUE-Aufnahmen an dem monoklin-holoedr. kristallisierenden Kryolith senkrecht (0 0 1) ergeben die gewünschte monokline Symmetrie. Schwenkaufnahmen um die 3 Hauptachsen u. um [1 1 0] mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung ergaben  $a = 5,46$ ,  $b = 5,61$ ,  $c = 7,80$  Å,  $\beta \sim 90^\circ$  mit 2 Moll. Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> in der Zelle. Raumgruppe ist  $C_{2h}^5 - P 2_1/n$ . In dem Gitter liegen 2 Al in 0 0 0;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ , 2 Na<sub>1</sub> in 0 0  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ , 4 Na<sub>11</sub> u. je 4 F in  $x y z$ ;  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ ;  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ;  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$  mit den Parametern  $x_{Na_{11}} = 0,50$ ,  $y_{Na_{11}} = -0,055$ ,  $z_{Na_{11}} = 0,24$ ,  $x_{F_1} = 0,065$ ,  $y_{F_1} = 0,06$ ,  $z_{F_1} = 0,22$ ,  $x_{F_{11}} = -0,29$ ,  $y_{F_{11}} = 0,16$ ,  $z_{F_{11}} = 0,03$ ,  $x_{F_{III}} = 0,15$ ,  $y_{F_{III}} = 0,28$ ,  $z_{F_{III}} = -0,06$ . Die Struktur besteht aus AlF<sub>6</sub>-Oktaedern u. Na-Ionen. Die Abstände Al—F betragen 1,79, 1,82 u. 1,83 Å; die Abstände F—F innerhalb eines Oktaeders betragen 2,505—2,62 Å. Die beiden Na<sub>1</sub>-Atome sind nahezu regulär-oktaedr. von 6 F-Atomen mit den Abständen 2,233—2,32 Å umgeben; die Na<sub>11</sub> sind unregelmäßig von 6 F-Atomen umgeben mit Abständen zwischen 2,21—2,68 Å. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 99. 27—31. April 1938. Szeged, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) GOTTFRIED.

**G. Menzer**, *Die Raumgruppe des Kryoliths Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Berichtigung der früher (vgl. C. 1929. II. 544) gefundenen Raumgruppe des Kryoliths. Richtige Raumgruppe ist  $C_{2h}^5 - P 2_1/n$ . Die Anordnung der Atome in der Elementarzelle weicht nicht wesentlich von der bereits mitgeteilten ab. (Naturwiss. 26. 236. 15/4. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Physik.) GOTTFRIED.

**K. Sasvári**, *Die Struktur des Silberpermanganats AgMnO<sub>4</sub>*. Schwenkaufnahmen mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung um die drei monoklinen Hauptachsen von AgMnO<sub>4</sub> führten auf die Zelldimensionen  $a = 5,665$ ,  $b = 8,27$ ,  $c = 7,127$  Å,  $\beta = 92^\circ 29,5'$ . In der Zelle sind 4 Moll. enthalten; Raumgruppe ist  $C_{2h}^5 - P 2_1/n$ . Sämtliche Atome befinden sich in der Punktlage  $x y z$ ;  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ ;  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ;  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$  mit den Parametern  $x_{Ag} = 0,25$ ,  $y_{Ag} = 0,31$ ,  $z_{Ag} = 0,34$ ,  $x_{Mn} = 0,25$ ,  $y_{Mn} = -0,03$ ,  $z_{Mn} = -0,31$ ,  $x_{O_1} = 0,25$ ,  $y_{O_1} = -0,103$ ,  $z_{O_1} = 0,456$ ,  $x_{O_{11}} = 0,25$ ,  $y_{O_{11}} = 0,175$ ,  $z_{O_{11}} = 0,605$ ,  $x_{O_{III}} = 0,02$ ,  $y_{O_{III}} = -0,068$ ,  $z_{O_{III}} = 0,750$ ,  $x_{O_{IV}} = 0,48$ ,  $y_{O_{IV}} = -0,068$ ,  $z_{O_{IV}} = 0,750$ . Die Struktur ist eine monoklin verzerrte K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>-Struktur. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 99. 9—15. April 1938. Szegedin [Szeged], Univ., Inst. f. theoret. Phys.) GOTTFRIED.

**O. Bauer**, *Gedanken über die Konstitutionsforschung der Metalle und Legierungen*. An der Entw. der Zustandsschaubilder für die Al-Zn- u. Cu-Sn-Legierungen wird gezeigt, wie wenig abgeschlossen unser Wissen auf dem Gebiet der Konst.-Forschung



zur Zeit noch ist. Vf. nimmt keine fortschreitende Entw. in den Einzeldiagrammen an. Die Unterschiede werden vielmehr darauf zurückgeführt, daß die Löslichkeitsgleichgewichte nicht nur Funktionen der Temp. sondern auch der Zeit sind u. daß die zur Verfügung stehenden Zeiten in vielen Fällen nicht ausreichen scheinen, um die Umwandlungsvorgänge zu Ende zu bringen. (Mitt. dtsh. Materialprüf.-Anst. Sond.-Heft. 32. 35—37. 12/8. 1937. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) GEISLER.

**Ralph Hultgren und Lester Tarnopol**, *Faktoren, die die Stabilität von Überstrukturen beeinflussen*. Es wurde der Einfl. von Ag auf die Stabilität der 50-atom-%ig. Au-Cu-Überstruktur röntgenograph. untersucht. Gefunden wurde, daß durch Substitution von Au durch Ag die Umwandlungstemp. allmählich abnimmt. So liegt die Umwandlungstemp. für eine Legierung mit 46 Atom-% Au, 4 Ag u. 50 Cu bei 360°, während bei der Legierung 50 Au 50 Ag die Umwandlungstemp. bei etwa 425° liegt. (Nature [London] 141. 473—74. 12/3. 1938. Harvard Univ., Graduate School of Engineering, Labor. of Physical Metallurgy.) GOTTFRIED.

**N. A. Beloserski**, *Diffusion von Magnesium in Aluminium im flüssigen Zustand*. (Unter Mitarbeit von **W. P. Barsakowski**.) Mit Hilfe einer vervollkommenen Vorr. wird vom Vf. der Diffusionskoeff. des Mg in Al bei hohen Temp. bestimmt:  $D_{570} = 5,25 \text{ qcm/Tag}$  u.  $D_{700} = 6,52 \text{ qcm/Tag}$ ;  $(dD/dt) = 0,04$ . Unter Zugrundelegung dieser Ergebnisse wird eine theoret. Berechnung der zulässigen kathod. Stromdichte bei der Herst. von Elektron nach WEINER, ausgeführt, welche 1,6 Amp./qcm ergibt. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 6. Nr. 10. 18—22. Nov./Dez. 1937.) REINBACH.

**Wolfgang Finkelburg**, *Kontinuierliche Spektren*. Berlin: J. Springer. 1938. (XI, 368 S.) 8° = Struktur u. Eigenschaften d. Materie. 20. M. 33.—; Lw. M. 34.80.

**Charles-Léopold Mayer**, *Le mouvement helicoidal des photons*. Paris: Fondation pour les sciences physico-chimiques. 1938. (16 S.) 8°.

#### A., Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

**Charles P. Smyth**, *Dipolmomente*. Kurzer zusammenfassender Sitzungsbericht: Best. von Mol.-Strukturen mit Hilfe der Dipolmomente  $\mu$ , Einfl. des Lösungsm. auf  $\mu$ , Resonanzerscheinungen in Moll., Bindungsmomente u. elektronegativer Bindungscharakter, Temp.-Abhängigkeit von  $\mu$ , Mol.-Rotation in festen Körpern, Best. der Mol.-Größe durch Dispersionsmessungen. (J. chem. Physics 6. 173—74. März 1938. Princeton Univ., N. J.) FUCHS.

**Andrew Gemant**, *Feste Reibung bei den dielektrischen Verlusten*. Die vom Vf. früher (vgl. C. 1936. II. 1504) entwickelte Theorie (Annahme einer „komplexen Viskosität“) über das dielektr. Verh. von festen Isolatoren wird auf die C. 1937. II. 532 mitgeteilten Verss. des Vf. angewandt. Hierbei wird der C. 1937. II. 532 erläuterte Begriff der „festen Reibung“, zu der auch die Rotation der Dipole in festen Isolatoren gezählt wird, in den erhaltenen Ausdruck für die komplexe Viskosität eingeführt. Die so gewonnenen Formeln für die DE.  $\epsilon$  u. den Verlustwinkel  $\text{tg } \delta$  bei niedrigen Frequenzen stehen mit den Verss. im Einklang. Ferner ergibt sich hieraus die häufig beobachtete Tatsache, daß  $\epsilon$  u.  $\text{tg } \delta$  in 1. Näherung unabhängig von der Frequenz sind. (Trans. Faraday Soc. 34. 269—74. Febr. 1938. London, Univ., Imperial College, Department of Chemical Technology.) FUCHS.

**W. K. Arkadjew**, *Die Fixierung elektrischer Wellen auf Papier und ihre theoretischen Grundlagen*. Mit Papier, das mit 0,1—1%ig. Phenolphthaleinlsg. u. 20%ig.  $\text{KNO}_3$ - oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. getränkt ist, können elektromagnet. Wellen aufgenommen werden, wenn auf das Papier Detektoren von der Art des Branlykohärsers aufgelegt werden. Durch das Papier geht hierbei der Strom aus einer Batterie hindurch. Aus den entstehenden Farbflecken kann die Lage der elektromagnet. Wellen abgeleitet werden. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i theoreticheskoi Fiziki] 7. 87—106. 1937. Moskau, Univ., Maxwell-Labor. f. Elektromagnetism.) R. K. MÜLLER.

**W. K. Arkadjew und E. Tschernjawschaja**, *Die Eigenschaften von Detektoren für die chemische Fixierung hochfrequenter elektrischer Felder auf Papier*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmen den Widerstand der verwendeten Detektoren vor u. nach dem Durchschlag u. den größten Widerstand, bei dem Flecken auf dem Papier entstehen. Die wahrscheinlichste Durchschlagsspannung der untersuchten Kohärer beträgt 16—18 V, die entsprechende Hochfrequenzfeldstärke 60—80 V/cm. Zwischen 60 u. 100 V/cm hängt die Zahl der durchgeschlagenen Kohärer von der Feldstärke linear ab. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experi-



mentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] 7. 107—13. 1937. Moskau, Univ., Maxwell-Labor. f. Elektromagnetismus.) R. K. MÜLLER.

**H. S. W. Massey**, *Dissoziations-, Rekombinations- und Assoziationsprozesse in der oberen Atmosphäre*. I. Die Wahrscheinlichkeit der verschied. Stoßrkk., die in der *E*- u. *F*-Region der Ionosphäre, d. h. in den beiden Hauptgebieten atmosphär. Ionisierung zwischen etwa 120 u. 160 u. zwischen 180 u. 300 km Höhe stattfinden, werden abgeschätzt. Im einzelnen werden an Stickstoff u. Sauerstoff in mol. u. atomarer Form als den beiden Hauptbestandteilen der oberen Atmosphäre 4 Rk.-Typen diskutiert: 1. Dissoziation einschließlich Ionisierung, 2. Rekombination von entgegengesetzt geladenen Ionen oder von neutralen Mol.-Fragmenten, 3. Elektronenanlagerung an neutrale Moll., 4. Elektronenlösung von negativen Ionen. Da zwischen negativen Ionen u. Elektronen + neutralen Moll. ein schnell sich einstellendes dynam. Gleichgewicht besteht, kann die gewöhnliche Rekombinationstheorie aufrecht erhalten werden, nach welcher Ionen nur durch Rekombination mit entgegengesetzt geladenen Ionen verschwinden können u. welche die Schichtenbildung u. die täglichen Schwankungen verstehen läßt. In der *E*-Schicht muß wegen der schnellen Elektronenanlagerung die Anzahl der negativen Ionen die Zahl der Elektronen erheblich übertreffen. In der *F*-Schicht wird eine sehr geringe Rekombinationsgeschwindigkeit beobachtet. Da es unwahrscheinlich ist, daß in dieser Schicht abweichend von der *E*-Schicht die Dichte der positiven Ionen erheblich größer als die der Elektronen sein könnte, muß man annehmen, daß in der *F*-Schicht die atmosphär. Gase, bes. der hauptsächlich vorhandene Stickstoff, keine stabilen negativen Ionen bilden. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 163. 542—53. 22/12. 1937. Belfast, Queen's Univ.) REITZ.

**C. Hailer**, *Über den Entladungsvorgang und die Ionenausbeute der Kanalstrahlentladung*. Vf. beschreibt ein Kanalstrahlrohr, bei welchem eine Blende mit Anodenpotential dicht über der Kathode so angebracht ist, daß diese Blende ionenopt. den Kanalstrahl auf den in der Kathode befindlichen Kanal konzentriert. Hinter dem Kanal (dessen Dimensionen nicht angegeben sind) konnte auf diese Weise ein Ionenstrom von 1 mAmp. bei einer Entladungsspannung von 30 kV u. 20 mAmp. Entladungsstromstärke erzielt werden, während hierfür die bisher benutzten Kanalstrahlrohre nach Angabe des Vf. eine etwa 10-mal größere Leistung erfordern. (Naturwiss. 26. 156. 11/3. 1938. Berlin-Siemensstadt, Forsch.-Labor. II d. SIEMENS-Werke.) KOLLATH.

**V. H. Sanner**, *Über den Widerstand eines Vakuumfunktens*. Die kondensierte Entladung zwischen Elektroden im Vakuum wird mit dem Kathodenstrahloszillographen untersucht (Druck: 0,001 mm Hg). Der Dämpfungswiderstand des Entladungskreises wurde aus den Oscillogrammen bestimmt. Aus diesen Messungen geht hervor, daß der Widerstand des Vakuumfunktens nach der Zündung zuerst prakt. gleich Null ist, um dann allmählich größer zu werden. Mit Elektroden aus Al u. Cu war der Widerstand 50  $\mu$  Sek. nach der Zündung des Funkens etwa 0,01  $\Omega$ , mit Elektroden aus C dagegen etwa 0,03  $\Omega$ . Die ganze Entladungszeit betrug etwa 100—125  $\mu$  Sekunden. (Z. Physik 108. 288—94. 1938. Upsala, Univ., Physikal. Inst. u. Inst. f. Hochspannungsforsch.) KOLLATH.

**R. Rompe und M. Schön**, *Über die Deutung der Charakteristik der positiven Säule der Niederdruckentladung aus den Einzelprozessen*. Zur Deutung der Charakteristik der positiven Säule der Niederdruckentladung werden die in der Säule auftretenden Elementarprozesse u. deren Anteil am Leistungsumsatz berechnet. Da nur derjenige Anteil der in den Elementarprozessen umgesetzten Leistung die von der Säule aufgenommene Leistung bestimmt, der durch Strahlung, Wandverluste u. Wärmeleitung der Säule entzogen wird, wird die gesamte in der Säule umgesetzte Leistung in eine der Säule entzogene, den Gradienten bestimmende „Wirk“-Leistung u. in eine in der Säule verbleibende „Blind“-Leistung eingeteilt. Für diese sind vor allem die von der Thermodynamik geforderten „inversen“ Prozesse (Stöße 2. Art, Rekombination im Dreierstoß u. a.) maßgebend. Die Elementarprozesse werden zu Cyclen zusammengefaßt u. die zu jedem Cyclus gehörenden Anteile der Wirk- u. Blindleistung für ein vereinfachtes Modell der Niederdruckentladung (Konstanz über den Querschnitt u. Unabhängigkeit der Elektronentemp. von der Stromstärke) untersucht. (Z. Physik 108. 265—78. 1938. Berlin, Studienges. f. elektr. Beleuchtung.) KOLLATH.

**I. I. Glotow**, *Die Wirkung metastabiler Atome auf die Stromstärke der unselbständigen Entladung in Neon*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 2836 referierten Arbeit. (Physik. Z. Sowjetunion 13. 235—55. 1937.) GERASSIMOFF.



**I. I. Glotow**, *Über die Messung des Ionisationskoeffizienten in reinem Neon und in Neon-Argongemischen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 3589 referierten Arbeit. (Physik. Z. Sowjetunion **13**. 256—68. 1937.) GERASSIMOFF.

**D. W. Sernow**, *Anomale Emission von mit einem dünnen Häutchen bedecktem Nickel*. (Vorl. Mitt.) Vf. beobachtete bei der Arbeit mit einem Elektronenstrahlkommutator unter bestimmten Bedingungen bei der Beschießung der Ni-Elektroden, die sich mit einem dünnen Häutchen von vermutlich B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bedeckt hatten, einen Sekundärstrom, der auch nach dem Aufhören des Auftreffens der Primärelektronen längere Zeit bestehen bleibt. Die Erscheinung steht in Analogie mit der von MALTER (C. 1936. I. 4678) beobachteten „anormalen Sekundärelektronenemission“. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal tehnitscheskoi Fiziki] **7**. 1787—88. Aug. 1937. Moskau, NIKFJ.) KLEVER.

**R. L. E. Seifert** und **T. E. Phipps**, *Ein Beweis für eine periodische Abweichung von der Schottkyschen Geraden bei Wolfram*. Die therm. Emission von W wurde im Bereich von 1560—1940° K u. bei Spannungen von 1800—260 000 V/cm untersucht. Zur Prüfung der SCHOTTKYSchen Beziehung wird  $\lg i$  als Funktion von  $E^{1/2}$  aufgetragen. Die experimentell ermittelten Punkte schwanken period. mit scharf ausgeprägtem Maximum u. Minimum um die SCHOTTKYSche Gerade. Die Schwankungen sind gering u. deshalb nur bei sehr genauen Unters.-Methoden feststellbar. Die Form der Abweichungskurve ist für 1560 u. 1940° K identisch. Die Amplituden nehmen ganz unwesentlich mit der Temp. zu. In Kontrollvers. unter verschiedenen experimentellen Bedingungen wurde die Realität des gemessenen Effektes bestätigt. (Physic. Rev. [2] **53**. 493. 15/3. 1938. Urbana, Ill., Univ., Department of Chem.) BRUNKE.

**N. F. Mott**, *Ein Beitrag zur Theorie der Photoleitfähigkeit*. An Hand einer kurzen theoret. Ableitung über die Loslg. eines Elektrons von einem Atom bzw. Ion des Gitters als Funktion der Temp. wird gezeigt, daß der prim. Photostrom in festen Körpern (z. B. Alkalihalogeniden) mit abnehmender Temp. verschwinden muß. Gleichzeitig wird gezeigt, wie das Vorhandensein von Verunreinigungen die Abnahme des Photostromes verhindern kann. Die Theorie wird mit experimentellen Unters. an Alkali- u. Silberhalogeniden verglichen. (Proc. physic. Soc. **50**. 196—200. 1/3. 1938. Bristol, WILLS Physic. Labor.) BRUNKE.

**Werner Behrendt**, *Selenphotoelemente und ihre Anwendung*. Zur Unters. gelangten fünf verschied. Typen (20—30 Stück je Type) von Selenphotoelementen, die sich voneinander hauptsächlich durch ihren inneren Widerstand unterscheiden. Bei Best. der Charakteristik dient die Tatsache als Grundlage, daß bei kleinen Beleuchtungsstärken das OHMSche Gesetz erfüllt ist. Die Leerlaufspannung u. der Photostrom sind bei kleinen Lichtstärken in einem ziemlich weiten Bereich der Beleuchtungsstärke proportional. In einem Diagramm sind die Bereiche angegeben, innerhalb deren Strom- bzw. Spannungsproportionalität vorhanden ist. Für die einzelnen Zellentypen werden die charakterist. Größen tabellar. aufgeführt. Die Ermüdungserscheinungen an Selenphotoelementen lassen sich nur durch Anwendung ballist. Meßmethoden vermeiden oder durch Ausfiltern des roten u. ultraroten Spektralbereiches herabsetzen. Eine Zellentype zeigt unter n. Bedingungen nur unwesentliche Ermüdungserscheinungen. An den anderen Typen können sich die Ermüdungs- u. Erholungserscheinungen bis zu mehreren Stdn. erstrecken. Für die Konstruktion von Lichtmeßgeräten wird eine bes. Anweisung gegeben. Die Messungen über die Zellencharakteristik mit Vorspannung ergeben, daß sich durch eine Vorspannung von 4 V die Stromempfindlichkeit um den Faktor 2—2,7 erhöht. Größere Vorspannungen führen kaum zu einer Steigerung der Empfindlichkeit, bewirken hingegen eine starke Alterung. Über die Alterung der Elemente bei Dauerbeleuchtung werden ebenfalls Unters.-Erg. mitgeteilt. Eine Zusammenstellung über die Verwendungsgebiete der einzelnen Zellentypen wird angegeben. Eine Reihe von Störungen, die beim Arbeiten mit Selenphotoelementen auftreten können, werden aufgezählt u. sowohl die Ursachen als auch die Beseitigungsmöglichkeiten der Störungen erörtert. (Z. techn. Physik **19**. 92—97. 1938. Berlin.) BRUNKE.

**W. K. Arkadjew**, *Die aperiodischen elektromagnetischen Prozesse in einem Medium mit magnetischer Viscosität*. (Vgl. C. 1932. II. 681.) Die sinusoidalen Erscheinungen in einem Medium mit verzögerter Induktion („magnet. Viscosität“) können mit Hilfe der magnet. Leitfähigkeit erklärt werden. Für nichtperiod. Erscheinungen wie das Eindringen eines elektr. oder magnet. Feldes in ein magnet. viscoses leitendes Medium können die Gleichungen der Wärmeleitung oder der Diffusion ( $\delta^2 u/\delta z^2 = k \cdot \delta u/\delta t$ ) angewandt werden, wenn für  $k$  Werte angenommen werden, die mit der Zeit bis auf einen Grenzwert zunehmen. Infolge der magnet. Viscosität ist die magnet. Suscepti-



bilität zunächst nur klein. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 131—37. Jan. 1937. Moskau, Univ., Maxwell-Labor. f. Elektromagnetismus.) R. K. MÜLLER.

**A. N. Tichonow**, *Die Integration der Gleichung des elektromagnetischen Feldes in einem Medium mit magnetischer Viscosität.* (Vgl. ARKADJEW, vorst. Ref.) Für eine endliche Schichtdicke werden die Gleichungen des Verh. des elektr. u. des magnet. Vektors beim Eindringen eines magnet. Feldes in ein Medium mit magnet. Viscosität integriert u. in Beziehung zu den entsprechenden Wärmebeziehungen gesetzt. Die Auswertung kann auf Grund der berechneten oder experimentell ermittelten Grenzwerte erfolgen. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 138—69. Jan. 1937. Moskau, Univ., Maxwell-Labor. f. Elektromagnetismus.) R. K. MÜLLER.

**D. L. Ssimonenko**, *Zur Theorie der Volumen-Magnetostriktion.* Für jeden der drei verschied. Magnetisierungsprozesse werden die Erscheinungen der Vol.-Magnetostriktion rechner. behandelt. Wenn keine Oberflächenspannung zu berücksichtigen ist, ist die Magnetostriktion in jedem Stadium des Magnetisierungsprozesses der Magnetisierungsenergie proportional, wie sich für den Inversionsprozeß statist., für den Drehprozeß aus der Symmetriegleichung, für das Gebiet techn. Sättigung thermodynam. zeigen läßt. Das von AKULOW (C. 1934. I. 3179) gegebene Schema bedarf einer Änderung, auch ist eine gegenseitige Durchdringung der verschied. Prozesse zu berücksichtigen; das hiernach aufgestellte neue Schema steht in Einklang mit den von KORNETZKI (C. 1936. I. 1375) mitgeteilten experimentellen Befunden. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 170—90. Jan. 1937. Moskau, Univ., Magnet. Labor.) R. K. MÜLLER.

**R. W. Telessnin**, *Dynamische Kurven der Entmagnetisierung und der Ummagnetisierung des Eisens.* Bei kleinen Toroiden ist die Entmagnetisierungszeit dünner Fe-Bänder ( $d = 0,01$  mm) kleiner als  $0,5 \cdot 10^{-6}$  Sek., diejenige von Fe-Drähten ( $d = 0,043$  mm)  $2 \cdot 10^{-6}$  Sek., im wesentlichen unabhängig von der Feldstärke. Bei dickeren Toroiden ist wegen des Auftretens von Funken beim Ausschalten des Magnetisierungsstromes die Entmagnetisierungszeit größer, u. zwar bei Bändern u. Drähten etwa gleich. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 117—30. Jan. 1937. Moskau, II. Medizin. Inst., Physikal. Labor.) R. K. MÜLLER.

**K. A. Wolkowa**, *Über die dynamischen Entmagnetisierungskurven des Eisens.* Für die Entw. der Entmagnetisierung mit der Zeit  $t$  gilt die Exponentialfunktion:  $I = I_0 (a e^{-bt} - b e^{-at}) / (a - b)$ , wobei der die Abnahme des magnetisierenden Feldes bestimmende Koeff.  $b$  für verschied. Feldstärken sehr verschied. Werte hat:  $H = 10,5$ ,  $b = 1,25 \cdot 10^6$ ;  $H = 9,0$ ,  $b = 2,5 \cdot 10^6$ ;  $H = 8,0$ ,  $b = 7,5 \cdot 10^6$ , während  $a$  bei allen Feldstärken gleich  $0,50 \cdot 10^6$  ist. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 114—16. Jan. 1937. Moskau, Univ., Maxwell-Labor. f. Elektromagnetismus.) R. K. MÜ.

**K. W. Grigorow**, *Zur Arbeit von N. J. Miller und A. S. Millner „Schichtmagnetisierung in Magnetitkristallen und den Fe-Si-Polykristallen“.* Es wird auf einige Unstimmigkeiten u. Unklarheiten der Arbeit von MILLER u. MILLNER (C. 1938. I. 3011) hingewiesen. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 925. Juli 1937.) KLEVER.

\* **K. A. Jensen** und **W. Klemm**, *Magnetochemische Untersuchungen.* XXIX. Notiz über das magnetische Verhalten von Kaliummanganat. (XXVIII. vgl. MEHMED u. HARALDSEN, C. 1938. I. 3437.)  $K_2MnO_4$  besitzt, unabhängig von der Temp., ein Moment von 1,73 BOHRschen Magnetonen, so wie es die Theorie verlangt, falls das Bahnmoment unterdrückt ist. (Z. anorg. allg. Chem. 237. 47—48. 19/3. 1938. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch.) KLEMM.

**Syöten Oka**, *Van der Waalssche Kräfte und die Debye-Hückelsche Theorie der starken Elektrolyte.* VI. zeigt auf Grund einer mathemat. Ableitung, daß die VAN DER WAALSSchen Kräfte bei genügend verd. Lsgg. vernachlässigt werden können u. die thermodynam. Grenzgesetze für starke Elektrolyten nach DEBYE u. HÜCKEL zu Recht bestehen. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 20. 11—14. Jan. 1938. [Orig.: engl.] VOIGT.

\*) Magnet. Unters. an organ. Verbb. s. S. 4608.



\* **Sven G. Terjesen und Karl Sandved**, *Über den Einfluß der Ionenstärke auf protolytische Gleichgewichte und Acidität*. Der Einfl. der Ionenstärke auf protolyt. Gleichgewichte u. Acidität in Lsgg. wird kurz auf Grund des DEBYE-HÜCKELSCHEM Grenzgesetzes (Physik. Z. **24** [1923]. 185) u. den Anschauungen von BRÖNSTED (vgl. u. a. C. 1924. II. 2806) diskutiert. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 10. Nr. 30. 109—12. 1937. Norges Tekniske Høiskole, Inst. for uorganisk kjemi.) KUB.

**W. I. Skirstymonkaja**, *Über den Einfluß eines überlagerten Wechselstroms auf die elektrolytische Abscheidung von Zink und Kupfer*. Wenn bei der elektrolyt. Abscheidung von Cu u. Zn Wechselstrom überlagert wird, geht die kathod. Polarisation u. die Stromausbeute zurück. Wird das Verhältnis der Stromstärken von Wechsel- u. Gleichstrom  $I_W/I_G$  so gewählt, daß sich ein pulsierender Gleichstrom ergibt, dann tritt im Aussehen der Cu-Ndd. keine wesentliche Änderung ein, während Zn sich in etwas größeren Krystallen abscheidet als bei reinem Gleichstrom. Wenn dagegen bei  $I_W/I_G > 0,7$  in der Stromkurve der anod. Teil bemerkbar wird, dann werden die Cu-Ndd. dunkler u. enthalten Sauerstoff, die Zn-Ndd. werden feinkörniger u. poröser; die Poren sind offenbar auf größere Gasblasen ( $H_2$ ) zurückzuführen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **10**. 617 bis 623. 2 Tafeln. April 1937. Leningrad, Chem.-technol. Inst., Labor. f. Elektrochemie.) R. K. MÜLLER.

**A. Lewin und O. Jessin**, *Kathodische Polarisation bei der Abscheidung von Metallen aus nichtwässrigen Lösungen*. (Vgl. C. 1937. II. 1152.) Es wurden die Potential-Stromdichtekurven bei der Abscheidung von Cu aus den Lsgg. seiner einfachen Salze ( $CuSO_4$  u.  $CuCl$ ) in Formamid, sowie von Ag ( $AgNO_3$ ) u. Zn ( $ZnJ_2$ ) aus Pyridinlsgg. aufgenommen. Die Analyse der erhaltenen Ergebnisse zeigte, daß die Entladung der  $Cu^{++}$ -Ionen u. auch wahrscheinlich der  $Ag^+$ -Ionen von einer chem. Polarisation begleitet ist, die sich der von ERDEY-GRUZ u. VOLMER (C. 1931. I. 30), unter der Annahme eines verlangsamten Wachstums der Krystallkeime abgeleiteten, Gleichung unterwirft. Im Falle der  $CuCl$  u. des  $ZnJ_2$  dagegen tritt eine Konz.-Polarisation auf. Der Verlauf der Änderungen der kathod. Polarisation mit der Zeit zeigt bei den Lsgg. der Zn-Salze ( $ZnCl_2$  u.  $ZnJ_2$ ) in Pyridin u. Aceton Maxima, die auf das Vorhandensein einer bes. Polarisation, „Suprapolarisation“, bei geringen Stromdichten, die schon früher bei wss. Lsgg. beobachtet wurde, hindeuten (vgl. hierzu JESSIN u. LEWIN, C. 1936. I. 2708). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei] **7** (69). 1478—87. Mai 1937.) KLEVER.

**A. M. Sanko und W. F. Stefanowski**, *Über den Mechanismus der Oxydoreduktionsreaktionen. I. Qualitative Beobachtungen*. Vff. untersuchen den Einfl. der kathod. u. anod. Polarisation auf den Verlauf der Oxydored.-Potentiale. Bei der Titration von  $K_2Cr_2O_7$  mit verschied. Red.-Mitteln, wie  $Fe^{2+}$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $K_3AsO_3$ ,  $SnCl_2$ ,  $Na_2SO_3$  u.  $CrSO_4$ , an Pt-Elektroden wird ein Zusammenhang zwischen der Größe der Unterschiede im Oxydored.-Potential u. der Größe der Anomalie (des „Höckers“) der Potentialkurve gefunden; außer im Falle des  $Cr^{2+}$  ist letztere um so geringer, je größer der erstere ist. Bei zunehmender Acidität der Lsg. nimmt das Anfangspotential zu, aber die Anomalie geht zurück. Auch Temp.-Erhöhung setzt die Anomalie herab, vermutlich durch die Zunahme der Rk.-Geschwindigkeit. Ggw. von starken Elektrolyten wie  $KCl$  oder  $K_2SO_4$  beeinflusst die Anomalie nicht. Langsame Red. ohne Auftreten von Anomalien wird bei Titration von  $K_2Cr_2O_7$  mit  $KJ$ ,  $NaNO_2$  oder  $Hg_2(NO_3)_2$  beobachtet. Allg. läßt sich sagen, daß Anomalien bei Anwendung solcher Red.-Mittel auftreten, die als Indicatoren wirken können, u. daß in allen Fällen, in denen die Kurve Anomalie zeigt, Nebenrkk. stattfinden können. Die beste Erklärung der Beobachtungen liefert die Annahme von Zwischenverb. mit größerem Oxydationsvermögen, als sie die Ausgangssubstanz besitzt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **7** (69). Nr. 1. 100—10. 1937. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Inst. f. phys. Chemie.) R. K. MÜLLER.

### A<sub>3</sub>. Thermodynamik. Thermochemie.

\*\* **J. E. Lennard-Jones und A. F. Devonshire**, *Kritische Erscheinungen in Gasen. I*. Es wird versucht, für ein Gas bei hohen Drucken eine Zustandsgleichung in Abhängigkeit von interatomaren Kräften aufzustellen. Dabei wird von dem Gedanken ausgegangen,

\*) Dissoziat.-Konstante organ. Verbb. s. S. 4609.

\*\*\*) Thermochem. Unters. organ. Verbb. s. S. 4609.



daß ein Atom in einem dichten Gas sich in einem ganz ähnlichen Zustand befindet wie ein solches in einer Fl. oder in einem Krystall: Zumeist befindet es sich innerhalb einer Zelle mit beinahe konstanter mittlerer Umgebung. Die Meth. versucht nicht, die Eigg. eines dichten Gases aus bin. Zusammenstößen zu erklären, sondern betrachtet das Atom als Gegenstand von vielfachen Zusammenstößen während der ganzen Zeit. So wird mit Hilfe der statist. Mechanik eine Zustandsgleichung abgeleitet, u. diese Formel wird mit Daten für inerte Gase, für die die interatomaren Felder bekannt sind, auf ihre Gültigkeit geprüft. Die für die krit. Temp. berechneten Werte liegen nahe bei den tatsächlich beobachteten. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 163. 53—70. 5/11. 1937. Cambridge, Univ.) H. ERBE.

M. G. Evans und M. Polanyi, *Weitere Überlegungen über die Thermodynamik chemischer Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten.* (Vgl. C. 1936. I. 2495.) Es werden die Gesetze für die Thermodynamik der isothermen Änderung eines Parameters  $\gamma$  in Beziehung zum chem. Gleichgewicht oder der Rk.-Geschwindigkeit abgeleitet. Das Hauptbeispiel für derartige Vorgänge ist der Fall, daß  $\gamma$  den hydrostat. Druck darstellt. Während die Gleichung von ARRHENIUS die Energie u. spezif. Wärme des Übergangszustandes liefert, kann das Vol., die therm. Ausdehnung u. die Kompressibilität einer Lsg. im Übergangszustand auch aus kinet. Messungen unter hydrostat. Druck erhalten werden. — Die Anwendbarkeit der Thermodynamik wird durch die Annahme, daß  $\gamma$  die Intensität eines mol. Feldes darstellt, erweitert. Obwohl derartige Intensitäten einer direkten Messung nicht zugänglich sind, lassen sich die abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten bestätigen, wenn man annimmt, daß  $\gamma$  für korrespondierende Glieder  $i$  u.  $j$  von 2 analogen Reihen von Rkk.  $A$  u.  $B$  die  $\gamma$ -Werte ident. sind, also  $\chi_i^A = \chi_i^B$ ,  $\chi_j^A = \chi_j^B$  oder schließlich  $\chi_i^A/\chi_j^A = \chi_i^B/\chi_j^B = \text{const.}$   $\gamma$  läßt sich dann eliminieren. Wird weiterhin angenommen, daß die linearen Beziehungen der integrierten Isotherme eine befriedigende Näherung über einen ausgedehnten Bereich von  $\gamma$  darstellen, so ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen den Werten der freien chem. Energien  $R T \log K^A$ ,  $R T \log K^B \dots R T \log k^A$ ,  $R T \log k^B \dots$ , den Rk.-Wärmen  $H^A$ ,  $H^B \dots$  u. den Aktivierungsenergien  $Q^A$ ,  $Q^B \dots$  in allen möglichen Kombinationen dieser Größen. Zur Bestätigung dieser Beziehungen liegt ein reichliches experimentelles Material vor. Vff. erweitern es durch ein neues Beispiel: Es besteht eine lineare Beziehung zwischen der freien Lsg.-Energie u. der Lsg.-Wärme ein u. desselben Nicht-elektrolyten in verschied. Lösungsmitteln. Eine ähnliche Beziehung besteht für chem. miteinander verbundene Substanzen, wenn verschied. Lsgg. im gleichen Lösungsm. betrachtet werden. Es werden für die Lsg.-Wärme Vers.-Daten u. abgeleitete Größen mitgeteilt für die Systeme: *Benzoessäure* in m-Oxybenzaldehyd,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , Benzil, Piperonal,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Acetophenon,  $\alpha$ -Chloressigsäure, o-, m- u. p-Chlorbenzoesäure, Zimtsäure; *Naphthalin* in Aceton, Ä., Äthylacetat,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , Pyridin,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ; *Phenanthren* in  $\text{CS}_2$ , Äthylacetat,  $\text{CCl}_4$ , Aceton, Ä., Pyridin,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ; *o-Dinitrobenzol* in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Phenanthren, Acenaphthen,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , 2,4,6-Trinitrotoluol, 1,3,5-Trinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol, m-Dinitrobenzol, Fluoren,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamin; *Bzl.* in Phenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , Diphenylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , 2,4-, 2,6- u. 3,4-Dinitrotoluol, m-Dinitrobenzol, o-, m- u. p-Bromnitrobenzol, Nitrobenzylchlorid, Pyridin, o-, m- u. p-Chlornitrobenzol,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , Paraldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , Camphen; *Acenaphthen* in Aceton, Anilin,  $\text{CCl}_4$ , Pyridin, o- u. p-Dinitrobenzol,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ . Inden,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , Fluoren,  $\text{CHCl}_3$ , Chlor-, Brom- u. Jodacenaphthen; *Carbazol* in Pyrogallol, Resorcin, Catechol, o-, m- u. p-Nitrophenol,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthol, Chrysin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Aceton; *Nitrobenzol* in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , Bzl., o-, m- u. p-Nitranilin,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ; *o-Nitrophenol* in p- u. m-Nitrophenol,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamin, p-Toluidin, Pikrinsäure; *p-Dinitrobenzol* in Fluoren, Anthracen, Acenaphthen; *m-Dinitrobenzol* in Acetanilid, Bzl., 1,3,5-Trinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol, Pikrinsäure, Fluoren;  $\alpha$ -Chloressigsäure in o-, m- u. p-Kresol, Salol, o-, m- u. p-Toluylsäure, Phenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , Zimtsäure, Crotonsäure, Phenyllessigsäure,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; *Benzoylchlorid* in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , Diphenyl, Bzl., p-Xylol, Diphenylmethan, Mesitylen,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; *Äthylendibromid* in p-Bromtoluol, Paraldehyd, p-Xylol, Bzl., Diphenylamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ; *Phenol* in Bzl.,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ , m-Oxybenzaldehyd; *Fluoren* in Aceton,  $\text{CCl}_4$ , Pyridin, Bzl., Toluol, Xylol, Anilin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , Inden, o-Dinitrobenzol, Acenaphthen,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , 2,4- u. m-Dinitrophenol u. ferner von Benzoessäure u. den 3 *Nitranilinen* in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . — Die Ergebnisse werden als empir. Grundlage für die Theorie der Kollisionszahl  $Z$  der Vff. betrachtet u. für die besondere Best. der Bedingungen, unter welchen sie größer oder kleiner ist als  $Z$  in der Gasphase, verwendet.  $Z$  kann



auch aus kinet. Messungen in 2 Lösungsmitteln u. Löslichkeitsdaten für irgendein anderes Lösungsm. berechnet werden, wenn die Aktivierungsenergie in diesem Lösungsm. bekannt ist. Es wird gefunden, daß der Einfl. der Viscosität auf bimol. Rkk. zu vernachlässigen ist. — Der Einfl. von variablem  $\chi$  auf die Rk.-Geschwindigkeit kann aus seinem Einfl. auf das Gleichgewicht annähernd vorausgesagt werden, wenn die Ableitungen der freien Energie u. die Energie für  $\chi$  in Beziehung zum Übergangszustand zwischen denjenigen für den Anfangs- u. Endzustand liegen. Diese Beziehung läßt sich für den Fall, daß  $\chi$  den hydrostat. Druck darstellt, verifizieren. Für die BRÖNSTEDSche Säurebasenkatalysetheorie u. die TAFELSche Überpotentialbeziehung wird gezeigt, daß die neue Theorie streng genommen nur für  $T = 0$  gilt. — Die  $\chi$ -Koeff. in der integrierten Isotherme werden mit Hilfe des NERNSTschen Theorems berechnet. Es folgt, daß unter dem Einfl. von  $\chi$  Entropien u. Energien zufolge 2 verschied. Beziehungen

$$-(\partial H/\partial \chi)^0 > 0;$$

$$\int_0^T T [\partial^2 (\beta_1 - \beta_2)/\partial T^2] dT > 0 \quad \text{u.} \quad \int_0^T T [\partial^2 (\beta_1 - \beta_2)/\partial T^2] dT < 0$$

sich verändern können. Der erste Fall tritt nur dann ein, wenn  $\chi$  der hydrostat. Druck ist, der zweite, wenn  $\chi$  eine innere Kraft des reagierenden Syst. ist von der Art, die die natürlichen Änderungen der chem. Eigg. bedingt. Der Hauptzweck dieses Falles ist der entgegengesetzte Einfl. bei den Änderungen der Aktivierungsenergie u. der Stoßzahl bei chem. Rkk., bzw. der Lsg.-Wärme u. -Entropie in bezug auf die Löslichkeit eines Stoffes in verschied. Lösungsmitteln. (Trans. Faraday Soc. **32**. 1333—60. Sept. 1936. Manchester, Univ.) H. ERBE.

**R. P. Bell**, *Beziehungen zwischen Lösungsenergie und -Entropie und ihre Bedeutung*. Bei der Auflsg. eines Stoffes in einem Lösungsm. ändern sich die partielle freie Energie, partielle Entropie u. Wärmeinhalt. EVANS u. POLANYI (vgl. vorst. Ref.) fanden, daß für eine gegebene Substanz bei Lsg. in verschied. Lösungsmitteln die Beziehung  $T \Delta \bar{S} = \alpha \Delta H + \beta$  besteht, wobei  $\alpha$  u.  $\beta$  vom Lösungsm. unabhängig sind. Die aufgelösten Stoffe waren durchweg fl. oder feste Körper von verhältnismäßig großem Mol.-Gewicht. Die gleiche Beziehung für verschied. Stoffe im gleichen Lösungsm. fand Vf. für die Lsgg. von Gasen in organ. Lösungsmitteln. Es werden die Lsgg. von  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $N_2O$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$  in  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5Cl$ , Aceton u. Methylacetat angeführt. Der Faktor  $\alpha$  wird in jedem Falle positiv u.  $< 1$  gefunden. Es wird versucht, diese Ergebnisse auf Grund zwischenmol. Kräfte zu erklären. (Trans. Faraday Soc. **33**. 496—501. März 1937. Oxford.) H. SCHÜTZA.

**Ja. I. Gerassimov, Je. W. Kruglowa und N. D. Rosenblum**, *Thermische Dissoziation der höheren Zinnsulfide*. Nach der stat. Kompensationsmeth. wurde die therm. Dissoziation von  $SnS_2$ , das aus  $Sn$ -Amalgam durch Erhitzen mit  $S$  u.  $NH_4Cl$  erhalten wurde, in einer  $N_2$ -Atmosphäre zwischen 600 u. 750° untersucht. Über 650° entsteht als erstes Dissoziationsprod.  $Sn_2S_3$ , das sich weiter unter Bldg. niederer Sulfide ( $SnS$  oder  $Sn_4S_5$ ) zersetzt. Vorläufige, bei 800—900° ausgeführte Verss. sprachen für die Existenz von  $Sn_4S_5$ . Mit Hilfe der Isochorengleichung wurden ferner die Dissoziationswärmen für die entsprechenden Sulfide berechnet:  $2 SnS_2 = Sn_2S_3 + \frac{1}{2} S_2$ ,  $Q = 35\ 000$  cal pro Mol  $S_2$ , entsprechend sind  $Q$ -Werte für  $Sn_2S_3$  24 700 cal u. für  $Sn_4S_5 \sim 22\ 000$  cal. Es wurden ferner noch die Bldg.-Wärmen aus den Elementen der Sulfide annäherungsweise berechnet. Es ergab sich für  $Sn_4S_5 \sim 157,5$  kcal, für  $Sn_2S_3 \sim 85$  kcal u. für  $SnS_2 \sim 51,5$  kcal. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtshei Chimii] **7** (69). 1520—24. Mai 1937. Moskau, Univ. Labor. f. chem. Dynamik.) KLEVER.

**D. I. Shurawlew**, *Wärmekapazität von Wasser und Dampf auf der Sättigungslinie*. Auf Grund genauer Messungen der Eigg. von  $W$ . u. Dampf von anderen Autoren berechnete Vf. die spezif. Wärmen auf der Sättigungslinie zwischen 20 u. 350°. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**. 452—54. Sept. 1937.) GERASSIMOFF.

**P. N. Pawlow**, *Spezifische Wärme von komplexen Verbindungen und Bau ihrer Moleküle*. (Unter experimenteller Mitarbeit von **L. M. Ssertschel**.) Die vom Vf. abgeleitete Gleichung (vgl. C. 1936. II. 2685) ermöglicht es, auf Grund von Messungen der  $D$ . u. der spezif. Wärme die Anzahl der Freiheitsgrade der Atome in einer Mol. zu berechnen. Der Vgl. der Anzahl Freiheitsgrade mit der Anzahl der Atome läßt dann auf die Bindungsart der Atome in der Mol. schließen. — Dieses Verf. wird auf eine Reihe von anorgan. u. organ. Komplexverb. angewandt, ihre DD. u. spezif. Wärmen



werden gemessen u. die Anzahl Freiheitsgrade ihrer Atome werden berechnet. Es ergeben sich 3 Bauarten der Komplexverb.: 1. Moll. mit rein elektrost. Atombindung, die also nur Ionen enthalten; 2. Moll. mit rein kovalenter Atom- u. Gruppenbindung, die keine Ionen enthalten; 3. Moll. gemischter Bauart, die sowohl elektrost. als auch kovalente Atombindung aufweisen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 2442—47. Okt. 1937. Odessa.) GERASSIMOFF.

C. Chaussin et G. Hilly, Chaleur et thermodynamique. Paris: Durand. 1938. (XV, 325 S.) 8°. 68 fr.

#### A<sub>4</sub>. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Fr. B. Gribnan, *Absorption und Zerstreuung des Lichtes in hydrophoben Kolloiden*. III. *Untersuchung des seitlich zerstreuten Lichtes*. (II. vgl. C. 1938. I. 4021.) Vf. bestimmt für verschiedene Sole experimentell den Bruchteil des unter 90° ausgestrahlten Streulichtes im Vgl. zum eingestrahlten Licht für verschied. Wellenlängen. Ein Vgl. der gefundenen Werte mit der MIESCHEN Theorie der Lichtstreuung zeigt, daß diese hier in allen Fällen (Gold-, Selen- u. Mastix-Sole) bei kleinen Teilchendurchmessern die Experimente wiedergeben kann. Bei größeren Teilchendurchmessern wird die Übereinstimmung schlechter, u. nur im Gebiet großer Wellenlängen, d. h. wenn die Teilchen möglichst klein gegenüber der Wellenlänge des Lichtes sind, stimmen beide noch angenähert miteinander überein. Zum Schluß diskutiert Vf. die Frage, ob u. wie weit aus der Intensität des seitlichen Streulichtes auf die Teilchengröße geschlossen werden kann. Hierüber gibt es in der Literatur verschied. Ansichten. Die Ergebnisse des Vf. zeigen jedoch, daß hier die Best. von seitlich abgebeugtem Licht sowie die Aufnahme von Extinktionskurven in den betrachteten Fällen besonders bei kleinen Teilchen eine befriedigende Best. der Teilchengröße gestattet. (Kolloid-Z. 82. 158—64. Febr. 1938. Deventer, Holland.) K. HOFFMANN.

R. S. Krishnan, *Untersuchungen über die Lichtstreuung von Emulsionen*. I. *Verdünnte einfache Emulsionen*. (Vgl. C. 1938. I. 548.) Vf. stellte einfache Emulsionen auf zwei Weisen her: 1. durch Kochen eines Gemisches von W. u. einigen Tropfen Öl (Paraffinöl, Ricinusöl, Citronenöl u. a.), 2. durch Zusatz des in A. aufgelösten Öles zu einer großen Menge Wasser. Die Unters. der Größe u. Form der gebildeten Tröpfchen erfolgt in bekannter Weise durch Best. der Depolarisationsgrade des Streulichtes für vertikal, horizontal polarisiert bzw. unpolarisiert einfallendes Licht. Die Depolarisationsfaktoren zeigen hierbei eine merkliche Dispersion. Die Unterss. zeigen, daß die nach Meth. 1 hergestellten Emulsionen größer sind als die nach 2 u. daß die Teilchen Kugelform aufweisen. Die hierbei beobachteten endlichen Werte von  $\rho_n$  u.  $\rho_v$  konnten so erklärt werden, daß hier eine doppelte Streuung des Lichtes an den Teilchen der Emulsionen erfolgt. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 7. 98—104. Febr. 1938. Bangalore, Ind. Inst. of Science, Departm. of Phys.) K. HOFFMANN.

J. Swyngedaaw, *Untersuchung des isoelektrischen Zustandes des Gelatinegels durch Elektrofiltration*. Die Eigg. der Lsgg. von Gelatinegelen sind hauptsächlich vom pH abhängig, u. zwar im einzelnen vom Abstand des pH-Wertes von demjenigen beim isoelekt. Punkt. Die Elektrophorese stellt ohne Zweifel den genauesten Weg zur Best. des isoelekt. Punktes dar. Der Vorgang der Elektrofiltration wird gewissermaßen als „reziproke“ Eig. der Elektrophorese angesehen, mittels welcher der isoelekt. Punkt gleichfalls erkannt werden kann. Vf. beschreibt einen einfachen App., mit dem sich derartige Unterss. reihenweise übersichtlich durchführen lassen. Beobachtet werden die Veränderungen der Menisken von KCl-Lsgg. in Capillaren u. deren Verschiebungen in mm, wenn während 20 Min. ein Strom von 8 V Spannung (entsprechend einem Feld von 2 V/cm im Diaphragma) durch das Syst. geleitet wird. Abb. im Original. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 33—35. 1937. Lille, Physikal. Inst. d. Med. Fakultät.) HEYNS.

J. Swyngedaaw, *Elektrochemische Darstellung von Gelatine im isoelektrischen Zustand. Beträchtliche Streuung des isoelektrischen Punktes von Handelsgelatine*. Es wird ein Verf. beschrieben, wonach sich isoelekt. Gelatinegele aus den verschiedensten Sorten Handelsgelatine in einfacher Weise herstellen lassen, indem Gelatine-lsgg. von 5—30% Konz. der Elektrolyse zwischen zwei Platinelektroden durch einen Strom zwischen 2 u. 3 Milliampere/cm unterworfen werden. Erwärmen muß dabei vermieden werden, so daß man normalerweise 2—3 Tage arbeiten muß. Die isoelekt. Zone ist



äußerlich oder durch zugesetzte Farbstoffindikatoren (Bromkresol) erkennbar. Die Ausbeute beträgt 60—70%. Die beweglichen Ionen in der Gelatine lassen sich durch diese Meth. restlos entfernen; der Widerstand ist regelmäßig über  $10^5$  Ohm/cm. Um größere Mengen des isoelekt. Gels herzustellen, arbeitet man vorteilhaft recht konz. u. stellt hinterher die gewünschte Konz. durch Verd. mit W. vom gleichen  $p_H$  ein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 35—37. 1937. Lille, Med. Fakultät, Physikal. Inst.) HEYNS.

**Jean Swyngedaew**, *Quantitative Studien über die Elektrofiltration von Gelatinegelen als Funktion des  $p_H$* . Von einer 10%ig. isoelekt. Gelatine-lsg. wurden 11 Proben zu je 50 ccm mit bestimmten Mengen n. HCl oder n. NaOH versetzt u. das  $p_H$  der Lsgg. mittels Chinhydronelektrode gemessen (Fehler  $\pm 0,03$ ). Mit diesen Lsgg. wurden Elektrofiltrationsverss. durchgeführt (vgl. die vorst. Ref.). Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Elektrofiltration (Meniskusverschiebung) vom  $p_H$  wurde festgestellt. Wenn man sich vom isoelekt. Punkt entfernt, erhöht sich die Elektrofiltration im gleichen Sinne wie der Strom bei alkalischer werdenden  $p_H$ -Werten, u. im entgegengesetzten Sinne bei saurer werdenden  $p_H$ -Werten. Auf der sauren wie alkal. Seite ist ein krit.  $p_H$ -Wert vorhanden, bei dessen Überschreitung keine Erhöhung der Elektrofiltrationswerte mehr eintritt ( $p_H = 3,5$  bzw. 6,5). In der Nähe des isoelekt. Punktes erfolgen die Veränderungen der Elektrofiltration im wesentlichen in linearer Funktion. Kurven im Original. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 39—41. 1937. Lille, Med. Fakultät, Physikal. Inst.) HEYNS.

**Jean Swyngedaew**, *Elektrometrische  $p_H$ -Messungen an Gelatinegelen mittels der Chinhydronelektrode*. Mittels der colorimetr. Meth. lassen sich genaue  $p_H$ -Messungen an 10%ig. Gelatine-lsgg. nicht durchführen. Vf. verglich die mit Chinhydronelektrode erhaltlichen Werte. Wurde bei einer Temp. von 40° gearbeitet, so dauerte es noch 20—30 Min., bevor die Lsg. mit  $H_2$  hinreichend gesätt. war; nach Einstellung konstanter Werte wurde dann auf 22° abkühlen gelassen. In 20 Verss. bei verschied.  $p_H$ -Werten wurde zwischen dem Verf. der Chinhydronelektrode u.  $H_2$ -Elektrode eine mittlere Differenz von 0,015  $p_H$  gefunden; höchste Abweichung war 0,04  $p_H$ . In Lsgg. mit gleichem  $p_H$  waren die Abweichungen der Bestimmungen unter sich nach dem Chinhydronelektrodeverfahren durchschnittlich geringer (0,01) als beim Arbeiten mit der  $H_2$ -Elektrode alleine (0,02—0,03). (Vgl. die vorst. 3 Ref.). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 42—43. 1937. Lille, Med. Fakultät, Physikal. Inst.) HEYNS.

**Laurence S. Moyer**, *Vergleich zwischen Elektroosmose, Elektrophorese und Strömungspotential und ihre theoretische Bedeutung*. Vf. diskutiert die zur Messung der  $\zeta$ -Potentials gebräuchlichen Methoden, u. zeigt zugleich die theoret. Zusammenhänge zwischen ihnen auf. Die Messungen stehen im allgemeinen im Einklang mit der Theorie, bes. wenn die Messungen an mit Protein bedeckten Oberflächen ausgeführt werden. Bei unbedeckten Oberflächen u. ohne Zugabe von Elektrolyt tritt eine Abweichung der Wanderungsgeschwindigkeit auf, die dem Sinne nach von der Theorie vorher gesagt wird. Weiter werden Einzelheiten für die prakt. Ausführung der Messungen gegeben. (Trans. electrochem. Soc. 73. Preprint 15. 14 Seiten. 1938. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Dep. of Bot.) K. HOFFMANN.

**B. G. Saprometow und Ch. Falkowskaja**, *Über Temperatureinflüsse auf die Geschwindigkeit bei Elektroosmose*. Vff. untersuchten den Einfl. der Temp. auf die Geschwindigkeit der Elektroosmose von KCl-Lsgg. in W. + Glycerin unter Verwendung einer Membran aus Kieselsäuregel, sowie die Leitfähigkeit u. die Viscosität solcher Lsgg. bei verschied. Temp. u. verschied. Verhältnis von W. zu Glycerin. Die Unterss. ergaben folgende Feststellungen: Die Geschwindigkeit der Elektroosmose hat ein Maximum bei einer Temp. von 36—40°. Die von den Temp.-Schwankungen abhängige Geschwindigkeit der Elektroosmose wird durch die Änderungen der Viscosität u. der Leitfähigkeit der gegebenen Systeme in Abhängigkeit von der Temp. bedingt. Die Veränderlichkeit der Leitfähigkeit mit der Temp. wird nicht allein durch eine entsprechende Veränderung der Viscosität, sondern auch durch die Schwankungen der DE. hervorgerufen. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 3. 451—60. 1937. Staatl. Inst. v. Mittelasien, Lab. d. Kolloidchemie.) v. KUTEPOW.

**A. A. Shuchowitzki**, *Adsorptionstheorie von Dampfgemischen*. Die Adsorptionstheorie von POLANYI u. die Theorie der Capillarkondensation werden auf den Fall der Adsorption eines bin. Dampfgemisches erweitert. — Die Anwendung auf kompliziertere Gemische bereitet keine Schwierigkeiten. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fizitscheskoi Chimii] 10. 412—17. Sept. 1937. Moskau, Physikal.-chem. KARPOW-Inst.) GERASS.



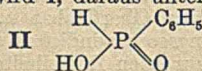
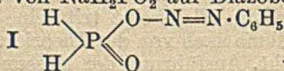
**John R. Lewis** und **Hugh S. Taylor**, *Das Adsorptionsvermögen von in Magnesia fein verteiltem Kupfer gegenüber Wasserstoff*. Die Wasserstoffadsorption von Cu, MgO u. in MgO fein verteiltem Cu wird unter Atmosphärendruck bei verschied. Temp. gemessen. Es tritt sowohl physikal. (VAN DER WAALS), als auch aktivierte Adsorption bei allen drei Stoffen ein. In MgO fein verteilt, ist Cu ein besseres Adsorbens für H<sub>2</sub> als in reinem Zustand. Gleichzeitig wird durch die feine Verteilung das Sintern verzögert. Physikal. u. aktivierte Adsorption sind beim MgO durch ein großes Temp.-Gebiet getrennt. Ähnlich wie beim ZnO oder ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemisch steigt mit zunehmender Temp. der Adsorption die Aktivierungswärme. (J. Amer. chem. Soc. 60. 877—79. April 1938.) VOIGT.

**W. A. Pjankow**, *Zur Frage der Adsorption von Quecksilberdämpfen durch Jodkohle*. II. (I. vgl. C. 1937. I. 3931.) Bei Unters. der Chemosorption von Hg-Dampf aus einem Luftstrom an mit J<sub>2</sub> beladener Kohle wird folgende Beziehung zwischen der Dauer  $\Theta$  der Schutzwirkg. (Std.) u. der Länge  $L$  der Sorptionsmittelschicht gefunden:  $\Theta = \Theta_0 + K(L - L_0)$ . Der Ausnutzungskoeff.  $k$  des J<sub>2</sub> nimmt mit der Schichtlänge zu u. nähert sich bei  $L = 5-6$  cm dem Wert 100%. Änderung der Hg-Konz. im Luftstrom hat geringen Einfl. auf  $k$ . Bei Zunahme der Geschwindigkeit des Luftstromes nimmt  $k$  in etwas höherem Maße ab. Temp.-Erhöhung führt zu einer Zunahme von  $k$  u.  $\Theta$ . Es wird eine empir. Formel für die Best. der Schutzdauer entwickelt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7. (69). 198—201. 1937.) R. K. MÜLLER.

**T. P. Tjshelowa**, *Die Quellung tyophiler Kolloide*. I. Mitt. *Quellung der Gelatine und das gebundene Wasser*. (Vgl. C. 1936. II. 3335.) Es wird eine Meth. der Best. der wahren Quellung u. der Größe der Capillarabsorption beschrieben u. an Beispielen der W.-Aufnahme u. Quellung von Sand, Torf u. Gelatine geprüft. — Ferner wird die Einw. von Saccharose u. Glucose auf die Quellung von Gelatine u. von Agar untersucht. Auf Grund der analyt. ermittelten Verteilung von Zucker zwischen der quellenden Substanz u. der Lsg. außen wird die Menge des gebundenen W. berechnet; das Resultat stimmt gut mit dem aus refraktometr. Messungen erhaltenen überein. — Die Abhängigkeit des Verhältnisses von gebundenem W. u. Quellungswasser bei der Gelatine von Zeit u. Zuckerkonz. wird ermittelt. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 3. 631—42. 1937. USSR, Staatl. wissensch. Forschungsinst. f. Kolloidchemie.) GERASS.

## B. Anorganische Chemie.

**W. M. Pletz**, *Über die Struktur der unterphosphorigen Säure*. I. *Über die Reaktion von Diazverbindungen der aromatischen Reihe mit Salzen der unterphosphorigen Säure*. Durch Einw. von NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> auf Diazobenzolchlorid wird I, daraus unter N<sub>2</sub>-Austritt



*phenylphosphinige Säure* (II) erhalten: Blättchen vom F. 70,5°. In analoger Rk. werden dargestellt: *p-tolylphosphinige Säure*, p-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (F. 106°), *o-tolylphosphinige Säure*, o-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (hyroskop. glänzende Täfelchen vom F. 115°), *p-nitrophenylphosphinige Säure*, p-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (gelbliche Blättchen vom F. 134°, lösl. in heißem W., A., Ä., wenig lösl. in Bzl. u. Toluol; unlösl. Salze mit Pb, Ca, Be, Fe), *o-nitrophenylphosphinige Säure*, o-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (gelbliche Nadeln vom F. 157°, lösl. in W., Ä., Bzl., wenig lösl. in Toluol, Xylol, unlösl. in A. u. PAe., lösl. Salze mit Ca u. Ba), *α-naphthylphosphinige Säure*, α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>PO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (feine Nadeln vom F. 138°, unlösl. Salze mit Ca, Ba, Mg, Zn u. Fe), *β-naphthylphosphinige Säure*, β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>PO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (glänzende weiße Täfelchen vom F. 175°, lösl. in A., Toluol, wenig lösl. in A., Xylol, sehr wenig lösl. in heißem W., unlösl. Salze mit Pb, Ca, Fe u. Ba), *diphenyldiphosphinige Säure*, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·P·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·PO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (weiße seidigglänzende Täfelchen vom F. 167°, lösl. in heißem W., A., Ä., wenig lösl. in Bzl. u. Toluol, unlösl. Salze mit Ca, Ba, Mg u. Zn). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 84—89. 1937.) R. K. MÜLLER.

**W. M. Pletz**, *Über die Struktur der unterphosphorigen Säure*. II. *Über die Reaktion der aromatischen Hydrazine mit Salzen der unterphosphorigen Säure*. (I. vgl. vorst. Ref.) NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> wird vermutlich zuerst an C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH·NH<sub>2</sub> angelagert, durch Austritt von NaOH wird C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH·NH·PH<sub>2</sub>O, daraus unter O<sub>2</sub>-Einw. in Ggw. von Cu(II)-Salz phenylphosphinige Säure (vgl. I. Mitt.) erhalten. In analoger Weise werden dargestellt:



p-bromphenylphosphinige Säure, p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (glänzende weiße Blättchen vom F. 145°), p-nitrophenylphosphinige Säure (vgl. I. Mitt.); aus Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> u. Phenylhydrazin wird eine dunkle Fl. erhalten, aus der sich ein schwarzes teeriges Prod. ausscheidet. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 90—92. 1937.) R. K. MÜLLER.

**W. M. Pletz**, *Über die Struktur der unterphosphorigen Säure. III. Über die Reaktion aromatischer Diazoverbindungen mit Phosphortrichlorid und Natriumdiisopropylphosphit.* (II. vgl. vorst. Ref.) Zwischen PCl<sub>3</sub> u. Diazobenzolchlorid wird weder ohne Lösungsm. noch in äther. Lsg. eine Rk. beobachtet. Auch Na-(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> liefert mit Diazobenzolchlorid in äther. Lsg. keine phosphororgan. Verbindung. Bei der Einw. von PCl<sub>3</sub> auf Methylaminchlorid in Ggw. von Amylnitrit in äther. Lsg. wird ebenfalls nur ein rötlichgelber zäher Teer erhalten, aber keine isolierbare Verbindung. Zwischen PCl<sub>3</sub> u. Diazomethan erfolgt in äther. Lsg. stürm. Rk. unter Bldg. einer Reihe teerartiger Prodd.; eine Abtrennung des erwarteten Chlormethylchlorphosphins Cl·CH<sub>2</sub>·PCl<sub>2</sub> ist bisher nicht möglich gewesen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 270—72. 1937.) R. K. MÜLLER.

**W. M. Pletz**, *Über die Struktur der unterphosphorigen Säure. IV. Über die Reaktion von Salzen der unterphosphorigen Säure mit Alkylhalogeniden.* (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. erörtert die Fragen der Formulierung der H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> u. ihrer Alkylderivv. u. vergleicht sie mit den anderen Säuren des P. NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> wird mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in wss.-alkoh. Lsg. umgesetzt unter Hindurchleiten von CO<sub>2</sub> u. Einleiten der Abgase in KMnO<sub>4</sub>-Lsg., die langsam entfärbt wird; die entfärbte Lsg. liefert nach Neutralisieren mit NaOH einen Nd. mit Pb-Acetat von der Formel C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>PO<sub>3</sub>Pb, in Lsg. bleiben vermutlich (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>POOH u. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO. Analog verläuft die Rk. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br. Bei der Rk. von NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> mit Chloressigsäureäthylester wird ebenfalls aus der entfärbten u. neutralisierten KMnO<sub>4</sub>-Lsg. mit Pb-Acetat ein Nd. (CH<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>Pb) erhalten; als Prod. ist HOOC·CH<sub>2</sub>·PH<sub>2</sub> anzunehmen, das leicht unter CO<sub>2</sub>-Entw. in Methylphosphin übergeht; letzteres wird zu CH<sub>3</sub>PO(OH)<sub>2</sub> oxydiert. Zwischen NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> u. Brombenzol wird unter den Vers.-Bedingungen keine Rk. beobachtet. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 273—76. 1937. Kasan, Medizin. Inst., Biochem. Lehrstuhl.) R. K. MÜLLER.

**W. A. Polosin und R. K. Osolin**, *Polytherme des ternären Systems KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O von -4,5 bis +40°.* Es wurde nach der polythermen Meth. im Temp.-Bereich von -4,5 bis +40° das tern. Syst. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O untersucht. Es ergab sich, daß in diesem Temp.-Bereich eine kontinuierliche Reihe von festen Lsgg. für das Syst. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> existiert. Dies bestätigt die Feststellungen anderer Forscher auf diesem Gebiet, z. B. von ASKENASY, NESSLER u. anderen. Die bin. Systeme KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O u. NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O haben ein einfaches Eutektikum u. geben keine Hydratverbindungen. (Kali [russ.: Kali] 6. Nr. 10. 31—34. Dez. 1937. Landw. Akad. benannt nach TIMIRJASEW.) v. KUTEPOW.

**S. I. Skljarenko und I. E. Krause**, *Schmelzdiagramm des Systems Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-NaCl.* Das untersuchte Syst. Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-NaCl weist bei 724° ein Eutektikum auf mit 78,5% NaCl u. 21,5% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Diese Angaben weichen von denen LE CHATELIERS ab, was Vff. auf Verunreinigungen in dem von ihnen benutzten Salze zurückführen. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 10. 449—51. Sept. 1937. Moskau, Staatsinst. f. seltene Metalle, elektrochem. Labor.) GERASSIMOFF.

**Alexander Lehrman und David Breslow**, *Die Liquiduskurve des Zustandsdiagrammes des Systems NaNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.* Die Liquiduskurve des Zustandsdiagrammes des tern. Syst. NaNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird festgelegt, gleichzeitig werden die Zustandsdiagramme der bin. Systeme NaNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub> u. NaNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nachgeprüft. Das Eutektikum des tern. Syst. liegt bei 170,3° u. einer Zus. von 40% NaNO<sub>3</sub>, 30,5% LiNO<sub>3</sub> u. 29,5% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die Schmelztemp. wurden teils durch Abkühlungskurven, teils durch visuelle Beobachtung (Verschwinden des letzten Krystalls aus der teilweise erstarrten langsam erhitzten Schmelze) ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 60. 873—76. April 1938.) VOIGT.

**A. S. Mikulinski und R. N. Rubinstein**, *Reduktion von Magnesiumoxyd mit Calciumcarbid.* Der Dampfdruck des Mg in Abhängigkeit von der Temp. im Syst. MgO + CaC<sub>2</sub> = Mg + CaO + 2C wird nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\lg P_{\text{Mg}} = (32900/T) + 4,16 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,65 \lg T - 2,29 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 19,7.$$

Für 1250° beträgt danach P<sub>Mg</sub> 1 mm Hg. Verss. im Vakuum (0,5—1 mm Hg) zeigten,



daß die Red. schon bei 850—900° eintritt, jedoch ist das erhaltene Mg hochdispers u. leicht entzündlich, was bei höheren Temp. (1150—1200°) nicht der Fall ist. Das verwendete Carbid enthielt 18—22% CaO u. 1,5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. wurde mit gepulvertem MgO in Briketts gepreßt, wobei die Menge MgO so bemessen war, daß sie die theoret. um 25% überstieg. Das Gewicht der Proben betrug 16—26 g u. die Ausbeute an Mg 60—80%. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 6. Nr. 10. 15—18. Nov./Dez. 1937.)

REINBACH.

**Arthur E. Hill und Nathan Kaplan**, *Ternäre Systeme. XXII. Bildung fester Lösungen aus Alaunen.* (XXI. vgl. C. 1937. I. 314.) Es werden die Stabilitätsbedingungen des NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12 H<sub>2</sub>O bei 25° untersucht. Der Alaun bildet sich innerhalb eines weiten Konz.-Gebietes als einzige Festphase. Nur bei den Grenzkonz. der Komponenten werden als Bodenphase einmal Alaun + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [bei 5 Gew.-% Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 50% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] u. andererseits Alaun + Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18 H<sub>2</sub>O [30% Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] ausgeschieden. Als tern. Systeme wurden weiter untersucht 1. NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25°. Dies Syst. bildet eine lückenlose Reihe fester Lsgg. (Mischkristalle). Der Mechanismus der Gleichgewichtseinstellung zwischen fester Phase u. Lsg. findet durch Diffusion statt (Ionenaustausch). — 2. Im Syst. NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O findet keinerlei Mischkristallbildg. statt. Im weiten Mischungsbereich existiert als einzige Bodenphase der Ammonalaun. Erst aus gesätt. Na-Alaunlsg. mit 5,4 Gew.-% NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> scheiden sich beide Alaune als gemischte Festphase aus. — 3. Das Syst. NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bildet wieder eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. — Die untersuchten Systeme werden nach ROOZEBOOMS Schema eingeordnet. (J. Amer. chem. Soc. 60. 550—54. 8/3. 1938. New York, N. Y., Univ., Departm. of Chem.)

MECKBACH.

**M. S. Pljuschkin**, *Über die Verminderung der Alkalität der Tonerde.* Vf. untersucht Tonerdehydrate, die er durch verschied. weit getriebene Zers. einer Aluminatlauge erhält, auf kristallopt. u. röntgenanalyt. Wege auf ihren Geh. an Na<sub>2</sub>O. Die ersten Mengen Hydrat, welche sich hochdispers u. teilweise amorph ausscheiden u. infolgedessen ein hohes Adsorptionsvermögen besitzen, enthalten überdurchschnittliche Mengen Na<sub>2</sub>O u. a. Verunreinigungen. Bei weiterem Fortschreiten des Prozesses dienen diese kleinsten, zuerst ausgeschiedenen Teilchen als Keime für die Kristallisation des Tonerdehydrats, welches sich hierbei in Form von Hydrargillit ausscheidet. Wird die Ausfällung des Hydrates mit einem Erreger hervorgerufen, so findet die anfängliche hochdisperse Ausscheidung nicht statt, sondern die Erregerkristalle dienen als Kristallisationskeime für das Hydrat. In diesem Zustand hat dasselbe eine geringe Adsorptionsfähigkeit für Na<sub>2</sub>O, womit eine Verminderung der Alkalität der Tonerde erreicht ist. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 6. Nr. 10. 22—24. Nov./Dez. 1937.)

REINBACH.

**W. Biber und J. Neumann**, *Chromperchlorat, seine Hydrate und Eigenschaften.* (Unter experimenteller Mitarbeit von R. Drobinskaja.) Das Chromperchlorat wurde durch Einw. von Perchlorsäurelsg. auf frisch gefälltes Chromhydroxyd nach der Gleichung: Cr(OH)<sub>3</sub> + 3 HClO<sub>4</sub> = Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub>O dargestellt. Die Analyse der dunkelgrünen, metallglänzenden, nadelförmigen Kristalle ergab die Zus. Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit 10 H<sub>2</sub>O beim Auskristallisieren aus der ursprünglichen leicht sauren Lsg. u. mit 9 H<sub>2</sub>O nach dem Umkristallisieren aus Wasser. — Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O ist stark hyroskop.; über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Exsiccator verliert es 4 H<sub>2</sub>O u. wird zum 5-Hydrat. Beim Erhitzen auf 75° schm. das 9-Hydrat, verliert 3 H<sub>2</sub>O, u. es entsteht das 6-Hydrat, das bei 100° in das 3-Hydrat übergeht. Bereits bei 110—112° beginnt die Zers., wobei sich HClO<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O u. H<sub>2</sub>O bilden. Das 9-Hydrat löst sich leicht in W., seine gesätt. Lsg. enthält bei 15° 80,88% Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O; die D. dieser Lsg. beträgt: D.<sub>15</sub><sup>15</sup> 1,6463. Die Löslichkeit nimmt mit der Temp. nur langsam zu. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ. Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 2658—64. Okt./Nov. 1937. Odessa, Staatsuniv., Labor. f. anorgan. Chemie.)

GERASSIMOFF.

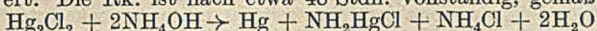
**Arthur B. Lamb und Alfred G. Jacques**, *Die allmähliche Hydrolyse von verdünnten FeCl<sub>3</sub>-Lösungen. I. Änderung der Leitfähigkeit, Farbe und Chloridkonzentration.* Vf. gehen bei der Herst. von FeCl<sub>3</sub>-Lsgg. nicht von einer Stammlsg. aus, sondern stellen für jede Meßreihe frische Lsgg. aus wasserfreiem Salz her. So gelingt es, reproduzierbare Werte für die Leitfähigkeit der Lsgg., die sich mit der Zeit ändert, zu erhalten. Die Messungen erstrecken sich über ein größeres Temp.- u. Konz.-Gebiet, u. sind sowohl mit als auch ohne Säurezusatz durchgeführt. Mit abnehmender Konz. u. steigender Temp. nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit zu, in konzentrierteren Lsgg.



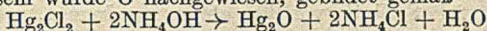
wurde eine Induktionsperiode festgestellt. Eine Zugabe von Säuren (HCl u. HNO<sub>3</sub>) verzögert die Hydrolyse. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigt neben der allg. Eig. der Säuren, die Hydrolysegeschwindigkeit herabzusetzen, einen weiteren Effekt, der sich in einer Beschleunigung äußert u. durch die Adsorption des Sulfations an das koll. Fe(OH)<sub>3</sub> bedingt sein dürfte. Das Hydrolysegleichgewicht liegt um so mehr nach der Seite der Fe(OH)<sub>3</sub>-Bldg. hin, je niedriger die Anfangskonz. an FeCl<sub>3</sub> u. je höher die Temp. ist. Der sich schließlich einstellende Zustand ist ein heterogenes Gleichgewicht, welches sich bzgl. der Temp. sowohl von oben als auch von unten einstellt, wobei die Einstellung von unten wesentlich längere Zeiten erfordert. Die Adsorption von HCl u. FeCl<sub>3</sub> an das koll. Fe(OH)<sub>3</sub> ist nur gering u. meistens zu vernachlässigen, wenn auch in angesäuerten Lsgg. Anzeichen für eine solche Adsorption merklich werden. Der Fortgang der allmählichen Hydrolyse von FeCl<sub>3</sub>- u. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lsgg. wurde auch durch colorimetr. Messungen verfolgt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den Messungen der elektr. Leitfähigkeit. Bes. lassen sie erkennen, daß das Hydrolyseprod. kein bas. Salz, sondern nur koll. Fe(OH)<sub>3</sub> ist, dessen Teilchengröße in konzentrierteren Lsgg. allerdings etwas größer ist. Potentialmessungen mit einer Ag-AgCl-Elektrode ergaben, daß sich während der Hydrolyse die Chloridionkonz. nicht ändert, was ebenfalls bedeutet, daß keine nennenswerte Adsorption von Chlorionen eintritt. (J. Amer. chem. Soc. 60. 967—81. April 1938.)

VOIGT.

**Hertha R. Freche** und **M. C. Sneed**, *Über die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Mercurchlorid*. Die bei der Einw. von NH<sub>4</sub>OH auf Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entstehenden Prodd. sind von der Konz. der NH<sub>4</sub>OH sowie von der Einw.-Dauer abhängig. Bei konz. NH<sub>4</sub>OH (das Präcipitat wird abfiltriert u. so lange mit neuem konz. NH<sub>4</sub>OH behandelt, bis im Filtrat kein Hg<sup>+</sup>-Ion mehr nachzuweisen ist) wird als Endprod. ein Gemisch aus schmelzbarem u. unschmelzbarem Präcipitat festgestellt, wobei angenommen wird, daß sich zuerst HgCl<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> bildet, das während des Waschens usw. in NH<sub>2</sub>HgCl + NH<sub>4</sub>Cl zerfällt. — Bei der Rk. mit verd. NH<sub>4</sub>OH (0,1-n.) bildet sich bei kurzer Rk.-Dauer kein metall. Hg. Mit zunehmender Einw.-Dauer nimmt der Cl-Geh. der überstehenden Lsg. (das heißt NH<sub>4</sub>Cl-Geh.) rasch ab auf einen prakt. konstanten Wert. Die Rk. ist nach etwa 48 Stdn. vollständig, gemäß



Der Geh. an metall. Hg betrug nach dieser Zeit 42,1 gegen 44,3% berechnet. Der bei Einw.-Dauer bis 15 Min. gebildete schwarze Nd. entsteht jedoch nicht nach dieser Gleichung. In diesem wurde O nachgewiesen, gebildet gemäß



Der trockene schwarze Nd. reagiert nicht mit trockenem HCl-Gas, bei Ggw. von H<sub>2</sub>O wird Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gebildet. (J. Amer. chem. Soc. 60. 518—24. 8/3. 1938. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

MECKBACH.

**L. G. Makarowa**, *Die Reaktion organischer Wismutverbindungen mit Sublimat*. Vf. untersucht in alkoh. Lsg. die Rk. von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BiCl u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub> mit HgCl<sub>2</sub>, die in beiden Fällen zur Bldg. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HgCl u. BiOCl neben Bzl. u. HCl bzw. Cl<sub>2</sub> u. HCl führt, u. in wss.-alkoh. alkal. Lsg. die Rk. von HgO mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BiCl u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub>. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi wird zu 70% unverändert wiedergewonnen, ohne daß Bldg. von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg festgestellt werden kann. Auch bei der Rk. von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub> mit HgO wird als einziges organ. Prod. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi gefunden, bei der Rk. von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BiCl mit HgO entstehen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi neben anorgan. Bi-Verbb. u. unverändertem HgO. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 143—47. 1937.)

R. K. MÜLLER.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Charles Palache**, *Gegenwärtige Forschungsrichtungen in der Mineralogie*. (Bull. geol. Soc. America 49. 447—60. 1/3. 1938.)

ENSZLIN.

**H. Tertsch**, *Zur Indizesbestimmung stereographischer projizierter Kristallflächen*. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 99. 61—66. April 1938. Wien.)

GOTTFRIED.

**Julien Drugman**, *Über einige ungewöhnliche Zwillingsgesetze, beobachtet an Orthoklas-kristallen von Goodsprings, Nevada*. Außer den gewöhnlichen Zwillingbildungen wurden Zwillinge nach (110) u. (130), nach der Achse (110) (PETSCHAU-Gesetz) u. nach (111) beobachtet. Weitere Zwillinge wurden gefunden nach (112) (NEVADA-Gesetz)



u. (1 1 1), sowie nach (*h k l*). Eine Reihe weiterer nicht ganz sicherer Zwillingsbildungen wurde festgestellt. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 25. 1—14. März 1938.) ENSZLIN.

**P. Kokkoros**, *Über die Struktur des Durangit  $\text{NaAlF}[\text{AsO}_4]$* . Nach einer vorläufigen Mitt. (vgl. C. 1938. I. 851) wird in der vorliegenden Arbeit die Struktur des Durangits auseinandergesetzt. Durangit ist monoklin mit  $a = 6,53 \pm 0,01$ ,  $b = 8,46 \pm 0,01$ ,  $c = 7,00 \pm 0,02$ ,  $\beta = 115^\circ$  mit 4 Moll. in der Elementarzelle; Raumgruppe ist  $C_{2h}^6$ . Die Strukturaufklärung führte zu den folgenden Punktlagen: 4 As in  $0 y \frac{1}{4}$ ;  $0 \bar{y} \frac{3}{4}$ ;  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} + y$ ,  $\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} - y$ ,  $\frac{3}{4}$  mit  $y = 0,317$ , 4 Al in  $0 0 0$ ;  $0 0 \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} 0$ ;  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 4 Na wie As mit  $y = 0,667$ , 4 F wie As mit  $y = 0,944$ , 8 O<sub>I</sub> in  $x y z$ ;  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ ;  $x$ ,  $y$ ,  $\frac{1}{2} - z$ ;  $x$ ,  $\bar{y}$ ,  $\frac{1}{2} + z$ ;  $\frac{1}{2} + x$ ,  $\frac{1}{2} + y$ ,  $z$ ;  $\frac{1}{2} - x$ ,  $\frac{1}{2} - y$ ,  $\bar{z}$ ;  $\frac{1}{2} - x$ ,  $\frac{1}{2} + y$ ,  $\frac{1}{2} - z$ ;  $\frac{1}{2} + x$ ,  $\frac{1}{2} - y$ ,  $\frac{1}{2} + z$  mit  $x = 0,208$ ,  $y = 0,433$ ,  $z = 0,417$ , 8 O<sub>II</sub> wie O<sub>I</sub> mit  $x = 0,092$ ,  $y = 0,211$ ,  $z = 0,097$ . Das Gitter ist aufgebaut auf  $\text{AsO}_4$ -Tetraedern,  $\text{AlO}_4\text{F}_2$ -Oktaedern u.  $\text{NaO}_6\text{F}$ -Polyedern. Der Abstand As—O beträgt 1,68 Å, die Abstände O<sub>I</sub>—O<sub>II</sub>, O<sub>II</sub>—O<sub>II</sub> innerhalb der Tetraeder 2,72 u. 2,86 Å, O<sub>I</sub>—O<sub>II</sub> 2,70 bzw. 2,77 Å. Innerhalb der  $\text{AlO}_4\text{F}_2$ -Oktaeder bestehen die Abstände Al—F = 1,81 Å, Al—O<sub>I</sub> = 1,81, Al—O<sub>II</sub> = 1,90, mittlerer Anionenabstand 2,64 Å. In dem Polyeder  $\text{NaO}_6\text{F}$  ist Na—F = 2,35, Na—O<sub>I</sub> = 2,40 u. Na—O<sub>II</sub> = 2,47 bzw. 2,44 Å. — Die gefundene Struktur ist der des Titanits sehr ähnlich; beide Mineralien sind isomorph. Durch Veränderung der Aufstellung des Durangits erhält man nahezu die gleichen Elementarkörperdimensionen wie bei dem Titanit. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 99. 38—49. April 1938. Tübingen, Univ., Mineralog. Inst.)

GOTTFRIED.

**H. Strunz**, *Gitterkonstante und Raumgruppe von Rhodizit und Jeremejewit*. Röntgenograph. untersucht wurden 1. Rhodizit ( $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Li}_4\text{Al}_4\text{Be}_3\text{B}_{10}\text{O}_{27}$ ) u. 2. Jeremejewit  $\text{AlBO}_3$ . 1. ist kub. mit  $a = 7,303 \pm 0,025$  Å mit 1 Mol. in der Elementarzelle, Raumgruppe  $T_d^2 - P 4 3 m$ ; D. 3,4, Härte 8. 2. ist hexagonal mit  $a = 8,47 \pm 0,02$ ,  $c = 8,09 \pm 0,02$  Å,  $c/a = 0,955$  mit 12 Moll. in der Zelle; Raumgruppe ist  $C_{6h}^2 - C 6_3/m$ . D. 3,3, Härte  $6\frac{1}{2}$ . (Naturwiss. 26. 217. 8/4. 1938. Berlin, Univ., Mineralog.-petrograph. Inst.)

GOTTFRIED.

**S. R. Nockolds**, *Über das Vorkommen von Acmit in dem Riebeckitmikrogranit von Mynydd Mauer, Caernarvonshire*. Das seit 50 Jahren unbekannt Mineral dieses Mikrogranits ist nach der mkr. Unters. des Vf. Acmit. (Mineral Mag. J. mineral. Soc. 25. 35—37. März 1938.)

ENSZLIN.

**C. W. Carstens**, *Plumosit von Forvik, Helgeland (Norwegen)*. Der für Norwegen sehr seltene Plumosit,  $2 \text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , von dem obigen Fundpunkt, welcher mit Schwefelkies, Magnetkies u. wenig Kupferkies vorkommt, wird beschrieben. Der Plumosit gehört in die Reihe: Antimonglanz  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; Jamesonit  $7 (\text{Pb}, \text{Fe})\text{S} \cdot 4 \text{Sb}_2\text{S}_3$ ; Zinckenit  $\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ; Plumosit  $2 \text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ; Boulangerit  $5 \text{PbS} \cdot 2 \text{Sb}_2\text{S}_3$ ; Meneghinit  $4 \text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 10. Nr. 22. 83—85. 1937.)

ENSZLIN.

**C. W. Carstens**, *Berthierit (Eisenantimonglanz) von Ringvassøy (Norwegen)*. (Vgl. vorst. Ref.) Analyse u. Beschreibung eines Berthierits,  $\text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 10. Nr. 23. 86—88. 1937.)

ENSZLIN.

**Francis Birch und Dennison Bancroft**, *Die Wirkung des Drucks auf die Festigkeit der Gesteine*. I. Eine Meth. zur Feststellung der Festigkeit der Gesteine gegen Drucke bis 4000 kg/qcm bei Temp. von 30 u. 100° wurde ausgearbeitet. (J. Geology 46. 59—87. Jan./Febr. 1938.)

ENSZLIN.

**Doris L. Reynolds**, *Umwandlungserscheinungen in Lamprophyrschichten und ihr Beitrag zur Petrogenese*. In den Lamprophyren von Brit.-Kolumbien haben starke Umwandlungen durch metasomat. u. rheomorphe Vorgänge stattgefunden. (Geol. Mag. 75. 51—76. Febr. 1938.)

ENSZLIN.

**Samuel S. Goldich**, *Eine Untersuchung über Gesteinsverwitterung*. Ein Granitgneiß zeigt bei der Verwitterung in dem Frühstadium einen bemerkenswerten Abgang an  $\text{Na}_2\text{O}$  u.  $\text{CaO}$  u. später einen solchen von  $\text{K}_2\text{O}$  u.  $\text{BaO}$ . Das Endprod. der Verwitterung ist Kaolinit. Ein Diabas zeigt bei der Verwitterung eine Zunahme von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  auf Kosten von  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Aus einem Amphibolit bildeten sich aus der Hornblende Beidellit u. ähnliche Tonmineralien, während  $\text{CaCO}_3$  ausgelaugt wurde. Für die gesteinsbildenden Mineralien wird eine Verwitterungsreihe angegeben, welche mit den durch künstliche Verwitterung durch W. erhaltenen Werten übereinstimmt. (J. Geology 46. 17—58. Jan./Febr. 1938.)

ENSZLIN.

**Richard E. Fuller**, *Nachträgliche Verwitterung kontrolliert durch die Spaltung der Laven*. Die tert. Basalte von Südostregon zeigen eine nachträgliche Verwitterung der



Olivine. Gewöhnlich ist der Basalt an der Oberfläche frisch u. die Verwitterung tritt nur im Innern auf. Sie wird darauf zurückgeführt, daß die Gase aus dem Gestein nicht entweichen könnten u. dann das empfindlichste Mineral angegriffen haben. (Amer. J. Sci. [5] 35. 161—71. März 1938.) ENSLIN.

**Rene Van Aubel**, *Untersuchung und Bewertung goldhaltiger Lagerstätten.* (Rev. Ind. minéral. 1937. 488—500. 15/10.) GEISZLER.

**V. I. Nikolajev**, *Chemische Entdeckungskennzeichen (und die Methode der physikalisch-chemischen Erforschung von Salzlagerstätten)* (und die Methode der physikalisch-chemischen Erforschung von Salzlagerstätten. (Vgl. C. 1938. I. 3020.) Als charakterist. Entdeckungskennzeichen der Herkunft von Salzsolen aus bestimmten Salzlagerstätten bezeichnet Vf. die Gehh. an  $MgBr_2$ ,  $KCl$  u.  $H_2BO_3$  u. zieht daraus Schlüsse geolog. Art. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 15. 479—82. 15/6. 1937.) ENSLIN.

**Fletcher Watson jr.**, *Der Kurumi-Meteorit (Japan).* Kurze Beschreibung der am 27/5. 1930 bei Kurumi, nordwestlich von Kobe gefallenen Meteoriten. (Nature [London] 141. 475. 12/3. 1938. Cambridge, Mass., Harvard Coll. Observ.) GOTTFRIED.

## D. Organische Chemie.

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

**S. Medwedew**, *Kinetik und Mechanismus von Polymerisationsprozessen.* Übersicht des Schrittmoms. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyslennost organitscheskoj Chimii] 3. 472—81. 1937.) SCHNÖPFELD.

**F. R. Russell** und **H. C. Hottel**, *Die Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylens.* Die Polymerisationsgeschwindigkeit von Äthylen in der Gasphase unterscheidet sich nur wenig von der in einer Lsg. in Naphthalin unter Druck. Die Polymerisation in der Gasphase ist eine Rk. 2. Ordnung, in Lsg. liegt die Rk.-Ordnung zwischen 2 u. 3. Mit fortschreitender Rk. nimmt die Rk.-Geschwindigkeit nicht ab, was auf Sekundär- rkk. zwischen  $C_2H_4$  u. seinen Polymerisationsprodd. hinweist.  $C_2H_4$  u. Naphthalin reagieren unter den Rk.-Bedingungen nicht. Die Rk. ist rein homogen u. als solche von besonderen Einbauten in der Rk.-Kammer unabhängig. Die Aktivierungswärme wurde zu 40 000 cal für die Rk. in Lsg. u. zu 42 100 cal in der Gasphase ermittelt. Der Temp.-Koeff. der Rk. verdoppelt sich je  $15^\circ$  zwischen  $330$  u.  $415^\circ$ . (Ind. Engng. Chem. 30. 183—89. Febr. 1938. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) J. SCHMI.

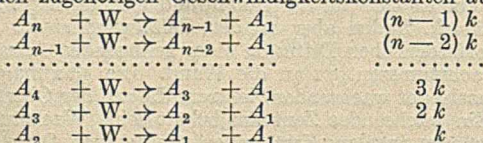
**H. W. Melville**, *Die photochemische Polymerisation von Methylmethacrylatdampf.* Die Kinetik der photochem. Polymerisation von Methacrylsäuremethylesterdampf wird untersucht. Im Licht von Wellenlängen  $> 2300 \text{ \AA}$ , das von der  $COOCH_3$ -Gruppe im Mol. absorbiert wird, findet nahezu quantitative Polymerisation zu einem weißen festen Stoff statt. Licht von kürzeren Wellenlängen wird von der Doppelbindung absorbiert u. führt zu Zerfall des Mol. unter Methanbildung. Die Polymerisation beginnt nach einer Induktionsperiode von einigen Minuten u. läuft auch, wenn die Einstrahlung unterbrochen wird, noch mehrere Tage weiter. Die Geschwindigkeit des Rk.-Fortganges im Dunkeln ist proportional der Fläche des bestrahlten Gefäßes u. dem Methacrylatdruck u. nimmt bei Temp.-Steigerung von  $20$  auf  $83^\circ$  auf etwa  $\frac{1}{5}$  ab. Die wachsenden Polymerisatmoll. besitzen eine solche Größe, daß sie im Gasraum als schwacher Nebel sichtbar sind, ehe sie sich auf der Gefäßwand niederschlagen. Das Hauptwachstum sowie die Dunkelrk. finden aber an der Gefäßwand statt. Die Induktionszeit ergibt sich aus der erforderlichen Diffusion einer genügenden Anzahl von in der Gasphase gebildeten Wachstumszentren an die Wand. Die Maximalgeschwindigkeit der Rk. ist durch die Anzahl der wachsenden Zentren, die auf der Oberflächeneinheit Platz haben, bestimmt. Ein wachsendes Zentrum behält seine Wachstumsfähigkeit in Abwesenheit des Monomeren tagelang fast unverändert; auch  $O_2$ , Äthylen u. Acetylen sind ohne Einfl. auf die Wachstumsfähigkeit in Abwesenheit des Monomeren, während sie durch H-Atome u.  $J_2$ -Moll. aufgehoben wird. Bei Anwesenheit von Methylmethacrylatdampf hemmt  $O_2$  die Bldg. von Wachstumszentren in der Gasphase u. somit den Rk.-Beginn. Die Quantenausbeute der Polymerisation für  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  ist  $> 1$ . Die Polymerisation ist völlig reversibel, bei Erwärmen auf  $300^\circ$  im Vakuum findet Depolymerisation zum Monomeren statt. — Im Gegensatz zu dieser im wesentlichen heterogen verlaufenden Polymerisation findet bei Ggw. von durch Hg-Sensibilisierung erzeugten H-Atomen völlig homogene Polymerisation statt. Die Induktionsperiode fällt hierbei fort u. die Geschwindigkeit ist größer als die der n. Polymerisation, sie ist unabhängig vom  $H_2$ - u. Methacrylatdruck u. der Wurzel aus der Lichtintensität proportional. Die therm. Stabilität dieses Polymeren ist ähnlich der des gewöhnlichen. Durch Verss. mit einem rotierenden Sektor wird festgestellt, daß die mittlere Lebens-



dauer des wachsenden Polymeren bei Ggw. von H-Atomen nur ca.  $10^{-2}$  sec beträgt. Das Wachstum hört auf, wenn zwei wachsende Polymere im Gasraum zusammenstoßen. — Der Wachstumsmechanismus der Methacrylatpolymeren wird diskutiert. Es wird angenommen, daß es sich in Abwesenheit von H-Atomen um Doppelbindungspolymerisation, in ihrer Anwesenheit dagegen um Radikalpolymerisation handelt, woraus der ungeheure Unterschied in den Lebensdauern der wachsenden Polymeren zu verstehen wäre. — Das Absorptionsspektr. von Methylmethacrylat in n-Hexanlsg. wird zwischen  $\lambda = 2200$  u.  $2900 \text{ \AA}$  aufgenommen. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 163. 511—42. 22/12. 1937. Cambridge, Colloid Sci. Labor.) REITZ.

**W. West und Leo Schlessinger**, *Der Mechanismus des photochemischen Zerfalls von Methyl- und Äthyljodid*. Die Endprodd. des photochem. Zerfalls der Alkyljodide im Gebiet der kontinuierlichen Absorption bei etwa  $2500 \text{ \AA}$  u. im Gebiet der 2. bei etwa  $2000 \text{ \AA}$  beginnenden UV-Absorption werden untersucht. — Aus  $\text{CH}_3\text{J}$ -Dampf bei  $25^\circ$  u.  $300 \text{ mm}$  Druck im Licht der Wellenlänge  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  entsteht hauptsächlich Methan neben kleinen Mengen von Äthan u. Äthylen. Etwa  $\frac{1}{3}$  des zers. Jodids wird dabei in Methylendijodid umgewandelt, so daß die früher nur aus dem gebildeten Jod berechneten Quantenausbeuten etwa 4-mal zu klein sind. In Ggw. von Ag-Folie dagegen ist das Hauptrk.-Prod. Äthan neben Methan u. Äthylen, während alles Jod als AgJ erscheint. Die Zerfallsgeschwindigkeit wird dabei durch Ag mindestens auf das 40-fache erhöht. — *Äthyljodid* liefert bei  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  Äthan u. Äthylen in vergleichbaren Mengen. Bei  $\lambda = 2026 \text{ \AA}$  werden daneben kleine Mengen von  $\text{H}_2$  u.  $\text{CH}_4$  beobachtet. Die Anwesenheit von Ag erhöht die Rk.-Geschwindigkeit, ohne indessen großen Einfl. auf die Natur der Rk.-Prodd. auszuüben. Durch ein inertes Fremdgas ( $\text{CO}_2, \text{Ar}$ ), das bis zu einem Druck von 40 at zugesetzt wird, wird die Jodausbeute erhöht, u. zwar nimmt sie ungefähr linear mit der D. des zugesetzten Gases zu, bis sie etwa  $\frac{1}{3}$  der Ausbeute in einem inerten fl. Lösungsm. erreicht. — Unter Berücksichtigung aller Rk.-Prodd. werden folgende Quantenausbeuten bestimmt:  $\lambda = 2026$ : *Methyljodid* 0,002, *Äthyljodid* 0,10, *n-Propyljodid* 0,01, *Isopropyljodid* 0,43.  $\lambda = 2610$ : *n-Propyljodid* 0,01, *Isopropyljodid* 0,17. Für letztere Wellenlänge sind die Ausbeuten bei Methyl- u. Äthyljodid zu klein, um direkt beobachtet werden zu können. Die Analyse der Gasgemische u. festen Rk.-Prodd. wird beschrieben. — Zur Erklärung der Beobachtungen wird folgendes Rk.-Schema aufgestellt: 1. Die schnellste Rk. ist die Wiedervereinigung der freien Alkylradikale mit den Jodatomen, woraus sich die niedrigen Quantenausbeuten erklären. 2. Bei niedrigen Drucken überwiegt die Rk.  $\text{R}' + \text{R}''\text{H}_2\text{J} \rightarrow \text{R}'\text{H} + \text{R}''\text{HJ}$  (z. B.  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{J} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{J}$ ) die Assoziationen  $2\text{R}' \rightarrow \text{R}'_2$  u.  $2\text{J} \rightarrow \text{J}_2$ . 3. Der Jodidzerfall wird beschleunigt in Ggw. jedes Stoffes, der Jodatome entfernt, also durch Ag, das die Jodatome als AgJ fixiert, u. durch ein inertes Gas, welches die Dreierstoff-assoziation der Atome zu Moll. befördert. (J. Amer. chem. Soc. 60. 961—66. April 1938. New York, N. Y., New York Univ., Washington Square Coll., Chem. Labor.) REITZ.

**A. Skrabal**, *Zur Theorie des Depolymerisierungsvorganges in Formaldehydlösungen*. (Vgl. C. 1937. II. 1766.) Für den Depolymerisierungsvorgang von *Polyoxymethylenen* mit endständiger OH-Gruppe ( $A_n = \text{Verb. mit } n \text{ Methylengruppen}$ ) wird folgendes Stufenschema mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten aufgestellt:



Dabei ist der Koeff.  $k$  ein Aggregat von der Form  $k = [\text{H}']k_s + k_w + [\text{OH}']k_a$ ; darin ist für  $25^\circ$  u. die Min.  $k_s = 9,9$ ,  $k_w = 0,053$  u.  $k_a = 1,25 \cdot 10^8$ . Die Hydrolyse der fadenförmigen Polyoxymethylenhydrate ist eine Halbacetalverseifung; die Geschwindigkeit, mit der jedes Mol. reagiert, ist der Zahl der in ihm vorhandenen Äther-O-Atome proportional. Die Depolymerisierung erfolgt fast immer nur auf die Weise, daß von den Enden der Fadenmoll. 1 Mol. des Monomeren abreagiert. Der Vorgang hat Ähnlichkeit mit dem Verlauf der enzymat. Vergärung des Polyvinylalkohols. Die Depolymerisierungen laufen in verd. Lsg. prakt. vollständig ab, in konzentrierterer wss. Lsg. führen sie dagegen zu Gleichgewichten. Es liegt deshalb nahe, aus den obigen Rkk. auf den inversen Vorgang der Polymerisation zu schließen, u. von der Annahme auszugehen, daß die Polymerisierung immer nur durch Anlagerung von monomeren Moll. an die Kettenenden erfolgt. Dieser Schluß wäre berechtigt, wenn die GULDBERGSche Kinetik

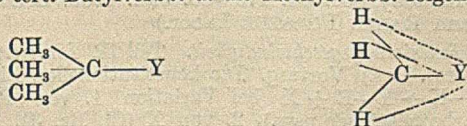


allg. Gültigkeit besäße, was aber nicht erwiesen ist. (Österr. Chemiker-Ztg. 41. 32—38. 20/1. 1938. Graz, Univ.) H. ERBE.

**Preston Veltman und Farrington Daniels**, *Experimentelle Bestimmungen von Aktivierungsenergien beim Zerfall von Alkylhalogeniden*. (J. chem. Physics 6. 175—76. März 1938. Univ. of Wisconsin.) REITZ.

**M. Van Loon und J. P. Wibaut**, *Die Bromierung von Brom-, Chlor- und Fluorbenzol in der Gasphase; der Einfluß der Temperatur und des Katalysators auf den Substitutionstypus*. Mit Hilfe einer automat. arbeitenden Bromierungsapp. (vgl. Original) haben Vff. die Bromierung von *Brombenzol*, *Chlorbenzol* u. *Fluorbenzol* in der Gasphase untersucht. Alle 3 Halogenbenzole zeigen einen Übergang vom o,p-Substitutionstypus zum p-Typus bei ca. 400—450° bei Bromierung mit künstlichem Graphit als Kontaktsubstanz. Bei der Bromierung von *Brombenzol* bei verschied. Temp. wurden die folgenden Ausbeuten an o-, m- bzw. p-Dibrombenzol beobachtet: 380° 23,0, 24,9, 52,1%; 400° 25,6, 33,0, 40,4%; 410° 24,2, 41,6, 34,2%; 420° 24,6, 43,0, 32,4%; 440° 26,0, 47,2, 26,8%; 600° 21,5% p-Verb.; 700° 22,7% p-Verbindung. Aus diesen Werten ergibt sich, daß der Geh. des Rk.-Prod. an o-Verb. prakt. konstant bleibt, so daß die Abnahme an p-Verb. ein genaues Maß für die Änderung des Substitutionstyps ist. Bei der Bromierung von *Chlorbenzol* bei verschied. Temp. ergaben sich folgende Ausbeuten an o-, m- bzw. p-Chlorbrombenzol: 375° 28,4, 21,0, 51,4%; 400° 25,7, 23,3, 45,5%; 425° 25,1, 41,8, 35,0%; 475° 20,4, 53,7, 27,3%. Bei der Bromierung von *Fluorbenzol* bei verschied. Temp. enthielt das Rk.-Prod. die folgenden Mengen an p-Fluorbrombenzol: 360° 71%, 400° 65%, 550° 24%, 600° 23%. Der Einfl. der Temp. auf das Verhältnis der Isomeren, wie es bei diesen Bromierungen beobachtet wurde, kann durch die bestehenden Substitutionstheorien nicht erklärt werden. Einen völlig andersartigen Verlauf nahmen die Bromierungen, als FeBr<sub>3</sub> als Katalysator verwendet wurde. Unter diesen Bedingungen ist die Rk.-Geschwindigkeit so groß, daß die Rk. bereits von 200° an untersucht werden kann. Bei allen 3 Halogenbenzolen bleibt der o,p-Substitutionstyp im ganzen Temp.-Bereich von 200—500° bestehen. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Verwendung von Cu-Bromid als Katalysator erhalten. Die theoret. Anschauungen von SCHEFFER (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 45 [1926]. 522 u. früher) über die Beziehungen zwischen der Rk.-Temp. u. dem bei dieser Temp. erhaltenen Isomerenverhältnis bei Substitutionen im Bzl.-Kern konnten mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse bestätigt werden. Nach den Unters. von HOLLEMAN u. Mitarbeitern wird der Typus einer Substitutionsrk. (o,p- oder m-Substitution) durch den vorhandenen Substituenten bestimmt. Aus den Unters. der Vff. geht dagegen hervor, daß bei Cl-, Br- oder F-Atomen, die bisher als typ. o,p-dirigierende Atome angesehen wurden, die Natur des schon im Bzl.-Kern vorhandenen Atoms nicht der einzige Faktor ist, der den Substitutionstypus bestimmt. Es hängt von der Rk.-Temp. u. der Natur des verwendeten Katalysators ab, ob die Rk. zum o,p-Typus oder zum m-Typus gehört. Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 815—38. 15/7. 1937. Amsterdam, Universität.) CORTE.

**William Taylor**, *Die Struktur aliphatischer Verbindungen: Die Waldensche Umkehrung*. Wie kinet. Messungen verschied. Autoren während der letzten Jahre gezeigt haben, reagieren bei Verbb. vom Typus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OX, CH<sub>3</sub>COOX, XOH (bei der Rk. mit HBr) u. XBr (bei der Rk. mit wss. A.) [X = CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-] die tert.-Butylverbb. bei weitem schneller als die anderen Verbindungen. Die sehr hohe Rk.-Fähigkeit aller tert.-Butylverbb. gegenüber diesen Reagenzien muß irgendeine Beziehung zur Struktur besitzen. Nach Vf. ist diese Erscheinung auf das Verschwinden des letzten α-H-Atoms zurückzuführen, u. Vf. stellt die Hypothese auf, daß das α-H-Atom die Gruppe Y (in Alk Y) bindet, die Substitution erleiden soll. Es ist unwahrscheinlich, daß eine wahre H-Bindung oder H-Brücke das C-Atom mit Y in diesen Verbb. verbindet. Dagegen nimmt Vf. eine Hilfsbindung zwischen jedem α-H-Atom u. Y an, so daß die tert.-Butylverbb. u. die Methylverbb. folgende Formeln besitzen:



Diese Hypothese stützt auch die Theorie von POLANYI u. a. Autoren über die WALDENSCHE Umkehrung. Die α-H—Y-Bindungen neigen dazu, einen positiven („ungesätt.“)



Zustand des Zentral-C-Atoms zu erzeugen u. machen es damit für den Angriff irgendeines negativen Partikels (Anion) geneigter. Demnach sollte die Substitution durch ein Anion erleichtert werden beim Durchlaufen der Reihe  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -,  $\text{C}_2\text{H}_5$ -,  $\text{CH}_3$ -. Wie kinet. Messungen (vgl. WISLIGENUS, Liebigs Ann. Chem. **212** [1882], 239; HECHT, CONRAD u. BRÜCKNER, Z. physik. Chem. **4** [1889], 288) gezeigt haben, trifft dies tatsächlich zu, wenn ein Anion mit einem Alkylhalogenid reagiert. (Receuil Trav. chim. Pays-Bas **56**. 898—99. 15/7. 1937. London, Polytechnic.) CORTE.

**Nikola Pušin und Kasim S. Hrustanović**, *Binäre Systeme, welche Arsenrichlorid und 10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin enthalten*. Vff. bestimmen die Liquiduslinien (die Soliduslinien konnten nur in wenigen Fällen festgelegt werden) von sieben Systemen (vgl. unten) nach dem Verf. der therm. Analyse. Als Ausgangsmaterialien dienten teils Handelspräpp., die vor der Verwendung umkryst. wurden, teils Prodd. eigener Darst., die Reinheitsprüfung geschah durch Best. der Schmelzpunkte. Um eine Zers. der Präpp. bei mehrmaligem Schmelzen zu vermeiden, wurden für jede Konz. frische Einwaagen verwendet. — *AsCl<sub>3</sub>-Diphenylamin*. Aus dem Schmelzmaximum bei 50 Mol.-% u. 76° wird auf die Existenz einer äquimol. Verb. geschlossen; diese Verb. bildet mit Diphenylamin bei 80 Mol.-% dieses Stoffes u. 44° ein Eutektikum. Die Entstehung des Adamsits (10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin) verläuft in zwei Stufen: 1. Zusammentritt der beiden Komponenten  $\text{AsCl}_3$  u. Diphenylamin zur äquimol. Verb. (farblos), 2. Bldg. des Adamsits (gelb), kennlich an der blaugrünen Verfärbung der Lsg., bei höherer Temp. (100—200°). — *AsCl<sub>3</sub>-Adamsit*. Bei 16,6 Mol.-% Adamsit u. 38° tritt im Zustandsdiagramm ein Übergangspunkt auf, der der Bldg. der (roten) Verb.  $\text{ClAs}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH} \cdot 5 \text{AsCl}_3$  zugeordnet wird. Diese Verb. zerfällt oberhalb 38° in ihre Komponenten u. gelangt beim Abkühlen reversibel zur Abscheidung. — *AsCl<sub>3</sub>-Toluidin*. Die an  $\text{AsCl}_3$  reichen Gemische sind sehr viscos u. krystallisieren schwer. In allen 3 Systemen (o-, m- u. p-Toluidin) treten Schmelzmaxima bei 75 Mol.-%  $\text{AsCl}_3$  auf, die auf die Existenz beständiger Verbb. hinweisen. Die Verb. mit o-Toluidin schmilzt bei 146°, die mit m-Toluidin bei 162° u. die mit p-Toluidin bei 200°; alle 3 Verbb. sind farblos. Im Zustandsdiagramm *AsCl<sub>3</sub>-m-Toluidin* wurde bei 50 Mol.-% u. 97° ein Übergangspunkt beobachtet, der einer bei höherer Temp. in die Komponenten zerfallenden Verb. zugeordnet wird; auch im System *AsCl<sub>3</sub>-o-Toluidin* besteht wahrscheinlich eine äquimol. Verb., während die Unters. des Zustandsdiagrammes *AsCl<sub>3</sub>-p-Toluidin* einen derartigen Schluß bisher nicht erlaubt. — *Adamsit-Diphenylamin* Die Komponenten bilden miteinander lediglich mechan. Gemische, die Liquiduslinie besteht aus einem Ast, der die FF. der Komponenten miteinander verbindet. — *Adamsit-Chloracetophenon*. Diese beiden Stoffe bilden ein einfaches eutekt. System, der eutekt. Punkt wurde bei 10 Mol.-% Adamsit u. 50° gefunden. (Ber. dtsh. chem. Ges. **71**. 798—801. 6/4. 1938. Belgrad, Jugoslawien, Univ., Techn. Fakultät, Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) WEIBKE.

**W. F. Seyer, K. Martin und L. Hodnett**, *Systeme von Schwefeldioxyd mit isomeren Xylole*. Die F.-Diagramme der Systeme von  $\text{SO}_2$  mit o-Xylol (I), m-Xylol (II) u. p-Xylol (III) werden aufgenommen. In allen drei Fällen findet sich keinerlei Anzeichen für eine Verb.-Bldg., u. die F.-Kurven weisen nur je ein Eutektikum auf. Mit Hilfe der Gleichung  $\ln N = (-L/R) [(1/T) - (1/T_m)]$  werden die latenten Schmelzwärmen berechnet. Nur im Falle von Verb. I ergibt sich Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert, während bei II u. III die Abweichungen beträchtlich sind. Das Syst.  $\text{SO}_2$ -I verhält sich demnach wie eine ideale Lsg.; das mit II weicht davon im negativen, das mit III im positiven Sinne ab. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 362—63. 8/2. 1937. Vancouver, B. C., Univ. of British Columbia.) H. ERBE.

**Christopher L. Wilson**, *Ionisierungsgeschwindigkeit*. Teil I. *Ionisierung von C-H-Bindungen*. Vortrag. Übersicht über die Ionisierungstheorie der Prototropie u. die quantitativen Beziehungen zwischen Rk.-Geschwindigkeiten u. Wasserstoffionisierung. (Trans. Faraday Soc. **34**. 175—85. Jan. 1938. London, Univ. Coll., Sir WILLIAM RAMSAY and RALPH FORSTER Labor.) REITZ.

**E. D. Hughes**, *Ionisierungsgeschwindigkeit*. Teil II. *Ionisierung von C-Halogenbindungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vortrag. Die konstitutionellen Einflüsse auf die Substitutionsrkn.  $\text{Y} + \text{R}-\text{X} \rightarrow \text{Y}-\text{R} + \text{X}$  bei Variation 1. von R (Alkyl-, Aryl- u. Carboxylgruppen, Carboxylationen usw.), 2. von X (Cl, Br, J), u. 3. von Y ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{AcO}^-$ , Cl<sup>-</sup>), sowie Lösungs- u. Temp.-Einflüsse werden diskutiert. (Trans. Faraday Soc. **34**. 185—202. Jan. 1938. London, Univ. Coll.) REITZ.



**H. Mark**, *Über den Ersatz adsorbierter kleiner Moleküle durch größere*. Es sind eine Reihe von Vorgängen bekannt, bei denen kleine adsorbierte Moll. (W., A., Aceton u. a.) bevorzugt durch größere ersetzt werden, z. B. beim substantiven Aufziehen von Farbstoffen oder beim Zusammenbringen von in W. befindlichen Cellulosefasern mit Gerbstoffen. Im allg. werden durch ein größeres Mol. mehrere W.-Moll. desorbiert. Betrachtungen über die energet. Verhältnisse solcher Vorgänge zeigen, daß es auf das Verhältnis der Phasenvoll. oder der Zustandsintegrale ankommt, welche das eine Mal z. B. dem einen frei beweglichen Farbstoffmol., das andere Mal den  $n$  statist. vertauschbaren W.-Moll. zukommt. Da das letztere Phasenvol. erheblich größer ist, ist der Unterschied in der freien Energie zwischen beiden Zuständen negativ, d. h. es erfolgt eine Abnahme der freien Energie bei Ersatz der  $n$ -W.-Moll. durch das Farbstoffmolekül. (Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 343—44, 20/7. 1937. Wien, I. Chem. Univ.Labor.) ULMANN.

**W. A. Cowdrey, E. D. Hughes, T. P. Nevell und C. L. Wilson**, *Aliphatische Substitution und die Waldensche Umkehrung. III. Vergleich der Geschwindigkeiten der Inversion und der Substitution bei der Umsetzung von Bromidionen mit  $\alpha$ -Brompropionsäure unter Anwendung von radioaktivem Brom*. (II. vgl. HUGHES u. Mitarbeiter, C. **1937**. I. 2758; vgl. auch C. **1937**. II. 3148.) Vff. untersuchen die Rk.-Kinetik der Einw. von teilweise radioaktiviertem LiBr auf *d*- $\alpha$ -Brompropionsäure (aus Milchsäure;  $[\alpha]_D^{20} + 20,7^\circ$ ). Die bimol. Geschwindigkeitskonstante für den Austausch der radioakt. Br-Ionen  $k = 5,15 \times 10^4 (\pm 0,50)$  stimmt befriedigend mit der früher zu  $5,24 \times 10^{-4}$  ermittelten Geschwindigkeitskonstante der WALDENSCHEN Umkehrung überein. Dieser Befund bestätigt die Annahme, daß der Halogen austausch bei der Einw. von Halogeniden auf  $\alpha$ -Halogenpropionsäuren unter WALDENSCHER Umkehrung erfolgt. (J. chem. Soc. [London] **1938**, 209—11. Febr. London, Univ. College, Sir WILLIAM RAMSAY and RALPH FORSTER Laborr.) OSTERTAG.

**Geoffrey Gee und Eric K. Rideal**, *Studien über die Autoxydation monomolekularer Schichten. I. Der Mechanismus der Autoxydation von Maleinanhydrid- $\beta$ -elaeostearin*. Die Autoxydation von monomol. Maleinanhydrid- $\beta$ -elaeostearinschichten wird kinet. untersucht. Die Rk. kann durch Hydrochinonzusatz zum Stillstand gebracht werden. Der Prozeß ist ident. mit dem als Trocken von Ölen bezeichneten Vorgang. Er besteht in prim. Autoxydation, der Polymerisation des Oxydationsprod. folgt. Es wird ein über freie Radikale verlaufender Mechanismus für die Rk. angenommen, mit dem die beobachtete Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit vom  $p_H$  im Einklang steht. Die Genauigkeit der Verss. ist jedoch nicht groß genug, um die ebenfalls untersuchten Druck- u. Temp.-Effekte auf die einzelnen Rk.-Abschnitte quantitativ zu analysieren. (J. chem. Physics **5**, 794—801. Okt. 1937. Cambridge, Univ.) H. ERBE.

**Geoffrey Gee**, *Studien über die Autoxydation monomolekularer Schichten. II. Katalysatoren und Inhibitoren*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht den Einfl. von  $CoSO_4$  in verschied. Konz. u. bei verschied.  $p_H$  auf die Geschwindigkeit der Autoxydation von monomol. Schichten von Maleinanhydrid- $\beta$ -elaeostearin. Die Rk. läuft mit wachsender Konz. des Katalysators schneller ab. Mit  $Pb(CH_3COO)_2$  oder  $MnSO_4$  werden weniger durchsichtige Ergebnisse erhalten. Bei der Verwendung von Pro- u. Antioxydantien (Hydrochinon, Piperidin, Jodacercicacia, *p*-Nitramilin) lassen sich mehrere Typen reaktionsbeeinflussender Stoffe unterscheiden. Allg. hängt der katalyt. Einfl. sowohl in Richtung als auch in der Stärke vom  $p_H$  des Substrats ab. Die Ergebnisse werden vom Standpunkt des in der 1. Mitt. (vorst. Ref.) entwickelten Mechanismus diskutiert; die halbquantitative kinet. Behandlung gibt im großen u. ganzen die experimentellen Beobachtungen richtig wieder. (J. chem. Physics **5**, 801—07. Okt. 1937.) H. ERBE.

**A. E. Alexander und E. K. Rideal**, *Reaktionskinetik in Filmen. Die Hydrolyse langkettiger Ester*. Mit Hilfe der Messung von Oberflächendruck u. -potentialen verfolgen Vff. quantitativ die alkal. u. saure Hydrolyse folgender langkettiger Ester in monomol. Schichten: Alkal. Hydrolyse von: *Trilaurin* (F. 46,0°), *Tripalmitin* (F. 64,2°),  $\alpha, \alpha'$ -*Dipalmitin* (F. 71°),  $\alpha$ -*Monopalmitin* (F. 75,5°), *Äthylpalmitat* (F. 25,0°), *n*-*Butylpalmitin*, *Methylstearat*, *Octadecylacetat*, *Äthylstearat*, *Cetylpropionat* u. *Cetylpalmitat*; saure Hydrolyse von *Octadecylacetat*. Für die Rk.-Geschwindigkeit werden allg. Gleichungen abgeleitet u. ihr Gültigkeitsbereich diskutiert. Es zeigt sich, daß die Rk.-Geschwindigkeit stark von Änderungen der mol. Orientierung u. von den Rk.-Prodd. abhängt, sofern diese im Film verbleiben. Aktivierungsenergie u. Geschwindigkeit nähern sich im ausgebreiteten Zustande den für homogenen Lsgg. bekannten Werten, u. im Vgl. zum kondensierten Zustand ist die Aktivierungsenergie erhöht, obgleich sich



die absol. Geschwindigkeit nur wenig verändert. Wenn keine ster. Hinderung auftritt, nimmt der Faktor  $p$  in der Gleichung  $k = p \cdot Z \cdot e^{-E/RT}$  den Wert 1 an, es gilt also die gewöhnliche Beziehung  $k = Z \cdot e^{-E/RT}$ , was im kondensierten Zustande der Fall ist; in Lsg. u. im ausgebreiteten Zustande hat  $p$  jedoch geringere Werte. Die Gründe dafür werden diskutiert. Die für den kondensierten Zustand gefundene hohe Aktivierungsenergie ( $\sim 18\,000$  cal) wird für die wahre gehalten, u. es wird angenommen, daß in den besprochenen Fällen der Wert des ster. Faktors nie kleiner als  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  ist. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 163. 70—89. 5/11. 1937.) H. ERBE.

**B. Moldawski, G. Kamuscher und S. Liwischitz**, *Die Dehydrierung des Cyclohexans an Sulfid- und Oxydkatalysatoren*. Bei der Dehydrierung von  $C_6H_{12}$  über  $MoS_2$ , das durch Red. von  $MoS_3$  erhalten ist, bei Temp. zwischen 440 u. 465° wird zu Beginn der Rk. teilweise Spaltung ( $CH_2$ -Bldg.) beobachtet, die auf die Ggw. von restlichem  $MoS_3$  zurückgeführt wird.  $MoS_2$  auf  $SiO_2$ -Gel zeigt geringere dehydrierende Wrkg. (ca. 30%)<sub>0</sub>, noch geringere Wrkg. hat  $WS_2$  auf  $SiO_2$ -Gel. Mit  $CoS + MoS_2 + H_3PO_4$  auf akt. Kohle werden zunächst bessere Ergebnisse erhalten als mit  $MoS_2$ , jedoch läßt die Wrkg. bald nach; noch größer ist die Aktivität von  $MoS_2 + CoS$  ohne Träger, auch hier geht aber die Wrkg. im Laufe der Zeit zurück. Die größte Wirksamkeit, etwa die 25-fache derjenigen des  $MoS_2$ , wird bei  $Cr_2O_3$  (Darst. nach LAZIER u. VAUGHEN, C. 1932. II. 2593) festgestellt; dieser Katalysator behält seine Aktivität, ebenso wie  $MoS_2$ , sehr lange. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 131—37. 1937.) R. K. MÜLLER.

**S. S. Kurtz jr. und A. L. Ward**, *Der „Refractivity Intercept“ und die Gleichung für die spezifische Refraktion von Newton*. I. *Entwicklung des „Refractivity Intercept“ und Vergleich mit Gleichungen für die spezifische Refraktion*. Die NEWTONsche Gleichung für die spezif. Refraktion gibt, wie eine eingehende statist. Unters. der für Paraffin-KW-stoffe bekannten Daten zeigt, die Beziehung zwischen spezif. Refraktionsindex u.  $D$  für Reihen von isomeren KW-stoffen richtig wieder, nicht aber die Gleichungen von GLADSTONE u. DALE, LORENTZ u. LORENZ u. von EYKMAN; das liegt daran, daß diese letzteren Gleichungen den Einfl. der Temp. u. der Konst. auf die Brechungsindex- $D$ -Kurven nicht berücksichtigen. — Es zeigt sich, daß die als „Refractivity Intercept“ bezeichnete Größe  $n - d/2$  ( $n$  = Brechungsindex,  $d$  =  $D$ .) für die Klassifizierung von KW-stoffen homologer Reihen u. die Analyse von KW-stoffgemischen gute Dienste leistet. Es wird eine elektron. Interpretation des „Refractivity Intercept“ u. der NEWTONschen Gleichung gegeben. (J. Franklin Inst. 222. 563—92. 1936.) H. ERBE.

**W. S. Gutyrja**, *Über einige geometrische Eigenschaften des Kohlenstofftetraeders und die Exaltationen der Molekularrefraktion einiger Diolfine*. (Vgl. C. 1937. I. 3938.) Die Mol.-Refr.-Konstante (Atomkonstante)  $K$  kann statt nach der früher mitgeteilten Formel  $K = b - a \cdot e/n$  zweckmäßiger berechnet werden nach  $K = b_1 - a_1 \eta/l$ , wobei  $b_1$  u.  $a_1$  Konstanten sind,  $\eta$  die Summe der Winkel zwischen den Bindungen,  $l$  die mittlere Bindungszähligkeit des C-Atoms ist, also  $l = 4/p$  ( $p$  für C—C 4, für C=C 3, für C≡C 2); für die verschied. Spektrallinien sind folgende Konstanten einzusetzen:  $H_\alpha$ :  $b_1 = 3,76$ ,  $a_1 = 0,00200$ ;  $D_{Na}$ :  $b_1 = 3,80$ ,  $a_1 = 0,00205$ ;  $H_\beta$ :  $b_1 = 3,89$ ,  $a_1 = 0,00215$ ;  $H_\gamma$ :  $b_1 = 3,93$ ,  $a_1 = 0,00214$ . Die nach dieser Formel berechneten Mol.-Refraktionen für  $D$  zeigen gegenüber den experimentellen Werten bei den Diolfinen mit 5—11 C-Atomen Exaltationen zwischen +1,00 u. +2,28, wobei die Atomkonstanten eines anormalen Atoms zwischen 3,98 u. 4,27 schwanken. Für Ringsysteme ist die „Oscillationshypothese“ zu Hilfe zu nehmen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 212—18. 1937.) R. K. MÜLLER.

**George Glockler und F. T. Wall**, *Bindungskraftkonstanten und Schwingungsfrequenzen einiger Kohlenwasserstoffe*. Für *Methylacetylen* (I), *Dimethylacetylen* (II), *Acetylen*, *Diacetylen* (III), *Athan* u. *Methan* werden mit Hilfe von Valenzkräften 29 Frequenzen für den fl. u. gasförmigen Zustand berechnet u. mit dem Experiment verglichen. Die ermittelten Frequenzen umfassen alle nichtentarteten u. im Falle des  $CH_4$  auch die entarteten Schwingungen. Die Anwendung einer Gruppe von 5 Kraftkonstanten führt zu recht guten Ergebnissen. Für jeden der betrachteten Aggregatzustände müssen nur wenig voneinander verschied. Ansätze gemacht werden. Die Übereinstimmung der errechneten Werte mit den tatsächlich beobachteten ist im allg. ziemlich gut. Die größte Abweichung zeigt die C—C-Frequenz von III. Die für die C≡C-Frequenz in I u. II berechneten Werte liegen zu hoch. Demnach scheint die dreifache Kohlenstoffbindung durch Ersatz von H durch  $CH_3$  geschwächt zu werden. —



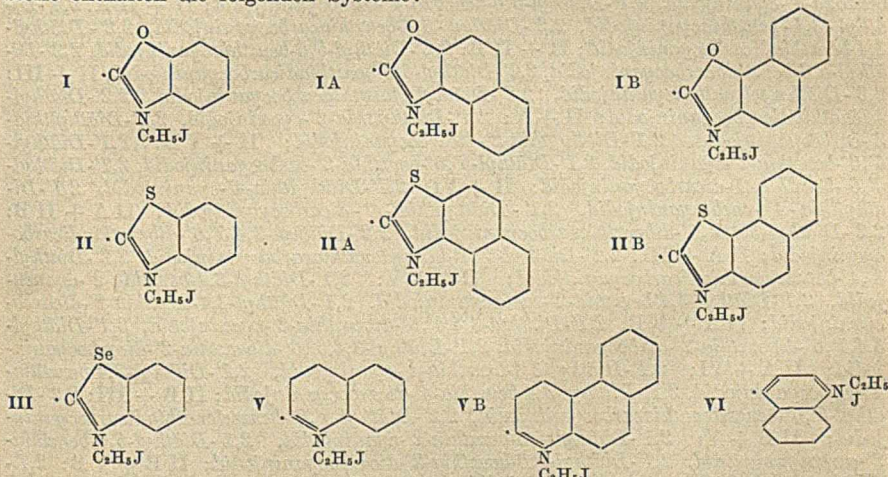
Die Kraftkonstanten sind, mit Ausnahme der für die C—C-Einfachbindung, für den gasförmigen Zustand größer als für den flüssigen. Für das bes. Verh. der C—C-Bindung liegt keine Erklärung vor. (J. chem. Physics 5. 813—17. Okt. 1937. Minneapolis, Minnesota, Univ.)

H. ERBE.

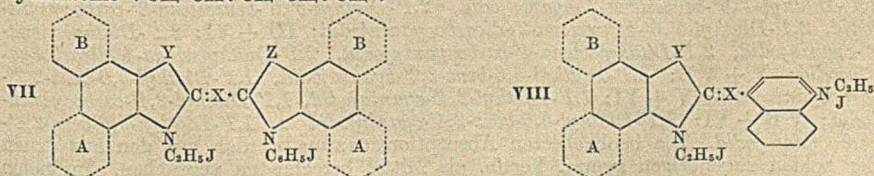
**Sho-Chow Woo**, *Bemerkungen über die Grundfrequenzen des Dicyanmoleküls*. Eine genauere Berechnung der innermol. Kraftkonstanten des (CN)<sub>2</sub>-Mol. unter Mitberücksichtigung der Deformationsschwingungen läßt die früher von WOO u. BADGER (C. 1932. II. 21) gegebene Zuordnung des (CN)<sub>2</sub>-Schwingungsspekt. plausibel erscheinen, während die von EUCKEN u. BERTRAM (C. 1936. I. 3655) angegebene etwas abweichende Zuordnung unwahrscheinlich hohe Werte für die Deformationskraftkonstanten liefert. Die gute Darst. des Temp.-Verlaufes der spez. Wärmen des (CN)<sub>2</sub>-Mol., die EUCKEN u. BERTRAM mit ihrer Zuordnung erhielten, ist allerdings mit der Zuordnung von WOO nicht möglich. Durch Vgl. mit anderen gestreckten Moll. kann indessen ebenfalls gezeigt werden, daß die Deutung der niedrigen Frequenz 230 cm<sup>-1</sup> als Frequenz der Deformationsschwingung  $\nu_4(a)$  wahrscheinlicher ist als die Zuordnung  $\nu_4(a) = 740$  cm<sup>-1</sup>. (Z. physik. Chem. Ab. B 37. 399—402. Okt. 1937. Shanghai, Academia Sinica, National Research Inst. of Chem.)

REITZ.

**Bernard Beilenson, Nellie I. Fisher und Frances M. Hamer**, *Ein Vergleich der Absorptionsspektren einiger typischer unsymmetrischer Cyaninfarbstoffe*. Es werden 105 asymm. Äthyljodide der Cyaninreihe, die 2 ungleiche heterocycl. Kerne durch 1, 3 oder 5 Methylengruppen verbunden enthalten, dargestellt, u. die Absorptionskurven ihrer methylalkoh. Lsgg. werden unter Standardbedingungen aufgenommen. Die Farbstoffe enthalten die folgenden Systeme:



Kombinationen mit I, IA, I B, II, II A, II B, III, V u. V B geben Farbstoffe der allg. Formel VII, in der Y u. Z —O—, —S—, —Se— oder —CH: CH— darstellen, solche mit VI Farbstoffe, die nach VIII konstituiert sind. In VII u. VIII bedeutet X in der Cyaninreihe : CH·, in der Carbocyaninreihe : CH·CH: CH· u. in der Dicarbo-cyaninreihe : CH·CH: CH·CH: CH·.



Im einzelnen werden untersucht: I + IA: 2,2'-Diäthyl-3,4-benzoxacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4-benzoxacarbo-cyaninjodid; I + I B: 2,2'-Diäthyl-5,6-benzoxacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-5,6-benzoxacarbo-cyaninjodid; I + II: 2,2'-Diäthylzathiacyaninjodid, 2,2'-Diäthylzathiacarbo-cyaninjodid; I + II A: 2,2'-Diäthyl-3',4'-benzoxathiacyaninjodid,



2,2'-Diäthyl-3',4'-benzozathiacarbocyaninjodid; I + II B: 2,2'-Diäthyl-5',6'-benzozathiacarbocyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-5',6'-benzozathiacarbocyaninjodid; I + III: 2,2'-Diäthyl-oxaselenacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-oxaselenacarbo-cyaninjodid; I + V: 2,1'-Diäthyl-oxa-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-oxa-2'-carbocyaninjodid; I + VB: 2,1'-Diäthyl-5',6'-benzoxa-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5',6'-benzoxa-2'-carbocyaninjodid; I + VI: 2,1'-Diäthyl-oxa-4'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-oxa-4'-carbocyaninjodid; IA + IB: 2,2'-Diäthyl-3,4,5',6'-dibenzoxacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4,5',6'-dibenzoxacarbo-cyaninjodid; IA + II: 2,2'-Diäthyl-3,4-benzozathiacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4-benzozathiacarbocyaninjodid; IA + II A: 2,2'-Diäthyl-3,4,3',4'-dibenzozathiacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4,3',4'-dibenzozathiacarbocyaninjodid; IA + II B: 2,2'-Diäthyl-3,4,5',6'-dibenzozathiacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4,5',6'-dibenzozathiacarbocyaninjodid; IA + III: 2,2'-Diäthyl-3,4-benzoxaselenacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4-benzoxaselenacarbo-cyaninjodid; IA + V: 2,1'-Diäthyl-3,4-benzoxa-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-3,4-benzoxa-2'-carbocyaninjodid; IA + VB: 2,1'-Diäthyl-3,4-benzoxa-4'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-3,4-benzoxa-4'-carbocyaninjodid; IB + II: 2,2'-Diäthyl-5,6-benzozathiacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-5,6-benzozathiacarbocyaninjodid; IB + II A: 2,2'-Diäthyl-5,6,3',4'-dibenzozathiacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-5,6,3',4'-dibenzozathiacarbocyaninjodid; IB + II B: 2,2'-Diäthyl-5,6,5',6'-dibenzozathiacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-5,6,5',6'-dibenzozathiacarbocyaninjodid; IB + III: 2,2'-Diäthyl-5,6-benzoxaselenacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-5,6-benzoxaselenacarbo-cyaninjodid; IB + V: 2,1'-Diäthyl-5,6-benzoxa-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5,6-benzoxa-2'-carbocyaninjodid; IB + VB: 2,1'-Diäthyl-5,6,5',6'-dibenzoxa-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5,6,5',6'-dibenzoxa-2'-carbocyaninjodid; IB + VI: 2,1'-Diäthyl-5,6-benzoxa-4'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5,6-benzoxa-4'-carbocyaninjodid; II + II A: 2,2'-Diäthyl-3,4-benzthiacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4-benzthiacarbocyaninjodid; II + II B: 2,2'-Diäthyl-5,6-benzthiacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-5,6-benzthiacarbocyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4-benzthiadicarbocyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4-benzthiadicarboninjodid; II + III: 2,2'-Diäthyl-3,4-benzthiacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4-benzthiacarbocyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4-benzthiadicarbocyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4-benzthiadicarboninjodid; II + V: 2,1'-Diäthyl-3,4-benzthia-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-3,4-benzthia-2'-carbocyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-3,4-benzthia-2'-dicarbocyaninjodid; II + VB: 2,1'-Diäthyl-5',6'-benzthia-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5',6'-benzthia-2'-carbocyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5',6'-benzthia-2'-dicarbocyaninjodid; II + VI: 2,1'-Diäthyl-3,4,5',6'-dibenzthiacyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-3,4,5',6'-dibenzthiacarbocyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-3,4,5',6'-dibenzthiadicarbocyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-3,4,5',6'-dibenzthiadicarboninjodid; II A + II B: 2,2'-Diäthyl-3,4,5',6'-dibenzthiacyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3,4,5',6'-dibenzthiacarbocyaninjodid; II A + III: 2,2'-Diäthyl-3',4'-benzselena-thiacarbocyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-3',4'-benzselena-thiacarbocyaninjodid; II A + V: 2,1'-Diäthyl-3,4-benzthia-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-3,4-benzthia-2'-carbocyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-3,4-benzthia-2'-dicarbocyaninjodid; II A + VI: 2,1'-Diäthyl-3,4-benzthia-4'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-3,4-benzthia-4'-carbocyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-3,4-benzthia-4'-dicarbocyaninjodid; II B + III: 2,2'-Diäthyl-5',6'-benzselena-thiacarbocyaninjodid, 2,2'-Diäthyl-5',6'-benzselena-thiacarbocyaninjodid; II B + V: 2,1'-Diäthyl-5,6-benzthia-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5,6-benzthia-2'-carbocyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5,6-benzthia-2'-dicarbocyaninjodid; II B + VB: 2,1'-Diäthyl-5,6,5',6'-dibenzthia-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5,6,5',6'-dibenzthia-2'-carbocyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5,6,5',6'-dibenzthia-2'-dicarbocyaninjodid; II B + VI: 2,1'-Diäthyl-5,6-benzthia-4'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5,6-benzthia-4'-carbocyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5,6-benzthia-4'-dicarbocyaninjodid, 2,1'-Diäthyl-5,6-benzthia-4'-dicarbocyaninjodid; III + V: 2,1'-Diäthylselena-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthylselena-2'-carbocyaninjodid, 2,1'-Diäthylselena-4'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthylselena-4'-carbocyaninjodid, 2,1'-Diäthylselena-4'-dicarbocyaninjodid, 2,1'-Diäthylselena-4'-dicarbocyaninjodid; III + VI: 2,1'-Diäthylselena-2'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthylselena-2'-carbocyaninjodid, 2,1'-Diäthylselena-4'-cyaninjodid, 2,1'-Diäthylselena-4'-carbocyaninjodid, 2,1'-Diäthylselena-4'-dicarbocyaninjodid, 2,1'-Diäthylselena-4'-dicarbocyaninjodid; V + VB: 1,1'-Diäthyl-5,6-benz-2,2'-cyaninjodid, 1,1'-Diäthyl-5,6-benz-2,2'-carbocyaninjodid; V + VI: 1,1'-Diäthyl-2,4'-cyaninjodid, 1,1'-Diäthyl-2,4'-carbocyaninjodid; VB + VI: 1,1'-Diäthyl-5,6-benz-2,4'-cyaninjodid u. 1,1'-Diäthyl-5,6-benz-2,4'-carbocyaninjodid. Die beobachteten Absorptionsmaxima werden mit den aus denen der beiden zugehörigen symm. Verbb. als Mittel berechneten verglichen. In vielen Fällen herrscht enge Übereinstimmung zwischen den berechneten u. den gemessenen Werten. In der Carbocyaninreihe ist die Übereinstimmung am besten. Ist ein Chinolinring anwesend, so hat die beobachtete Frequenz die Neigung, von der berechneten abzuweichen. Die durch Verlängerung der die N-Atome verbindenden C-Kette von 3



auf 5 Glieder hervorgerufene Frequenzverminderung ist größer als die, welche durch Übergang von 5 auf 7 Glieder verursacht wird, was aber nur für chinolinringfreie Systeme gilt. Einführung von Chinolin bedingt Anomalien. Im Hinblick auf ihren Einfl. auf die Frequenz sind cycl. u. acycl. C-Atome der Kette nicht gleichwertig. Die Frequenzerniedrigung durch Einführung von 2 Bzl.-Ringen ist um so geringer, je länger die Kette zwischen den N-Atomen wird. Die Werte werden bei Ggw. eines Chinolinkernes erniedrigt. Die Einführung eines Bzl.-Ringes ruft fast immer eine Frequenzerniedrigung hervor; in der Carbocyninreihe zeichnen sich die Werte durch große Regelmäßigkeit aus. Auch in diesem Falle treten mit Einführung eines Chinolinkernes Unregelmäßigkeiten auf. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 163. 138—55. 5/11. 1937.)

H. ERBE.

**Deodata Krüger und Herta Rudow, Spektrographische Untersuchungen an substantiven Färbungen von Cellulosefolien (Heliozell und Cuprophan).** Es wird die Änderung des Absorptionsspektr. folgender substantiver Farbstoffe: *Congocorinth G*, *Diaminblau AZ (I)*, *Erica B konz. (II)*, *Benzoechscharlach 8 BS (III)*, *Diaminblau G (IV)*, *Benzoazurin G*, *Columbiablau G (V)*, *Brilliantazurin B*, *Chicagoblau B (VI)* bei ihrer intramolekularen Einlagerung in Cellulose untersucht. Die Färbungsverss. mit *Heliozell*folien werden mit Lsgg. der Na-Salze der Farbstoffe aus NaCl-haltiger Flotte bei 80° vorgenommen. Die graph. Darst. der Ergebnisse läßt erkennen, daß in allen Fällen bei den Farbstoffen in den Folien eine Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber der wss. Lsg. nach der langwelligeren Seite hin eintritt. Der Übergang in den angeregten Zustand erfolgt also im adsorbierten Zustand leichter als in wss. Lösung. Die Verschiebung schwankt zwischen 30  $\mu$  bei V u. VI u. etwa 7—8  $\mu$  bei II u. III. Bei Verb. I zeigt sich ein Einfl. der Vorbehandlung der Folie auf die Lage des Maximums. Bei einigen Farbstoffen zeigt sich, im allg. an der langwelligen Seite des Maximums, ein „Buckel“, u. bei IV u. V bilden sich deutlich 2 Maxima aus, deren relative Höhe bei V von der NaCl-Konz. der Flotte abhängig ist. Die Buckelbildg. beruht, wie bes. Verss. zeigen, nicht auf einer Uneinheitlichkeit des Farbstoffes; es wird vielmehr angenommen, daß sie mit der Ggw. orientiert eingelagerter Farbstoffaggregate in der Folie in Zusammenhang steht. Die Verss. mit *Cuprophan*folien führen zu den gleichen Ergebnissen wie die mit *Heliozell*folien; die Größe der Verschiebung des Absorptionsmaximums ist also unabhängig von der Feinstruktur der Folie; sie wird auch durch geringe Verunreinigungen aus dem Viscose- oder Kupferprozeß, sowie durch die Ggw. akt. COOH-Gruppen u. a. in der regenerierten Cellulose nicht beeinflusst. Der Gesamtverlauf der Absorptionskurve ist in beiden Folienarten nicht immer völlig derselbe. Bei V ist die relative Höhe der beiden Maxima für die Viscose- u. Kupferfolie verschied., wie sie auch ähnlich durch die NaCl-Konz. beeinflusst wird, während NaCl-Zusatz zur wss. Farbstofflsg. in den meisten Fällen auf die Absorptionskurven keinen Einfl. hat. Erniedrigung der Färbetemp. von 80 auf 20° führt bei allen Farbstoffen zur schwächeren Ausbildg., wenn nicht zu völligem Verschwinden des Buckels; die Lage des Maximums wird jedoch im allg. nicht verändert. Es wird angenommen, daß die Farbstofflsg. bei höheren Temp. zwar höher dispers sind als bei Raumtemp., aber, unter den Vers.-Bedingungen, immer noch größere Aggregate enthalten, die sich bei 80° in stärkerem Maße am Färbvorgang beteiligen als bei 20°, weil bei der höheren Temp. infolge von Quellung die für die Farbstoffeinlagerung in Betracht kommende interkristallinen Bereiche aufgeweitet sind. Die Aggregate können bei niedriger Temp. wegen der eingetretenen Schrumpfung nicht wieder herausdiffundieren. (Ber. dtsch. chem. Ges. 71. 707—12. 6/4. 1938. Berlin.)

H. ERBE.

**Pierre Lambert und Jean Lecomte, Die ultraroten Absorptionsspektren von isomeren aliphatischen Kohlenwasserstoffen.** Die ultraroten Absorptionsspektren von *Pentan*, *Isopentan* u. 17 Octanisomeren (*n-Octan*, *Methyl-2-heptan*, *Methyl-3-heptan*, *Methyl-4-heptan*, *Äthyl-3-hexan*, *Dimethyl-2,2-hexan*, *Dimethyl-3,3-hexan*, *Dimethyl-2,3-hexan*, *Dimethyl-2,4-hexan*, *Dimethyl-2,5-hexan*, *Dimethyl-3,4-hexan*; *Trimethyl-2,3,4-pentan*, *Trimethyl-2,2,4-pentan*, *Trimethyl-2,3,3-pentan*, *Trimethyl-2,2,3-pentan*, *Methyl-2-äthyl-3-pentan* u. *Tetramethyl-2,2,3,3-butan*) wurden zwischen 500 u. 1450  $\text{cm}^{-1}$  untersucht. Zwischen 722 u. 735  $\text{cm}^{-1}$  haben das *n-Octan* u. seine wenig verzweigten Isomeren (Methylheptane) eine starke Bande, die bei den Dimethylhexanen nach 735—780  $\text{cm}^{-1}$  verschoben ist. Die Trimethylpentane haben nur schwache Absorptionsmaxima in dem Gebiet zwischen 720 u. 770  $\text{cm}^{-1}$ . Zwischen 500 u. 700  $\text{cm}^{-1}$  haben die Methylheptane keine oder nur schwache Banden, die Dimethylhexane häufig gut ausgeprägte Maxima. Das Auftreten von Banden in der Gegend von 1120—1170  $\text{cm}^{-1}$



hängt von der Verzweigung der Kette ab, da sie durch eine Deformationschwingung  $[\delta(\text{CH})]$  hervorgerufen werden. Zwei Banden, im Mittel bei 1375 u. 1450  $\text{cm}^{-1}$ , werden mit der Anzahl der  $\text{CH}_2$ - u.  $\text{CH}_3$ -Gruppen in Verb. gebracht. Die Ergebnisse können zur Unters. von Treibstoffen benutzt werden. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 206. 1174—76. 11/4. 1938.) LINKE.

**Earle S. Ebers und Harald H. Nielsen**, *Zwei Banden im Infrarotspektrum von Formaldehyd*. Vff. haben das vollständige Spekt. von Formaldehyddampf im Gebiet von 1,0—15,0  $\mu$  mit einem Prismenspektrometer vom WADSWORTH-Typ untersucht. Der Spektralbereich von 7,0—12,0  $\mu$  wurde außerdem mit Gitterspektrometern hoher Dispersion (WOODSche Gitter mit 800 bzw. 1200 Linien/inch) aufgenommen. Die beiden untersuchten infraroten Banden, bei denen die Schwingung des elektr. Momentes senkrecht zur Symmetrieachse stattfindet, werden den senkrecht aufeinander stehenden Schwingungen  $\nu_5$  u.  $\nu_6$  (in der SUTHERLAND u. DENNISONschen Bezeichnung) zugeordnet. Ihre Schwerpunkte liegen bei 1278 u. 1165  $\text{cm}^{-1}$ . Die anormalen Abstände zwischen den Rotationslinien werden als Wechselwrg. zwischen Rotation u. zwei nur schwach anisotropen Schwingungen gedeutet. (J. chem. Physics 5. 822—27. Okt. 1937. Ohio, Univ. Columbus, Mendenhall Labor. of Phys.) GÖSSLER.

**Marie Freymann und René Freymann**, *Erklärungen von verschiedenen chemischen Eigenschaften durch die Hypothese der Wasserstoffbindung; infrarote Absorptionsspektren*. Vff. fassen die Unters. über Wasserstoffbindung zusammen u. ziehen dabei Messungen von ultraroten Spektren heran. Sie unterscheiden intra- u. intermol. Bindungen u. zeigen, daß die Hypothese gestattet, eine große Zahl von chem. Tatsachen auf dieselbe Ursache zurückzuführen, z. B. Chelationserscheinungen, die Keto-Enol-Isomerie, die Tautomerie der Amide, die Bldg. von Oxonium- u. Ammoniumverb., Molekularassoziationen usw. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 944—50. Mai 1937.) SCHILLING.

**Bawa Kartar Singh und Brahmananda Misra**, *Die physikalische Identität von Enantiomeren*. IV. *Die Ramanspektren von rechts- und links-Camphersäure und Camphersäureanhydrid*. (III. vgl. C. 1937. II. 2974.) Die Unters. der Vff. zeigen, daß die Spektren der opt. isomeren Camphersäuren u. Camphersäureanhydride jeweils untereinander übereinstimmen. Die den  $\text{CH}_2$ -Gruppen entsprechenden Frequenzen sind bei diesen Verb. bes. intensiv. Einer scharfen Linie der Camphersäure bei 706  $\text{cm}^{-1}$  entspricht im Spekt. des Anhydrids eine bei 607  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Frequenzen werden einer symm. Schwingung der Neopentylgruppe zugeordnet. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 6. 90—96. Juli 1937. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Phys., u. Patna, Sri. Coll., Dep. of Chem.) FEHÉR.

**John B. Hawkes**, *Die Änderung der magnetischen Doppelbrechung mit der Temperatur in Aceton und einigen Essigestern*. Die magnet. Doppelbrechung von Aceton, Methylacetat, Äthylacetat, n-Propylacetat, n-Butylacetat u. n-Amylacetat wird im Temp.-Bereich von  $-60$  bis  $+40^\circ$  gemessen u. daraus die COTTON-MOUTON-Konstante berechnet. Die Beobachtungen können durch die LANGEVIN-BORN-Orientierungstheorie nicht dargestellt werden: die COTTON-MOUTON-Konstante fällt schwächer ab als mit  $1/T$ . Bemerkenswert ist das Verh. von unterkühltem Amylacetat unterhalb von  $-30^\circ$ : die gefundene Doppelbrechung ist kleiner als die Messungen in der Fl. erwarten lassen. (Physic. Rev. [2] 53. 84—90. Jan. 1938. New York, Columbia Univ.) L. BORCHERT.

**Paul Rumpf und Félix Trombe**, *Ein neuer Typ eines freien Radikals. Der Paramagnetismus von Tritylrammeniumperchlorat*. Eine Best. freier Radikale ist mit magnet. Meßmethoden sehr einfach. Wenn ein nichtkompensiertes freies Elektron vorhanden ist, so führt dieses zu einem Paramagnetismus, im anderen Falle zum Diamagnetismus. Vff. zeigen, daß das stark blau gefärbte Salz  $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}]^+\text{ClO}_4^-$  paramagnet. u. daher ein freies Radikal ist. Im farblosen Zustand dagegen ist es diamagnet., also kein freies Radikal. Auch die Größe des Paramagnetismus stimmt bestens mit der theoret. Berechnung nach VAN VLECK für ein freies Elektron (ein BOHRsches Magneton) überein. Der atomare Aufbau des untersuchten organ. Komplexes wird diskutiert. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 206. 671—73. 28/2. 1938.) FAHLENBRACH.

**T. K. Gaponenkow**, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Tetragalakturonsäure*. Es wird an Hand einer Titration bestätigt, daß die nach der Meth. von EHRlich u. SCHUBERT durch Hydrolyse der aus der Zuckerrübe gewonnenen Pektinsäure erhaltene  $\beta$ -Tetragalakturonsäure ein vierfaches Polymere der Galakturonsäure mit 3 freien Carboxylgruppen darstellt. Als physikal. Konstanten der  $\beta$ -Tetragalakturonsäure wurden bestimmt: das Mol.-Gew. 720,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +242,5^\circ$ ;  $\text{pH} = 3,15$  (in einer



1,0%ig. Lsg. nach der elektrometr. Meth.); die spezif. Leitfähigkeit für eine 0,5%ig. Lsg.  $K = 6,24 \cdot 10^{-5}$ ; sowie für eine Konz. der Lsg. von 0,01 g auf 1 ccm die D.  $d^{20} = 1,6941$ , der Brechungsindex 1,6553 u. die Viscosität 1,0220 (bezogen auf W.). Außerdem wurde die Koagulation der  $\beta$ -Tetragalakturonsäurelsg. nach der Meth. der Dreieckskordinaten in Gemischen aus 1%ig. Hydrosol + W. oder A. u. A. untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Tetragalakturonsäure zu den hydrophilen Stoffen gehört. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 3. 439—42. 1937. Staatl. Inst. d. Kolloidchemie.) KUTEP.

**Hans Bode und Karl Petersen**, *Dissoziationsverhältnisse von disubstituierten Bernsteinsäuren*. Um die Konst. von verschied. substituierten Bernsteinsäuren der meso- bzw. der rac.-Form zuschreiben zu können, wendeten KUHN u. WAGNER-JAUREGG (C. 1928. I. 2928) die an disubstituierten Bernsteinsäuren mit gleichen Substituenten beobachtete Regel an, daß der Quotient aus der ersten u. zweiten Dissoziationskonstanten der meso-Form größer ist als bei den analogen rac. Isomeren. Die Messungen der vorliegenden Unters. stellen das Gegenteil bei halogen- u. alkylsubstituierten Bernsteinsäuren fest. Tritt durch Ringschluß oder innere Nebenvaleanzbindung vollständige Aufhebung oder starke Behinderung der freien Drehbarkeit ein, so können sich die Verhältnisse verschieben, wie an Cyclohexanderivv. gezeigt wird. Dies gilt auch zur Erklärung der anomalen Verhältnisse bei den Weinsäuren. Die *d*-Dimethoxybernsteinsäure wurde durch wiederholte Methylierung der *d*-Weinsäure hergestellt:  $[\alpha]_D^{23,0} = 98,04^\circ$ . F.  $158^\circ$  aus Essigester. Die Best. der Dissoziationskonstanten erfolgte mit Hilfe von Pufferlsgg. u. durch Messung der Neutralisationskurven. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 871—79. 6/4. 1938. Kiel, Univ.) JERCHEL.

**R. L. Smith und K. M. Watson**, *Siedepunkte und kritische Eigenschaften von Kohlenwasserstoffgemischen*. Aus den Prinzipien der Additivität der Eiggg. von Gemischen wird abgeleitet, daß für die Übertragung der Beziehungen von Eiggg. von einzelnen KW-stoffen auf KW-stoffgemische der zugrunde zu legende mittlere Kp. des KW-stoffgemisches je nach den zu ermittelnden Eiggg. verschied. gewählt werden muß. Für den sogenannten „charakterist. Faktor“ (WATSON u. NELSON, C. 1933. II. 2616) u. die Viscosität ist der sogenannte „kub. mittlere Kp.“ für die Ermittlung der pseudokrit. Temp. der „wahre mol. mittlere Kp.“, für Mol.-Gew., H<sub>2</sub>-Geh., Verbrennungswärme, pseudokrit. Druck der „wirkliche mittlere Kp.“ u. für die wahren krit. Temp. der „gewichtsmäßige mittlere Kp.“ zu verwenden. Auf Grund dieser Ableitungen lassen sich die Beziehungen zwischen wahren u. pseudokrit. Temp. u. Drucken auch für KW-stoffgemische mit breitem Siedebereich zufriedenstellend ableiten. (Ind. Engng. Chem. 29. 1408—14. Dez. 1937. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co.) J. SCHMIDT.

**T. K. Gaponenkow**, *Die Einwirkung der organischen Stoffe auf die Stabilität von Arabanhydrosoolen*. (Vgl. C. 1937. I. 2780.) Vf. untersucht die Viscosität von 2, 1 u. 0,5%ig. Arabansolen bei Zusatz von A., Aceton u. Äthyläther. Die wss. Lsgg. des Arabans haben eine große relative Viscosität. Bei Zugabe der genannten organ. Substanzen nimmt die Viscosität ab, was auf eine Abnahme der Hydratation der Micellen zurückzuführen ist. Bei der Koagulation der Sole mit A. u. Aceton werden diese nicht vollständig dehydratisiert. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 3. 663—66. 1937. Inst. f. Kolloidchemie.) ERICH HOFFMANN.

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

**Gustav Egloff und Aristid V. Grosse**, *Physikalische Konstanten von einkernigen Kohlenwasserstoffen*. Für die einkernigen arom. KW-stoffe C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub> werden unter Berücksichtigung der Literatur bis zum 1/1. 1938 in tabellar. Form F., Kp., D., Brechungsindex u. in einigen Fällen auch dessen Temp.-Koeff., sowie der der D., ferner Dampfdruck u. andere Daten mitgeteilt. (Universal Oil Products Co. Booklet. Nr. 217. 68 Seiten.) H. ERBE.

**G. C. Finger und Frank H. Reed**, *Einige anormale Eigenschaften organischer Fluorverbindungen*. Kurze Übersicht über die Chemie der einfachen aliph. u. arom. Fluorverb. (Darst.-Methoden, physikal. u. chem. Eiggg., Rkk., Verwendung u. Analyse). (Trans. Illinois State Acad. Sci. 29. 89—91. 1936. Urbana, Ill., Illinois State Geological Survey.) PANGRITZ.

**Ada Bolaffi**, *Zur Reaktion der Aldehyde mit Aminosäuren. Studien über Methylierung und eine Synthese des Cholins*. Zur Aufhellung der Vorgänge bei der biol. Methylierung untersucht Vf. die Rk. zwischen Formaldehyd u. Acetaldehyd u. Aminosäuren bei verschied. pH-Bedingungen u. bei einer Temp. von  $38^\circ$ , in Ggw. oder ohne Anwesenheit von Dijodtyrosin, bzw. Thyroxin. Es werden untersucht: Glykokoll, Alanin,



Isoleucin, Phenylalanin, Tyrosin, Cystin, Cystein, Serin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Arginin, Tryptophan, Histidin, Histamin, Sarkosin, Betain, Colamin. Von diesen Stoffen reagieren nur Glykoll, Serin, Histidin, Histamin u. Colamin, wobei mit steigender Alkalität die Rk. des Formaldehyds rasch aufhört, so daß bei  $pH = 8$  nur noch Histidin methyliert wird. Ferner arbeitet Vf. einen systemat. Analysegang zur Erkennung der gebildeten Betaine aus, welcher ihm erlaubt, die Rk. zwischen Serin u. Formaldehyd näher zu untersuchen. Hierbei wird gefunden, daß Serin bei  $pH = 6$  in Ggw. von Thyroxin oder Dijodtyrosin reichliche Mengen Cholin zu bilden vermag, ebenfalls auch aus Acetaldehyd mit Hefe zusammen. In diesem letzteren Falle läuft die Rk. bei  $pH = 8$  ab, aber ebenfalls nur in Ggw. der Thyroxinprodukte. In den Hefeverss. konnte der Acetaldehyd erfolgreich durch Glucose ersetzt werden. (Biochim. Terap. sperm. 22. 107—23. 1935. Milano, Istituto Nazionale Vittorio Emanuele III.)

OESTERLIN.

**K. D. Gavankar, L. S. Heble und T. S. Wheeler**, *Reaktivität der Ameisensäure: Eine Methode zur Bestimmung von Seitenkettenhalogen in aromatischen Verbindungen*. Bekanntlich reagiert Ameisensäure mit  $PCl_5$  oder  $SOCl_2$  unter Bldg. von  $HCl$  u.  $CO$ , wahrscheinlich unter intermediärer Bldg. von Formylchlorid. Es wurde gefunden, daß auch Verbb. mit weniger akt. Halogen, wie Benzylchlorid, Benzalchlorid u. Benzotrichlorid mit Ameisensäure in gleicher Weise reagieren u. daß diese Rk. als Meth. zur Best. von Seitenkettenhalogen in arom. Verbb. dienen kann.

Versuche. Wurde Benzotrichlorid mit überschüssiger wasserfreier  $HCOOH$  am Rückfluß bis zur Beendigung der  $CO$ - u.  $HCl$ -Entw. erhitzt, so blieb kein Benzotrichlorid zurück; nach Verdünnen u. Abkühlen schied sich Benzoesäure ab. Die Umwandlung von Benzotrichlorid in Benzoesäure mit 1,5, 2 u. 3 Mol  $HCO_2H$  betrug etwa 51, 85 bzw. 95%; Fraktionierung des mit 1 Mol  $HCO_2H$  erhaltenen Prod. gab Benzoylchlorid u. Benzoesäure, u. ersteres reagiert leicht mit  $HCO_2H$  unter Bldg. von  $CO$  u.  $HCl$ . Benzalchlorid lieferte beim Erhitzen mit  $HCO_2H$  Benzaldehyd,  $HCl$  u.  $CO$ ; Benzylchlorid ergab ebenfalls  $HCl$  u.  $CO$ , Benzylalkohol wurde nicht isoliert, wahrscheinlich setzt er sich mit  $HCO_2H$  um. Zur quantitativen Auswertung der Rk. wurden abgewogene Mengen der Chloride mit überschüssiger  $HCO_2H$  im  $N_2$ -Strom, der durch eine verd.  $AgNO_3$ -Lsg. geleitet wurde, auf  $100^\circ$  erhitzt; 97% des  $Cl$  im Benzotrichlorid wurden nach 30 Min. nachgewiesen, Benzylchlorid reagierte langsamer. Bessere Resultate als mit  $HCO_2H$  allein werden bei Anwendung von Na-Formiat in  $HCO_2H$  in nachst. Weise erhalten: 0,1—0,3 g des Halids werden mit etwa 1 g Na-Formiat in 10 cem wasserfreier  $HCO_2H$  auf dem W.-Bad erhitzt; nach 3 Stdn. wird rasch abgekühlt u. in eine Lsg. von 1 g  $AgNO_3$  in 5 cem konz.  $HNO_3$  u. 10 cem W. eingegossen. Das ausgefällte Halid wird im  $GOOCH$ -Tiegel abfiltriert, mit W. u. Aceton gewaschen, getrocknet u. gewogen. (J. Univ. Bombay 6. 112—13. Sept. 1937. Bombay, Royal Inst. of Science.)

SCHICKE.

**H. E. French und G. G. Wrightsman**, *Einwirkung von Ammoniak auf Ester*. (Vgl. C. 1937. I. 1923.) Die Rk.-Fähigkeit von Essigsäureestern gegen wss.-alkoh.  $NH_3$  nimmt mit steigendem Mol.-Gew. u. mit der Einführung von Seitenketten in das Alkylradikal ab, u. zwar um so mehr, je näher die Seitenketten dem O-Atom benachbart sind. Ester von prim. Alkoholen reagieren leicht, die von sek. Alkoholen viel langsamer, tert.-Butylacetat außerordentlich langsam. Neben der Amidldg. erfolgt in beträchtlichem Umfang Hydrolyse, die bei Estern von prim. Alkoholen bis 16%, bei Estern von sek. u. tert. Alkoholen bis 50% der Gesamttrk. ausmacht. — *Methylacetat*, Kp.<sub>745</sub> 56,9 bis 57°,  $n^{25} = 1,3590$ . *Ethylacetat*, Kp.<sub>741</sub> 77°,  $n^{25} = 1,3700$ . *Propylacetat*, Kp.<sub>746</sub> 100,5 bis 101,2°,  $n^{25} = 1,3807$ . *Isopropylacetat*, Kp.<sub>742</sub> 87,9—88,2°,  $n^{25} = 1,3750$ . *Butylacetat*, Kp.<sub>746</sub> 126,3—126,5°,  $n^{25} = 1,3942$ . *Isobutylacetat*, Kp.<sub>746</sub> 116,5—116,7°,  $n^{25} = 1,3901$ . *sek.-Butylacetat*, Kp.<sub>742</sub> 111,9—112,1°,  $n^{25} = 1,3685$ . *tert.-Butylacetat*, Kp.<sub>746</sub> 97,2—97,5°,  $n^{20} = 1,3840$ . *n-Amylacetat*, Kp.<sub>748</sub> 146,9—147°,  $n^{20} = 1,4021$ . *Isoamylacetat*, Kp.<sub>742</sub> 141°,  $n^{20} = 1,4007$ . *Methylpropylcarbinylacetat*, Kp.<sub>746</sub> 131,8—132°,  $n^{20} = 1,3960$ . *Diäthylcarbinylacetat*, Kp.<sub>748</sub> 132,5—133°,  $n^{20} = 1,4005$ . *Benzylacetat*, Kp.<sub>100</sub> 140,5 bis 141°,  $n^{20} = 1,5035$ . (J. Amer. chem. Soc. 60. 50—51. 11/1. 1938. Columbia [Mo.], Univ. of Missouri.)

OSTERTAG.

**J. B. Brown und Jerome Frankel**, *Studien über die Chemie der Fettsäuren. III. Die Eigenschaften von durch Debromierung und durch Krystallisation bei tiefer Temperatur dargestellter Linolensäure, und Vorschlag einer Methode zur quantitativen Bestimmung*. (II. vgl. C. 1937. I. 4775.) Die aus Maisöl durch Krystallisation bei  $-50$  bis  $-70^\circ$  dargestellte Linolensäure ist nach F. u.  $n_D$  als ident. mit der aus dem Tetra-



bromid dargestellten  $\alpha$ -Linolensäure anzusehen.  $\alpha$ -Linolensäure gibt mit Br in PAc. 90,6 Gewichts-% unlösl. Bromid; theoret. sind 214% zu erwarten. Demnach sind über die Hälfte der entstandenen Bromide lösl.; sie fallen beim Abkühlen des Filtrats auf  $-70^\circ$  teilweise als zählfl. Öle aus. Diese Bldg. löslicher Bromide ist schon von ROLLET (Hoppe-Seyler's Z. physiol Chem. **62** [1909]. 410) beobachtet worden u. ist eine allg. Eig. der mehrfach ungesätt. Fettsäuren. Reine  $\alpha$ -Linolensäure ist wahrscheinlich einheitliche trans-trans-Form; bei der Einw. von Br entstehen mindestens 2 Paare von Enantiomorphen, von denen das eine Paar unlösl. u. hochschm., das andere sehr leicht lösl. u. niedrighschm. ist. —  $\alpha$ -Linolensäure, aus den ungesätt. Fettsäuren des Maisöls a) über das Tetrabromid, F.  $-6,8^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4691$ , JZ. (WIJS) 180,9, b) durch Krystallisation bei  $-50$  bis  $-70^\circ$ , F.  $-7,0^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4682$ , JZ. 175,0. — Vff. schlagen vor, Linolensäure in Fettsäuregemischen durch Br-Addition in kaltem PAc. u. Wägung der entstandenen Tetrabromide zu bestimmen, wobei für Linolensäuren eine theoret. „Tetrabromidzahl“ von 90,6 angenommen wird. (J. Amer. chem. Soc. **60**. 54—56. 11/1. 1938. Columbus [Ohio], Ohio State Univ.)

OSTERTAG.

**P. Ekwall**, *Über die Existenz und die Natur der sauren Seifen*. Ausführliches Sammelref. zur Frage, ob die hochmol. Fettsäuren wohldefinierte saure Alkalisalze bilden können, u. über die Natur der in den wss. Lsgg. vorkommenden hydrolyt. gebildeten sauren Seifen. (Kolloid-Z. **80**. 77—100. Juli 1937. Åbo, Finnland, Akademie, Physik.-chem. Inst.)

K. HOFMANN.

**W. L. Faith und A. M. Schaible**, *Maleinsäurebildung. Oxydation von Crotonaldehyd in der Dampfphase unter Anwendung von Vanadiumpentoxydkatalysatoren*. Bei der Einw. von Luft auf Crotonaldehyd in Ggw. von  $V_2O_5$  erfolgt nach der Oxydation des Aldehyds zu Crotonsäure auffallenderweise nicht Spaltung der Doppelbindung, sondern Oxydation der  $CH_3$ -Gruppe unter Bldg. von Maleinsäureanhydrid. Die Höchstaussbeute beträgt 44,5% bei  $450^\circ$ . Die Bldg. von Maleinsäure ist stark von der Wärmeleitfähigkeit des Katalysators abhängig; man erhält deshalb mit  $V_2O_5$  auf Al-Kugeln bessere Resultate als mit  $V_2O_5$  auf Bimsstein. (J. Amer. chem. Soc. **60**. 52—54. 11/1. 1938. Manhattan, Kansas State Coll.)

OSTERTAG.

**Philippus E. Papadakis und Harold Jerome Cohen**, *Über eine Drehungsänderung des Gluconitrils*. Gluconitril aus Eisessig hat F.  $145^\circ$ , aus absol. A.  $120,5^\circ$ . Der Misch-F.

liegt bei  $131^\circ$ . Die Drehwerte: für die hochschm. Form  $+9,96^\circ$ , die niedrige hat einen Enddrehwert von  $+10,00^\circ$ , die Drehung in Pyridin ist nahezu gleich:  $+6,03$  u.  $6,27^\circ$ . Durch viermalige Umkrystallisation aus Eisessig wird aus der niedrighschm. die hochschm. gewonnen u. umgekehrt. Es wird eine cis-trans-Isomerie im Sinne nebenst. Gleichung vermutet. (J. Amer. chem. Soc. **60**. 765—68. April 1938. New York.)

STENZEL.

**J. W. E. Glattfick und Anne M. Stack**, *Die katalytische Hydrierung und Veresterung von C<sub>2</sub>-Zuckersäurelactonen und die Hydrierung von Erythronsäurebutylester*. (Vgl. C. **1936**. II. 1932 u. früher.) Es wurden Unterss. über die katalyt. Hydrierung von I, II, III u. IV bei 2—136 at Druck ausgeführt. Als Hauptprod. wurde aus I u. II durch Red. unter hohem Druck (119—133 at) V erhalten. Aus IV entstand bei hohem u. niedrigem Druck Erythrit (VI).

Versuchs- Angaben über die verwendeten App. s. Original. — *Acetyl-2,3-dioxybuttersäurelacton* (II),  $C_6H_8O_4$ . Durch Einw. von Acetylbromid auf das Na-Salz von I (I: Kp.<sub>2-4</sub>  $148-150^\circ$ ; Darst. vgl. C. **1931**. II. 2000 u. früher) bei  $50-60^\circ$  während 4 Stdn. u. bei  $60-85^\circ$  während 2 Stunden. Nach der Aufarbeitung aus der 1. Fraktion (119—121 $^\circ$ , 4 mm) II. Kp.<sub>4</sub>  $119-121^\circ$ . 57% Ausbeute. Aus der 2. Fraktion (133—140 $^\circ$ , 4,5 mm) *trans-3-Acetylcrotonsäure*. Aus Äthylacetat Krystalle, F.  $99-102^\circ$ . 9,6% Ausbeute. — Übersicht über die Red.-Vers. s. Tabellen im Original. — *3-Oxybuttersäurelacton* (V),  $C_4H_6O_2$ . I, Cu-Ba-Cr-Oxydkatalysator (37 KAF, vgl. CONNOR u. Mitarbeiter, C. **1932**. I. 2565) u.  $H_2$  (88 at) wurden in einer Bombe unter Schütteln (42 Touren/Min.) in 1 Stde. auf  $167^\circ$  (129 at) erhitzt u. 4,2 Stdn. auf  $182^\circ$  (125 at am Anfang, dann absinkend) gehalten. Nach der Aufarbeitung Flüssigkeit. Kp.<sub>760</sub>  $199-202^\circ$ . 50,8% Ausbeute. Identifizierung von V durch sein Neutralisationsäquivalent u. durch Oxydation zu VII. — *Bernsteinsäure* (VII),  $C_4H_6O_4$ . V wurde  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit  $CrO_3$ , W. u.  $H_2SO_4$  erhitzt bis zum Verschwinden der Gelbfärbung. Aus W. Krystalle. F.  $182-184^\circ$ . 8,7% Ausbeute. — V aus II. II wurde in einer Bombe mit  $PtO_2 \cdot H_2O$  (nach ADAMS u. Mitarbeitern) unter 97 at  $H_2$  bei 42 Umdrehungen/Min. 1 Stde. auf  $158^\circ$  (129 at) u. 20,1 Stdn. auf  $161-142^\circ$  (Druckabfall schließlich bis 82 at) erhitzt. 54,3% Ausbeute



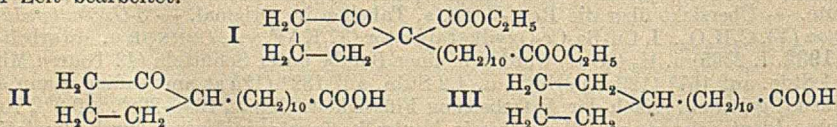
an V. — Verss. bewiesen die Alkalität von  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unter  $\text{H}_2$ -Druck durch Red. im Pt-Katalysator eingeschlossener Stickoxyde zu  $\text{NH}_3$ . — Red. von 2,3-Dioxybuttersäurelacton (I) bei niedrigem Druck. Eine Lsg. von I in W. wurde mit Pt-Katalysator unter 2,9 at  $\text{H}_2$  12,4 Stdn. unter Schütteln (360 Touren/Min.) reduziert. 21,4% von I waren red. worden. — Red. von 1,3-Dioxybuttersäurelacton (III) bei niedrigem Druck. Durch Einw. von  $\text{H}_2$  auf III (Kp.<sub>2-4</sub> 110—112°; Darst. vgl. C. 1931. II. 2000) unter gleichen Bedingungen wurden 67,3% von III in 36,9 Stdn. reduziert. — 3-Oxyisocrotonsäurebutylester,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , aus I. Lsg. von I in absol. Butylalkohol wurde 10 Stdn. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt. Wasserunlös. Flüssigkeit. Kp.<sub>3</sub> 179—183°. 50,9% Ausbeute. — 3-Oxyisocrotonsäurelacton aus I. Alkoh. Lsg. von I wurde mit 4 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. wasserfreiem  $\text{CaSO}_4$  75,7 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Kp.<sub>3,5</sub> 76—77°. F. 5°. 59% Ausbeute. — 2-Oxy-3-chlorbuttersäureäthylester,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$  (vgl. BRAUN, C. 1930. II. 2510). I in absol. A. wurde unter Eiskühlung mit HCl gesättigt. Kp.<sub>4</sub> 92—95°. 42,9% Ausbeute. — 1-Oxy-3-chlorbuttersäureäthylester,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$ , aus III. Durch Sättigen einer alkoh. Lsg. von III mit HCl bei Eiskühlung. Kp.<sub>1,5</sub> 92—95°. 32,5% Ausbeute. — d,l-Erythronsäurebutylester (IV),  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Ca-Salz der Erythronsäure — aus Erythronsäurelacton in wss. Lsg. mit  $\text{CaCO}_3$  bei 90° dargestellt — wurde mit HCl in absol. Butylalkohol behandelt. 73,3% Ausbeute an  $\text{CaCl}_2$ -Verb., aus der nach Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  IV erhalten wurde. Aus A. Krystalle. F. 62—64°. 53,9% Ausbeute. — Red. von IV bei hohem Druck. Lsg. von IV in 95%ig. A. wurde mit  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 97 at  $\text{H}_2$ -Druck 114,1 Stdn. geschüttelt (42 Touren/Min.). Nach der Aufarbeitung Krystalle aus 95%ig. Alkohol. F. 119—121,5°. 60,1% Ausbeute an VI. — Red. von IV bei niedrigem Druck. IV in 95%ig. A. wurde nach Zugabe von  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unter 2—3 at  $\text{H}_2$ -Druck nach 329,5 Stdn. vollständig red. zu VI. 68,5% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 59. 753—59. 6/4. 1937. Chicago, Ill., Univ.)

RESCHKE.

R. A. Ogg und W. J. Priest, Die Reaktionen von Cyclopropan mit Jod und Brom in der Dampfphase. Cyclopropan (I) setzt sich mit Jod bei 250° fast quantitativ unter Bldg. von 1,3-Dijodpropan um. Die Rk. hat einen deutlichen Temp.-Koeff.; die Halbwertszeit beträgt bei 250° ca. 1 Stunde. Belichtung (Wolframlampe, 1000 Watt) beeinflusst die Rk.-Geschwindigkeit nicht wesentlich. Das Rk.-Gleichgewicht liegt bei 250° überwiegend auf der Seite des Dijodpropan, obwohl sich dieses nach FREUND (1881) beim Kp. (ca. 227°) unter J-Abspaltung zersetzt. Vff. nehmen an, daß nicht Jodatome, sondern Jodmoll. auf I einwirken. — Bromdampf wirkt auf I bei gewöhnlicher Temp. u. starker Belichtung rasch unter Bldg. von 1,3-Dibrompropan ein (vgl. GUSTAVSON, J. prakt. Chem. 62 [1900]. 290); hierbei entstehen nur ca. 2% HBr, während bei ca. 220° im Dunkeln große Mengen HBr gebildet werden. I reagiert bei 300° kaum mit HCl-, HBr- u. HJ-Gas; dies läßt darauf schließen, daß die von FREUND u. GUSTAVSON beobachtete verhältnismäßig rasche Umsetzung von I mit wss. Halogenwasserstoffsäuren als Ionenrk. anzusehen ist. (J. Amer. chem. Soc. 60. 217—18. 11/1. 1938. Stanford-Univ. [Cal.])

OSTERTAG.

K. V. Bokil und K. S. Nargund, Synthesen in der Chaulmoograsäurereihe. I. Eine neue Synthese der Dihydrodyncarpsäure. Vff. beschreiben eine einfache, zur Darst. von Hydnocarpsäure, Dihydrodyncarpsäure u. ihrer niederen Homologen geeignete Methode. Das Na-Deriv. des Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylesters lieferte mit  $\omega$ -Bromundecylsäureäthylester unter allen Bedingungen I nur in 5—10%ig. Ausbeute, die jedoch bei Anwendung des K-Deriv. auf 75% stieg. Beim Kochen mit konz. HCl ergab I unter gleichzeitiger Hydrolyse u. Decarboxylierung  $\omega$ -[2-Ketocyclopentyl]-undecylsäure (II), die bei der CLEMMENSEN-Red. Dihydrodyncarpsäure (III) lieferte. Die Synth. von Hydnocarpsäure aus I durch Red., Dehydratation u. Hydrolyse wird zur Zeit bearbeitet.



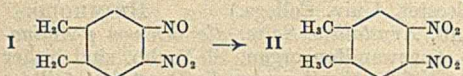
Versuche. Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester wurde nach LINSTED u. MEADE (vgl. C. 1934. II. 3928) dargestellt. —  $\omega$ -Bromundecylsäure wurde aus Undecylensäure nach PERKINS u. CRUZ (vgl. J. chem. Soc. [London] 49 [1927]. 1070) gewonnen u. mit absol. A. (+ konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in den Äthylester, Kp.<sub>12</sub> 182°, übergeführt. — Kondensation des K-Deriv. des vorvorigen Esters mit  $\omega$ -Bromundecylsäureäthyl-



ester in Toluol-Bzl. zunächst auf dem W.-Bad, dann im Einschlußrohr, lieferte I, das nicht destillierbar war. —  $\omega$ -[2-Ketocyclopentyl]-undecylsäure (II),  $C_{16}H_{28}O_3$ , aus dem rohen Diester I durch Kochen mit konz. HCl, die Säure dest. bei 230—270°, es wurde refraktioniert u. die Fraktion Kp.<sub>9</sub> 240—260° abgetrennt. *Semicarbazon*,  $C_{17}H_{31}O_3N_3$ , F. 162—163° (Sintern bei 160°). — *Dihydrohydncarpsäure* (III),  $C_{16}H_{30}O_2$ , durch Red. der vorigen nach CLEMMENSEN, das Rohprod. wurde über den Methyl-ester (Kp.<sub>9</sub> 180—190°) gereinigt, nach Krystallisation aus 70%<sub>ig</sub>. A., dann PAE. (Kp. 40 bis 50°), F. 62,5—63°; *Amid*, nach NOLLER u. ADAMS (J. Amer. chem. Soc. 48 [1926]. 1074), F. 114°. (J. Univ. Bombay 6. 93—96. Sept. 1937. Ahmedabad, Gujarat College.)

SCHICKE.

**Richard Kuhn und Wilfried van Klaveren**, *Darstellung von o-Dinitroverbindungen*. Aromat. o-Dinitrokörper lassen sich durch Oxydation von o-Nitrosnitroverb. durch  $HNO_3$  leicht darstellen. Beim 1,2-Dimethyl-4-nitro-5-nitrosobenzol (I) liefert dieses

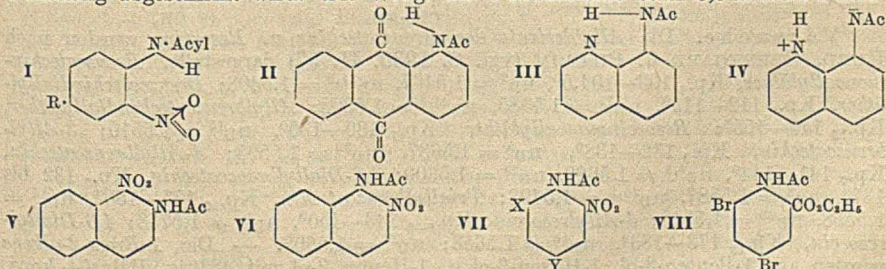


Verf. schlechte Ausbeuten an 1,2-Dimethyl-4,5-dinitrobenzol (II). Hier wirkt ein Gemisch von  $HNO_3$  u. Perhydrol hervorragend; sein akt. Bestandteil ist

vermutlich eine Persäure. — Beispiel: I wird in Eisessig gelöst, mit einem Gemisch von Eisessig u. Perhydrol versetzt u. dann  $HNO_3$  ( $d = 1,40$ ) zugegeben. Innerhalb weniger Min. tritt beim Erwärmen Farbumschlag auf. Mit W. wird das gebildete II ausgefällt. Aus Bzl. oder Eisessig-W. in weißen Nadeln.  $C_8H_8O_4N_2$ , F. 118°. — Ebenso ließen sich erhalten: 1,3-Dimethyl-4,5-dinitrobenzol (C. 1937. II. 1003), 2,3-Dinitro-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin, 2,3-Dinitrohydrinden (C. 1937. II. 770). (Ber. dtsch. chem. Ges. 71. 779—80. 6/4. 1938. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forsch., Inst. f. Chemie.)

JERCHEL.

**Hubert O. Chaplin und Louis Hunter**, *Die assoziierende Wirkung des Wasserstoffatoms*. II. *Substituierte Anilide und verwandte Substanzen*. (I. vgl. C. 1937. II. 2975.) Die Unterdrückung der Assoziationsneigung des Acetanilids durch Einführung bestimmter o-Gruppen hatten Vff. auf Chelatringbildg. zwischen diesen Gruppen u. der Acetamidogruppe zurückgeführt (l. c.). Diese Erklärung wurde durch weitere Unters. bestätigt. Von einer Reihe von Nitroacylaniliden (I; R = H, Acyl = Acetyl, Benzoyl, p-Toluolsulfonyl) erwiesen sich auf Grund kryoskop. Messungen in Naphthalin nur die o-Verb. als nicht assoziiert, während die m- u. p-Verb. bei steigender Konz. erhebliche Assoziation zeigten. Analoge Ergebnisse wurden bei o-Acetamidoazoverbb., o-Acetamidobenzoesäureäthylester, o-Acetamidoacetophenon u. 1-Acetamidoanthrachinon (II) erhalten. Das Vorliegen von Chelatstruktur wurde durch die Best. der FF. der feuchten Substanzen (vgl. BAKER, C. 1935. I. 1219) bestätigt. 8-Acetamidochinolin (III), das unzweifelhaft Chelatstruktur besitzt, muß wahrscheinlich als Resonanzzustand zwischen III u. dem Zwitterion IV aufgefaßt werden. Von 4 untersuchten Nitroacetnaphthaliden besitzt 1-Nitro-2-acetnaphthalid (V) Chelatstruktur u. ist daher im Naphthalin nicht assoziiert. Dagegen zeigte 2-Nitro-1-acetnaphthalid (VI) durchaus entgegengesetzte Eigenschaften. Die Ursache hierfür sehen Vff. in ster. Hinderung durch die peri-CH-Gruppe des Naphthalinkerns. Diese Auffassung wurde durch Unters. einer Reihe von 6-substituierten o-Nitroacetaniliden (VII; X =  $CH_3$ , Br,  $NO_2$ ; Y = H u.  $CH_3$ ) bestätigt. Diese Verb. besaßen keine Chelateigg. u. zeigten in der Naphthalinlsg. Assoziation. Ein Beweis für die Chelatstruktur von I (R =  $CH_3$ , Acyl = Acetyl) ergibt sich nach Ansicht der Vff. aus der Unmöglichkeit, diese Verb. direkt in 3-Stellung zu bromieren. Die Acetylgruppe ist derart orientiert, daß die 3-Stellung abgeschirmt wird. Die Wrkg. des 6-Bromatoms beim 3,5-Dibrom-2-acet-



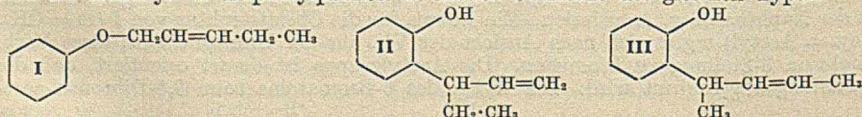


amidobenzoensäureester (VIII) ist nicht so ausgesprochen wie bei den Nitroverb., jedoch weist auch hier die Best. des F. der feuchten Substanz auf die Abwesenheit einer Chelatstruktur hin. Aus der Annahme einer nicht ebenen Orientierung der Acetamidogruppe in den Verb. VII u. VIII muß das Vorliegen mol. Asymmetrie gefolgert werden. Der Isolierung etwaiger opt. Antipoden dürfte jedoch die hohe Racemisierungsgeschwindigkeit derselben entgegenstehen.

Versuche. Folgende FF. differierten von den in der Literatur angegebenen (in Klammern): *p*-Toluolsulfon-*o*-nitroanilid, F. 115° (110°); *p*-Acetamidoazobenzol, F. 144—145° (144—146°); *o*-Acetamidobenzoensäureäthylester, F. 66° (61—62°; 64—65°); *p*-Acetamidobenzoensäureäthylester, F. 103—104° (110°); *o*-Acetamidoacetophenon, F. 78° (76°); 3,5-Dibrom-*o*-aminobenzoensäureäthylester, F. 76° (74°). — Neu dargestellt wurden: *m*-Acetamidobenzoensäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, Nadeln aus A., F. 84°. — 3,5-Dibrom-*o*-acetamidobenzoensäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>, Nadeln aus wss. A., F. 137°. (J. chem. Soc. [London] 1938. 375—82. März. Leicester, Univ. College.) HEIMHOLD.

William H. Gray und Ivan D. Lamb, *Krystalline Salze, die sich von p-Aminophenylstibonsäure ableiten*. Die therapeut. angewandten organ. Sb-Verb. sind bisher nur in amorphem Zustand erhalten worden. Vff. beschreiben nun die Darst. krystalliner Na-Salze aus *p*-Amino- u. *p*-Acetaminophenylstibonsäure. — *p*-Acetaminophenylstibonsaures Na, *Stibacetin*, gibt bei langsamem Verdunsten der wss. Lsg. oder beim Umkrystallisieren aus 2 Teilen heißem W. fast farblose Nadeln, die auf 1 Atom Na 2—3 Mol. Acetaminophenylstibonsäure enthalten. Zers. sich oberhalb 300° ohne zu schm., lösl. in 2 Teilen kaltem W. mit gelblicher Farbe. — *p*-Aminophenylstibonsaures Na, NaC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NSb + 2 H<sub>2</sub>O, aus *Stibacetin* bei 7-std. Erhitzen mit 7%<sub>ig</sub>. NaOH auf 90°. Fast farblose Tafeln aus W. + Aceton, lösl. in 14 Teilen W. von 20°. Das Krystallwasser wird bei 160° nicht völlig abgegeben; bei dieser Temp. beginnt Dunkelfärbung. (J. chem. Soc. [London] 1938. 401. März. London, Wellcome Chemical Research Laborr.) OG.

Charles D. Hurd und Milton P. Puterbaugh, *Die Pyrolyse von Alkylallyl- und Alkylcrotylthern des Phenols und o-Kresols*. In Fortführung früherer Unters. (vgl. C. 1937. I. 2766 u. früher) über die Pyrolyse von Alkylallyl- u.  $\alpha$ -Alkylcrotylthern von aromat. Phenolen wurden die Äthyl-, *n*-Propyl- u. *n*-Butylallylther des Phenols u. *o*-Kresols u. die analogen Äther der Crotylreihe dargestellt u. ihr Verh. bei der Pyrolyse untersucht. Für die Allylther des Brenzcatechins u. Resorcins u. verschied. Allylbrenzcatechine u. -resorcine werden einige neue Daten mitgeteilt. Erhitzen der Alkylallylphenyl(u. *o*-tolyl)-äther auf 230—250° bewirkte Umlagerung zu den Alkenylphenolen bzw. -kresolen; bemerkenswert ist die daneben erfolgende Bldg. von Phenol bzw. *o*-Kresol, was bei ähnlichen Vers. bisher nicht beobachtet wurde. Die beiden Phenole entstanden auch aus den  $\alpha$ -Alkylcrotylarylthern, so daß ihre Bldg. allgemeingültig zu sein scheint. Nach LAUER u. FILBERT (C. 1937. I. 69) entsteht bei der Umlagerung von  $\gamma$ -Äthylallylphenyläther (I) nicht das zu erwartende Umlagerungsprod. II, sondern III. Die Bldg. des letzteren konnte bestätigt werden, doch ergab sich, daß unter den Prodd. auch II in beträchtlicher Menge vorhanden war. Daraus folgt, daß das in vorliegender Unters. durch Pyrolyse von I erhaltene *o*-Pentenylphenol ein Gemisch von II u. III ist u. die Annahme ist wahrscheinlich, daß das aus Pentenyl-*o*-tolyläther erhaltene 6-Pentenyl-2-methylphenol von ähnlicher Struktur ist; gleicherweise sind die Hexenyl- u. Heptenylphenole zweifellos Gemische des gleichen Typus.



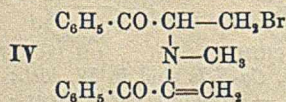
Versuche. Die Allylderivate des Brenzcatechins u. Resorcins wurden nach HURD, GREENGARD u. PILGRIM (vgl. C. 1930. II. 57) dargestellt. Brenzcatechinmonoallylther, Kp.<sub>8</sub> 103—104,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5467, n<sub>D</sub><sup>21,5</sup> = 1,5408; Brenzcatechindiallylther, Kp.<sub>8</sub> 112—115°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5385, n<sub>D</sub><sup>21,5</sup> = 1,5308; Allylbrenzcatechindiallylther, Kp.<sub>12</sub> 140—155°; Resorcimononoallylther, Kp.<sub>7</sub> 130—135°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5510; 3-Allylbrenzcatechin, Kp.<sub>9</sub> 132—138°, n<sub>D</sub><sup>8</sup> = 1,5687, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,5595; 4-Allylbrenzcatechin, Kp.<sub>7</sub> 141—144°, n<sub>D</sub><sup>7,5</sup> = 1,5689, n<sub>D</sub><sup>29</sup> = 1,5600; 3,6-Diallylbrenzcatechin, Kp.<sub>8</sub> 132 bis 137°, n<sub>D</sub><sup>8</sup> = 1,5587, n<sub>D</sub><sup>30,5</sup> = 1,5498; Triallylbrenzcatechin, Kp.<sub>10</sub> 175—180°, n<sub>D</sub><sup>11</sup> = 1,5558, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5518; 4-Allylresorcin, Kp.<sub>5-9</sub> 143—150°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5753; 4,6-Diallylresorcin, Kp.<sub>12</sub> 178—183°, n<sub>D</sub><sup>10</sup> = 1,5653; n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,5608. — Die 1-Brom-2-alkene wurden aus 1-Penten-3-ol, 1-Hexen-3-ol u. 1-Hepten-3-ol mit 48%<sub>ig</sub>. HBr (+ konz.



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gewonnen: *1-Brom-2-penten*, Kp.<sub>25</sub> 40°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4741; *1-Brom-2-hexen*, Kp.<sub>17</sub> 52 bis 53°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4757; d<sub>27</sub><sup>27</sup> = 1,1780; *1-Brom-2-hepten*, Kp.<sub>3</sub> 45–47°, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4720, d<sub>28</sub><sup>28</sup> = 1,1621. — *4-Chlor-2-alkene*. Synth. von 2-Hexen-4-ol u. 2-Hepten-4-ol u. ihre Rk. mit PCl<sub>5</sub> nach HURD u. COHEN (vgl. C. 1931. II. 225). *4-Chlor-2-hexen*, Kp.<sub>30</sub> 38 bis 43°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9148, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4400; *4-Chlor-2-hepten*, Kp.<sub>12</sub> 46–48°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4422. 2-Hexen-4-ol konnte mit HBr nicht in das Bromid übergeführt werden. — *2-Octen-4-ol*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, aus n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr mit Crotonaldehyd, Kp.<sub>8</sub> 74°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,8393, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4395, Mol.-Refr. 40,15 (berechnet 40,04). — *4-Chlor-2-octen*, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>Cl, aus vorigem mit PCl<sub>5</sub> in Ä. bei 0°, Kp.<sub>9</sub> 69–70°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,8924, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4452, Mol.-Refr. 43,69 (berechnet 43,48). — *Alkylallyläther des Phenols u. o-Kresols*, aus den 1-Brom-2-alkenen mit Phenol bzw. o-Kresol in Aceton (+ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), nach Zugeben wurde das Gemisch 4 bis 5 Stdn. am Rückfluß erhitzt, nach Zusatz von W. mit Ä. extrahiert u. der Äther unter vermindertem Druck dest.; Ausbeute 52–57%. *γ-Äthylallylphenyläther*, Kp.<sub>4</sub> 91–95°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9566, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5155; *γ-n-Propylallylphenyläther*, Kp.<sub>4</sub> 105–107°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9408, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5109; *γ-n-Butylallylphenyläther*, Kp.<sub>3</sub> 102–103°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9340, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5056; *γ-Äthylallyl-o-tolyläther*, Kp.<sub>3</sub> 106–108°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9470, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5140; *γ-n-Propylallyl-o-tolyläther*, Kp.<sub>6</sub> 115–117°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9370, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5090; *γ-n-Butylallyl-o-tolyläther*, Kp.<sub>3</sub> 105–108°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9300, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5059. — Die *α-Alkylcrotyläther des Phenols u. o-Kresols* wurden im allg. analog den Alkylallyläthern dargestellt; es wurde jedoch 7 Stdn. erhitzt u. mit Überschuß an Phenolen gearbeitet. Die Ausbeute erreichte auch dann nur 20–30%, woraus die größere Reaktivität des Bromids im Vgl. zum Chlorid hervorgeht. *α-Äthylcrotylphenyläther*, Kp.<sub>5</sub> 89–91°, d<sub>18</sub><sup>18</sup> = 0,9290, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5066; *α-n-Propylcrotylphenyläther*, Kp.<sub>4</sub> 103–104°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9282, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5000; *α-n-Butylcrotylphenyläther*, Kp.<sub>4</sub> 107–108°, d<sub>18</sub><sup>18</sup> = 0,9208, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4955; *α-Äthylcrotyl-o-tolyläther*, Kp.<sub>6</sub> 100–102°, d<sub>18</sub><sup>18</sup> = 0,9244, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5032; *α-n-Propylcrotyl-o-tolyläther*, Kp.<sub>4</sub> 96–98°, d<sub>18</sub><sup>18</sup> = 0,9216, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5000; *α-n-Butylcrotyl-o-tolyläther*, Kp.<sub>4</sub> 118–119°, d<sub>18</sub><sup>18</sup> = 0,9143, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4950. — Die *Pyrolyse der Äther* wurde durch Erhitzen im Öl- oder Salzbad auf 230–260° (30–50 Min.) durchgeführt. — *o-Pentenylphenol*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O, neben Phenol (identifiziert als Phenoxyessigsäure, F. 98°) aus *γ-Äthylallylphenyläther*, Kp.<sub>4</sub> 112–116°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5322. — *o-Hexenylphenol*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O, aus dem Hexenylphenyläther, Kp.<sub>6–7</sub> 120–122°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5275, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5255; daneben Phenol. — *o-Heptenylphenol*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O, aus dem Heptenylphenyläther, Kp.<sub>6</sub> 125–127°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,1009, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5215; daneben Phenol u. alkalilösl. Material. — *6-Pentenyl-2-methylphenol*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O, aus dem Pentenyl-o-tolyläther, Kp.<sub>3</sub> 107–110°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5322, d<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9766; daneben entstand o-Kresol. — *6-Hexenyl-2-methylphenol*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O, aus dem Hexenyl-o-tolyläther, Kp.<sub>3</sub> 112–115°, d<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9618, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5255; daneben wenig o-Kresol. — *6-Heptenyl-2-methylphenol*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, aus dem Heptenyl-o-tolyläther, Kp.<sub>4</sub> 120–121°, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,0930, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5193; neben viel alkalilösl. Rückstand o-Kresol. — Beim Erhitzen auf 200–230° (30 Min.) lieferten alle 6 *α-Alkylcrotyläther* des Phenols u. o-Kresols Phenol u. o-Kresol, die durch ihre Chloressigsäurederivv. identifiziert wurden; in großer Menge entstand alkalilösl. Material, das noch nicht charakterisiert wurde. (J. org. Chemistry 2. 381–86. Sept. 1937. Northwestern Univ. and Ashland College.)

SCHICKE.

**Benno Reichert und F. Moldenhauer**, *Über die Einwirkung von primären Aminen auf α,β-Dibrompropiofenon*. Gibt man zu einer benzol. Lsg. von α,β-Dibrompropiofenon (I) unter Eiskühlung eine benzol. Lsg. von wasserfreiem CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, so fällt ein Gemisch von CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, HBr u. dem bromwasserstoffsäuren Salz des α-(Methylamino)-β-brompropiofenons (II), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONBr, HBr, aus. Die Trennung der beiden Salze erfolgt durch Behandlung des Gemisches mit Chlf., in dem CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, HBr schwer, II leichtl. ist. II bildet aus Eisessig Prismen, F. 177–178° (Zers.); Ausbeute 19,2% der Theorie. Die freie Base bildet ein gelbes Öl, das in einer Kältemischung krystallin erstarrt. — Ganz analog reagiert I mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>; durch Chlf. werden voneinander getrennt C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, HBr u. das bromwasserstoffsäure Salz des α-(Äthylamino)-β-brompropiofenons, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ONBr, HBr, aus Essigester + Eisessig Täfelchen, F. 172–173° (Zers.). — Beim Einengen der benzol. Mutterlauge von II hinterbleibt eine dunkel gefärbte, halb feste M., aus der sich durch Behandlung mit sd. Eisessig zwei Verb. isolieren lassen: eine Verb. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONBr, die in Essigsäure unl. ist u. das Halogen in ionogener Bindung enthält; sie ist mit großer Wahrscheinlichkeit das bromwasserstoffsäure Salz des 1-Methylamino-1-benzoyläthylens (III), nach Waschen mit Ä. u. Umlösen aus W. Krystalle





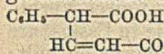
vom F. 261—263° (Zers.). Die freie Base C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON bildet aus A. schöne Nadeln, F. 170—172° (Zers.). — Aus der bei der Extraktion des Rückstandes mit sd. Eisessig erhaltenen Lsg. scheidet sich beim Erkalten in geringer Menge eine in Eisessig lösl. Verb. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub> ab, offenbar das bromwasserstoffsäure Salz der Base IV, aus A. Krystalle vom F. 222—223° (Zers.), offenbar entstanden durch Vereinigung von I mit III. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 275. 537—40. Okt. 1937. Berlin, Universität.)

**J. A. Kundargi, Y. M. Chakradeo und S. V. Shah**, *Die Einwirkung von Thionylchlorid und Schwefeldichlorid auf Salicylsäuremethylester*. (Vgl. C. 1937. I. 1679.) Die Einw. von SOCl<sub>2</sub> auf die Ester der Salicylsäure in Ggw. mol. Mengen Cu wurde von HIRVE, JADHAV u. CHAKRADEO (vgl. C. 1935. II. 214 u. früher) untersucht; sie nahmen an, daß Cu mit SOCl<sub>2</sub> reagiert u. hierbei verschied. Prodd., wie SCl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> usw. gebildet werden, von denen die beiden ersteren dann mit den Salicylsäureestern reagieren. Auf der Suche nach wahren Katalysatoren dieser Rk. wurde gefunden, daß nur Zn-Staub, Fe-Staub, BiCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub> u. FeCl<sub>3</sub> zufriedenstellend wirken; etwa 0,2 g genügen für 10 g Ester. Das geeignetste Verhältnis für die Rk. war 2 Mol SOCl<sub>2</sub> auf 2 Mol Ester; es wird nur 1 Mol SOCl<sub>2</sub> verbraucht, das zweite wahrscheinlich durch das entwickelte HCl-Gas mitgerissen. Die Rk. erfolgte unter heftiger HCl-Entw. u. war bei 40—50° in 6 Stdn. beendet; die erhaltenen Prodd. waren ident. mit den von HIRVE u. Mitarbeitern erhaltenen Thioäthern. Da im Verlauf der Rk. kein S ausfällt, ist die oben angenommene Bldg. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unwahrscheinlich. Die zunächst angenommene prim. Bldg. von SCl<sub>2</sub> schien in der Beobachtung, daß die Sulfide auch mit SCl<sub>2</sub> in Ggw. der Katalysatoren entstehen, eine Stütze zu finden; hierfür konnte jedoch kein experimenteller Beweis erbracht werden, so daß diese Ansicht nicht aufrecht zu erhalten ist. Eine experimentelle Tatsache, die in dieser Frage vielleicht von Wichtigkeit ist, ist, daß SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Verlauf der Rk. nicht gebildet zu werden scheint.

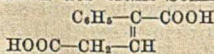
**Versuche.** 10 g Salicylsäuremethylester wurden mit 8 g SOCl<sub>2</sub> (bzw. 3,5 g SCl<sub>2</sub>) umgesetzt; in Ggw. folgender Katalysatoren betrug die Ausbeute: mit BiCl<sub>3</sub> 73 bzw. 66,3%, ZnCl<sub>2</sub> 69 bzw. 58%, SnCl<sub>2</sub> 59 bzw. 45%, SbCl<sub>3</sub> 56 bzw. 43,6%, FeCl<sub>3</sub> 50 bzw. 42%. Im Falle des Salicylsäureäthylesters u. Salols wurden nur in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> Ausbeuten zwischen 32 u. 42% erreicht, doch waren auch die anderen Katalysatoren wirksam. (J. Univ. Bombay 6. 82—84. Sept. 1937. Kolhapur, Rajaram College.)

SCHICKE.

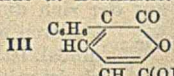
**N. L. Phalnikar und K. S. Nargund**, *Konstitution und Derivate der α-Phenylglutaconsäure*. Der früher (vgl. C. 1936. I. 4556) dargestellten α-Phenylglutaconsäure sollte nach der Art ihrer Synth. Struktur I zukommen. Daß sie jedoch nicht diese, sondern die trans-α,β-Struktur besitzt, ergibt sich aus folgendem: 1. Bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> entsteht Benzoesäure, die sicher aus der zunächst gebildeten Benzoylameisensäure hervorgeht. 2. Beim Erhitzen mit W. im Einschlußrohr auf 100° liefert sie Styrylessigsäure. 3. Beim Erhitzen mit 25%ig. KOH auf 100° wird sie nicht verändert, während von einer Säure der Struktur I zu erwarten wäre, daß sie unter Verschiebung der Doppelbindung infolge des konjugierenden Einfl. der Phenylgruppe (vgl. LINSTAD u. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1926. 2565) eine Säure der Struktur II liefern sollte. 4. Die Schwierigkeit der Bldg. eines Anhydrids u. die Stabilität der Säure gegen sd. konz. HCl spricht für die trans-Struktur. Vers., aus dem Oxyanhydrid cis-Säure zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Während α-Phenylglutaconsäure durch Acetylchlorid bei 60° nicht angegriffen wird, entsteht bei 100° im Einschlußrohr ein Gemisch des Oxyanhydrids (III) u. Chloranhydrids (IV). III ist gegen W. stabil u. seine Struktur wird bestätigt durch die Blaufärbung mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> u. seine Löslichkeit in verd. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. ohne Veränderung. Aus seiner alkal. Lsg. wird beim Ansäuern die ursprüngliche Glutaconsäure erhalten; mit Anilin entsteht ein cis-Semianilid der α-Phenylglutaconsäure. IV ist unlösl. in verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, löst sich jedoch beim Erwärmen unter Bldg. von III. Beim Erhitzen mit Anilin liefert α-Phenylglutaconsäure ein Gemisch des trans-Semianilids u. Dianilids.



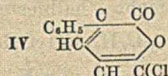
I



II



III



IV

**Versuche.** Salze der α-Phenylglutaconsäure. Ba- u. Ca-Salz sind in W. lösl.; Cu- u. Ag-Salz unlösl., letzteres ist in heißem W. etwas löslich. — Oxydation der α-Phenyl-



glutaconsäure mit  $\text{KMnO}_4$  ergab Benzoesäure, aus W. F. 121°. — Erhitzen von  $\alpha$ -Phenylglutaconsäure mit W. im Einschlußrohr auf 160° (6 Stdn.) ergab Styrylessigsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , Nadeln aus W., F. 87—88°. — Verh. gegen konz.  $\text{HCl}$ . Bei 100° war die Säure stabil; beim Erhitzen auf dem Sandbad wurde ein neutrales Prod., F. 300—310°, erhalten, das anscheinend ein polymeres Styrol war. — Behandlung mit  $\text{KOH}$ . Kochen mit 10 Äquivalenten 25%<sub>ig</sub>.  $\text{KOH}$  in einem Kupfergefäß führte zu völliger Zers., es konnte nur ein gummöses Prod. isoliert werden; beim Erhitzen mit der gleichen Menge  $\text{KOH}$  im Einschlußrohr im sd. W.-Bad. (6 Stdn.) wurde sie nicht verändert. — Oxyanhydrid (III) u. Chloranhydrid (IV) der  $\alpha$ -Phenylglutaconsäure. Aus der Säure mit Acetylchlorid im Einschlußrohr auf dem W.-Bad (4 Stdn.); Trennung des Gemisches durch Lösen in Ä. u. Ausziehen mit verd.  $\text{NaHCO}_3$ . Aus der Bicarbonatlsg. durch Ansäuern III,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3$ , glänzende Nadeln aus Bzl. u. PAe., F. 174—175°; im Gegensatz zu den Oxyanhydriden mancher Glutaconsäuren (vgl. THOLE u. THORPE, J. chem. Soc. [London] 1911. 2191) nicht als einbas. Säure titrierbar. Aus obiger äther. Lsg. IV, aus Chlf. F. 110—111°, liefert beim Erwärmen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nach Ansäuern III; cis-Semianilid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , aus III mit Anilin in Bzl. auf dem W.-Bad, es wurde mit verd.  $\text{NaHCO}_3$  extrahiert u. angesäuert, seidige Nadeln aus W., F. 156°. — trans-Semianilid u. Dianilid der  $\alpha$ -Phenylglutaconsäure, aus der Säure mit Anilin bei 150° (10 Min.), Trennung durch Lösen in Ä. u. Extrahieren mit verd.  $\text{NaHCO}_3$ . Aus der Bicarbonatlsg. nach Ansäuern das trans-Semianilid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , Nadeln aus W., F. 96°; aus der äther. Lsg. das Dianilid,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus verd. A. F. 90°. (J. Univ. Bombay 6. 97 bis 101. Sept. 1937. Ahmedabad, Gujarat College.) SCHICKE.

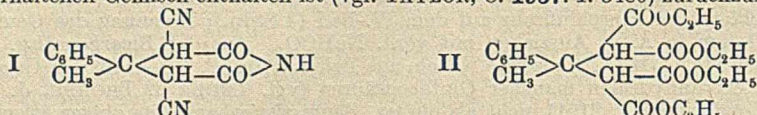
**N. L. Phalnikar und K. S. Nargund**, Eine kritische Bemerkung zur Synthese von  $\beta$ -p-Oxy (oder p-Methoxy)-phenylglutaconsäure aus der entsprechenden Glutarsäure nach DIXIT. Während die Darst  $\beta$ -alkylierter Glutaconsäuren aus den entsprechenden Glutaconsäuren durch Bromierung u. folgende HBr-Abspaltung nach DERBYSHIRE u. THORPE (J. chem. Soc. [London] 1905. 1714) durchführbar ist, versagt die Meth. bei der Darst. von  $\beta$ -Phenylglutaconsäure u. HAERDI u. THORPE (J. chem. Soc. [London] 1925. 1237) zeigten, daß die durch Bromierung von  $\beta$ -Phenylglutarsäure erhaltene  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenylglutarsäure ein akt. Br.-Atom enthält u. folglich keine Spur der Glutaconsäure bei Verss. zur HBr-Abspaltung aus der Bromsäure bzw. ihrem Methylester lieferte. DIXIT (vgl. C. 1932. I. 2710) jedoch wollte  $\beta$ -p-Oxy (bzw. 4-Methoxy)-phenylglutaconsäure durch Bromierung der Ester der entsprechenden Glutarsäuren u. Eliminierung von HBr aus den Äthylestern der Bromsäuren erhalten haben. Nach den Angaben der Dissertation von DIXIT (Bombay, Nr. 111, S. 66) wurde  $\beta$ -4-Oxyphenylglutaräthylester mit weniger als der mol. Menge  $\text{PBr}_5$  am Rückfluß erhitzt u. so der Monobromester, Kp.<sub>21</sub> 230°, erhalten; in ähnlicher Weise wurde  $\beta$ -4-Methoxyphenylglutaräthylester behandelt u. ein Prod. vom Kp.<sub>21</sub> 246° erhalten. Es ist unwahrscheinlich, daß unter diesen Bedingungen (die andere als die von DERBYSHIRE u. THORPE angegeben sind) Bromierung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe erfolgt, ohne daß die Ester- oder OH-Gruppe angegriffen bzw. der Phenylkern bromiert wird u. Vff. konnten nachweisen, daß DIXIT nach seiner Meth. nicht den Äthylester der Bromsäure erhalten haben kann.  $\beta$ -p-Methoxyphenylglutaräthylester (die Verss. mit dem Oxyester wurden, um die durch die OH-Gruppe bedingte Komplikation zu vermeiden, nicht wiederholt) lieferte nach der Meth. von DIXIT unveränderten Ester, p-Methoxyphenylglutarsäure u. 3-Brom-4-methoxyphenylglutaräthylester.

Versuche.  $\beta$ -4-Methoxyphenylglutaräthylester, durch Veresterung der freien Säure, Kp. 325—330°, Kp.<sub>10</sub> 210°. — Erhitzen des vorigen mit  $\text{PBr}_5$  auf dem W.-Bad unter Rückfluß (6 Stdn.) lieferte nach Eingießen in PAe. u. Stehenlassen über Nacht in geringer Menge ein Öl, das in Ä. aufgenommen u. mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gewaschen wurde. Der nach Abdest. des Ä. verbleibende, Br-haltige Rückstand lieferte nach Hydrolyse mit kaltem Alkali ein Säuregemisch, aus dem  $\beta$ -4-Methoxyphenylglutarsäure, F. 163° u.  $\beta$ -3-Brom-4-methoxyphenylglutarsäure, F. 147° (vgl. LIMAYE u. CHITRE, C. 1936. I. 4562), abgetrennt wurden. Erstere Säure wurde in geringer Menge auch aus obigem Sodauszug isoliert. (J. Univ. Bombay 6. 104—06. Sept. 1937. Ahmedabad, Gujarat College.) SCHICKE.

**N. L. Phalnikar und K. S. Nargund**, Phenylglutarsäuren. II.  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methylglutarsäure. (I. vgl. C. 1938. I. 61.) Die Synth. der  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methylglutarsäure bereitet ungewöhnliche Schwierigkeiten, so gelang die MICHAEL-Addition von Malonester an  $\beta$ -Methylzimtsäureäthylester u. die Kondensation von Acetophenon mit Cyanacetamid nach THORPE (J. chem. Soc. [London] 1919. 686) nicht. Die Kondensation

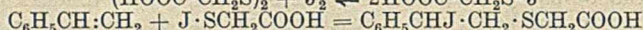
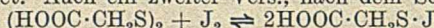


von Acetophenon mit Cyanessigester nach GUARESCHI (Atti R. Accad. Sci. Torino [Classe Sci. fisich. mat. nat.] 36 [1900—1901]. 443) lieferte das Imid I nur in sehr geringer Ausbeute; bei der Hydrolyse ergab es  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methylglutarsäure. Es wurde daher versucht, die Säure nach der in der I. Mitt. angewandten Meth. darzustellen. Acetophenonchlorid wurde mit Na-Malonester kondensiert u. das Kondensationsprod. II ohne weitere Reinigung hydrolysiert, wobei die Glutarsäure wiederum in sehr schlechter Ausbeute erhalten wurde. Die geringe Ausbeute ist in diesem Fall ohne Zweifel auf die geringe Menge Acetophenonchlorid, die in dem aus Acetophenon mit  $\text{PCl}_5$  erhaltenen Gemisch enthalten ist (vgl. TAYLOR, C. 1937. I. 3480) zurückzuführen.

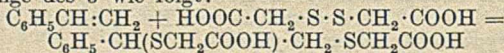


Versuche. Cyanimid (I),  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , aus Acetophenon u. Cyanessigester mit einer gesätt. Lsg. von trockenem  $\text{NH}_3$  in absol. A., der ausgefallene Nd. wurde mit Ä. gewaschen, in W. gelöst u. angesäuert, F. 270°. —  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methylglutarsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , durch Kochen des vorigen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Nadeln aus W., F. 132—133°; Ba-, Ca- u. Ag-Salz. — Acetophenonchlorid, aus Acetophenon mit  $\text{PCl}_5$  bei 40° (1 Stde.), es wurde dann in Eiswasser eingegossen u. das abgeschiedene Öl ohne Dest. angewandt. — Kondensation des vorigen mit Na-Malonester im Rohr bei 100° (6 Stdn.) in Bzl. lieferte ein im Vakuum nicht ohne Zers. destillierbares Prod., das daher mit konz. HCl hydrolysiert wurde, wobei obige Glutarsäure entstand. (J. Univ. Bombay 6. 102—03. Sept. 1937. Ahmedabad, Gujarat College.) SCHICKE.

Bror Holmberg, Styrol, Jod und Dithiodiglykolsäure. Bei einem Vers., durch Erhitzen von Styroidibromid mit sek. Na-Thioglykolat in mit W. verd., alkoh. Lsg. zu Styrolbisthioglykolsäure (I) zu kommen, wurde, offenbar hauptsächlich unter HBr-Abspaltung, nur ein leichtes, indifferentes Öl nebst etwas dickfl., nicht destillierbaren, sauren Stoffen gebildet. Auch ein zweiter Vers., nach dem Schema



aus  $\frac{1}{20}$  Mol Styrol,  $\frac{1}{40}$  Mol Dithiodiglykolsäure u.  $\frac{1}{40}$  Mol J in 25 ccm absol. Ä. zuerst eine  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -phenäthylthioglykolsäure darzustellen, deren Salz dann vielleicht mit sek. Thioglykolat zu I umgesetzt werden könnte, schlug fehl. Es wurden nur klebrige oder dickfl. Prodd. erhalten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Zum Ziel führte ein dritter Vers., bei dem  $\frac{1}{20}$  Mol Styrol,  $\frac{1}{20}$  Mol Dithiodiglykolsäure (die doppelte Menge des 2. Vers.) u. nur  $\frac{1}{200}$  Mol J in 25 ccm absol. Ä. zusammengebracht wurden. Nach Entfärben der Rk.-Lsg. mit Hyposulfit, Verdünnen mit W. u. Ausäthern ergab die äther. Lsg. nach Neutralisation mit NaOH u. Abdest. des Ä. beim Ansäuern mit starker HCl eine Emulsion, aus der nach Animpfen endlich eine teigige M. erhalten werden konnte, die sich nach Abnutschen, Waschen mit W. u. Trocknen auf Tonscherben aus Bzl. umkrystallisieren ließ: I,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ , nadelförmige Prismen vom F. 84—86°. Die Hauptkr. unter dem katalyt. Einfl. des J verläuft also bei geeigneter Menge des J wie folgt:



(Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B 12. Nr. 48. 3 Seiten. 1938. Stockholm, Techn. Hochschule.) PANGRITZ.

Roman Malachowski, Józefa Jankiewicz Wąsowska<sup>1</sup> und Stanisław Józiewicz, Untersuchungen in der Cyclohexannguppe. (Vgl. C. 1935. I. 57.) Vff. stellen aus den geometr. isomeren Hexahydroterephthalsäuren die cis- u. trans-Formen der Säurechloride (I), Amide (II), Nitrile (III), Diamine (IV), Dibromide (V) u. Glykole (VI) dar. Jedes dieser Cyclohexanderivv. konnte nur in den beiden Formen (cis u. trans) erhalten werden, die bei der Annahme eines ebenen Modells zu erwarten sind; Anhaltspunkte für das Vorliegen einer Ringisomerie im Sinn der SACHSESEN Vorstellungen wurden nicht gefunden. — Übereinstimmend mit der bekannten Regel haben die trans-Formen höhere FF. u. geringere Löslichkeiten als die cis-Formen. cis- u. trans-I wandeln sich beim Erhitzen ineinander um; die Umlagerung führt zu einem von beiden Seiten erreichbaren Gleichgewicht aus ca. 30% cis- u. 70% trans-Form (bei 170—190°). Bei den Amidinen II liegt das Gleichgewicht prakt. auf der Seite des trans-Isomeren. Der Konfigurationswechsel wurde bei den Verbb. I, II u. III durch saure Hydrolyse zu den







*cis*-Glykol, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Krystalle, F. 43°, Kp.<sub>10</sub> 167°. *Dibenzoat*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus A., F. 86°, lösl. in 3 Teilen heißem A. u. in 10 Teilen kaltem Äthyläther. *trans*-Glykol, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Würfel aus Ä., F. 67°, Kp.<sub>10</sub> 163—165°. *Dibenzoat*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus A., F. 125°, lösl. in 5 Teilen heißem A. u. in 100 Teilen kaltem Äthyläther. Ein äquimol. Gemisch von *cis*- u. *trans*-VI ist bei 20° flüssig. — *1,4'*-*Dibrom-1,4-dimethylcyclohexan* (V), aus den Glykolen VI u. HBr-Gas bei 135—140°. *cis*-*Dibromid*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>, gelbliches Öl, erstarrt in Kältemischung nicht. *trans*-*Dibromid*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>, F. 55°. — *Diphthalimido-1,4-dimethylcyclohexan*, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus *trans*-V u. K-Phthalimid bei 200°. Krystallpulver aus Chlf. + A., F. 275° (korr.). Gibt beim Verseifen mit konz. HCl im Rohr bei 200° *trans*-IV (Diacetylderiv., F. 228°). (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 759—67. 6/4. 1938. Lemberg [Lwów], Univ.)

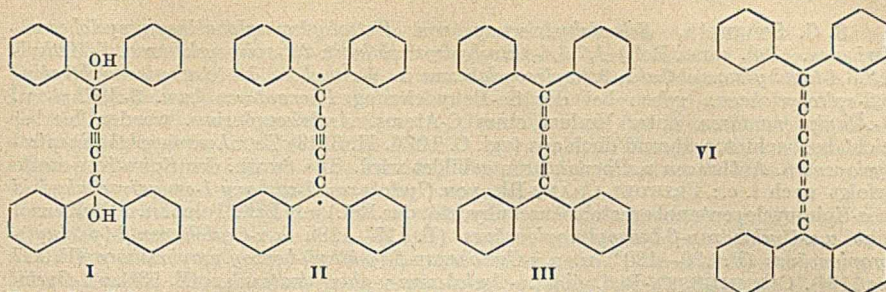
OSTERTAG.

**Richard Kuhn und Kurt Wallenfels, Über Kumulene. I. Synthese von Tetraphenylhexapentaen und Dibiphenylhexapentaen.** Nach einleitendem Hinweis auf bereits beschriebene Verbb. mit kumulierten C-Doppelbindungen schlagen Vff. für solche mit einer größeren Zahl von Doppelbindungen den Namen „K u m u l e n e“ vor. — Die Allene von der Art XYC : C : CXY waren in opt. Antipoden gespalten worden. Nach VAN'T HOFF ist damit zu rechnen, daß ein Butatrien (XYC : C : C : CXY) *cis*-*trans*-Isomerie, ein Pentatetraen eine d- u. l-Form, ein Hexapentaen wieder *cis*-*trans*-Isomerie usw. zeigen würde. Aus den üblichen Modellen läßt sich diese Tatsache ersehen, u. weiterhin zeigt sich, daß es sich dabei um starre Stäbe aus C-Atomen handelt. — P<sub>2</sub>J<sub>4</sub>, das von KUHN u. WINTERSTEIN (C. 1928. I. 1401) zur Darst. von Trien aus dem entsprechenden 1,2-Glykol angewendet worden war, ließ sich auch zur Herst. von Tetraen aus ungesätt. 1,4-Glykol nutzen:

RCH : CH · CHO · H · CH : CH · CHO · H · CHR → RCH : CH · CH : CH · CH : CH · CH : CH · CHR  
Im Verlauf der Rk. ist die Bldg. eines Doppelradikals RCH : CH · CH · CH : CH · CH · CH · CHR denkbar; danach tritt Elektronenverschiebung zum Tetraen auf. Auch bei einem 1,6-Glykol ließ sich die P<sub>2</sub>J<sub>4</sub>-Meth. mit Erfolg anwenden. — Das aus Benzophenon u. Acetyldimagnesiumbromid erhaltliche *Tetraphenylbutindiol* (I) konnte mit P<sub>2</sub>J<sub>4</sub> in das bereits bekannte *Tetraphenylbutatrien* (III) übergeführt werden. Da dieser KW-stoff als diamagnet. gefunden wurde, kann es sich nicht um das theoret. mögliche Doppelradikal (II) handeln. Der um 2 H-Atome reichere KW-stoff, das *1,1,4,4-Tetraphenylbutadien* (IV), ist gelb gefärbt. Die Synth. höherer Tetraphenylkumulene zeigt allg.: Bei gleicher Zahl von Doppelbindungen wird die Lichtabsorption durch kumulierte Doppelbindungen noch stärker als durch konjugierte nach langen Wellen verschoben. — Auch Diacetylen ließ sich zu Kumulensynthesen verwenden. Aus Diacetyldimagnesiumbromid u. Benzophenon konnte in guter Ausbeute *1,1,6,6-Tetraphenylhexadiin-2,4-diol* (1,6) (V) hergestellt werden, das sich mit P<sub>2</sub>J<sub>4</sub> in das scharlachrote *Tetraphenylhexapentaen* (VI) umwandelte. Seine Bldg. ist wieder durch Elektronenverschiebung aus dem entsprechenden Doppelradikal zu erklären. VI kryst. aus Eisessig-CHCl<sub>3</sub> in Stäbchen, die in mkr. Durchsicht lachsröt erscheinen. Die Farbe der Lsgg. ist hell kirschrot, violett tingierend; sehr verd. Lsgg. erscheinen orange. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst wenig ohne jede Halochromie. Mit SbCl<sub>5</sub> ergibt sich Braunfärbung. Gegen mol. Sauerstoff ist VI beständig, durch O<sub>3</sub> wird es zerstört. Brom u. Jod werden addiert. Aus dem Jodid läßt sich durch Kochen in Toluol mit Ag- oder Cu-Pulver das Kumulen zurückgewinnen. Träge verhält sich VI gegen KMnO<sub>4</sub> in der BÄYERSchen Probe, die nach der Vorschrift von PUMMERER u. DORFMÜLLER zur Anwendung kam. Maleinsäureanhydrid wurde von VI ebenso wie von III nicht addiert. Auch ließ sich keine Rk. mit Chinon beobachten. Von Red.-Mitteln werden die Kumulene leicht angegriffen, so von Wasserstoff aus Zn-Staub mit Eisessig. Die Doppelbindungen der aliphat. Kette lassen sich unter Katalyse von PdO hydrieren. Während der Hydrierung kann man unter der Quarzlampe intensive grüne Fluoreszenz beobachten. Es wird dabei also wohl die Stufe des *1,1,6,6-Tetraphenylhexatriens* durchlaufen. — Aus Fluorenon ließ sich auf dem vorgenannten Weg über *1,6-Dibiphenylhexadiin-(2,4)-diol-(1,6)* (VII) *Dibiphenylhexapentaen* (VIII) darstellen, nahezu schwarz erscheinende Krystalle mit grünem Oberflächenglanz. Die Lösungsfarbe ist violett. Chem. ähnelt es stark VI. Mit SbCl<sub>5</sub> erhält man eine violette Lsg., die von der des KW-stoffes nicht zu unterscheiden ist.

**Versuche.** *Tetraphenylbutatrien* (III), C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>. Darst. aus I in Ä. mit P<sub>2</sub>J<sub>4</sub>. Krystalle aus n-Butanol (auch Eisessig), F. 236,5—237° (k. Th.). — *1,1,6,6-Tetraphenylhexadiin-(2,4)-diol-(1,6)* (V), C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Darst. aus Diacetyldimagnesiumbromid unter Rühren mit Benzophenon in Äthyläther. Danach Zers. unter Eiskühlung mit 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Umkrystallisieren aus Bzn. (Kp. 70—80°) mit





Benzol. Schneeweiße lange Nadeln, F. 140—141°. — *Tetraphenylhexapentaen* (VI), C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>. Aus V mit P<sub>2</sub>J<sub>4</sub> entstand rotbrauner Krystallbrei. Wiederholte Krystallisation aus Dioxan oder Pyridin-W. u. folgende chromatograph. Reinigung (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) führte zu tiefrotem Produkt. VI aus Eisessig-CHCl<sub>3</sub> scharlachrote, schön ausgebildete Stäbchen. F. im evakuierten Röhrchen bei 302° (ab 150° Dunkelfärbung, ab 290° Sintern). Absorption in Pyridin bei 493 m $\mu$ , in Bzl. bei 489 m $\mu$ , in CHCl<sub>3</sub> bei 488 m $\mu$ . — *1,6-Dibiphenylhexadiin-(2,4)-diol-(1,6)* (VII), C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Darst. aus Diacetylendi-magnesiumbromid u. Fluorenon. Aus Xylol VII in rein weißen Krystallen, F. 257° (k. Th.). — *Dibiphenylhexapentaen* (VIII), C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>. Aus VII mit P<sub>2</sub>J<sub>4</sub>. In nahezu schwarzen, grün reflektierenden kleinen Säulen kryst. VIII aus CHCl<sub>3</sub>. Im evakuierten Röhrchen tritt bei 441—442° (unkorr.) unter Zers. starkes Sintern ohne Verflüssigung ein. Absorption: in Pyridin bei 546,5; 505; 455 m $\mu$ ; in Bzl. bei 543; 500; 455 m $\mu$ ; in CHCl<sub>3</sub> bei 540; 499; 455 m $\mu$ . (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 783—90. 6/4. 1938. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forsch.; Inst. f. Chemie.)

JERCHEL.

**Irwin A. Pearl und William M. Dehn**, *Reduktionen von Benzil*. Von den zahlreichen theoret. möglichen Red.-Prodd. des Benzils sind bisher nur *Benzoin* (I), *Hydrobenzoin* (II), *Isohydrobenzoin* (III), *Dibenzyl* (IV), *Desoxybenzoin* (V) u. *Benzoinpinakon* (VI) unmittelbar aus Benzil hergestellt worden. Vff. erhielten bei verschied. Red.-Verf. außerdem *Stilben* (VII), *Isostilben* (VIII), *Phenylbenzylcarbinol* (IX), *Didesyl* (X), *Isodidesyl* (XI) u.  $\beta$ -*Desoxybenzoinpinakon* (XII). — Darst. von Benzil durch langsames Eintragen von 40 g gepulvertem Benzoin in ein sd. Gemisch aus einer konz. Lsg. von 125 g CuSO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O u. einer 20%ig. Lsg. von 40 g NaOH. Wendet man statt 40 g NaOH 85 g an, so erhält man *Benzilsäure*. — I entsteht bei der Red. von Benzil mit Al-Amalgam (mit u. ohne HCl), Mg-Amalgam u. HCl oder Zn u. NH<sub>4</sub>Cl. Bei der Red. mit Al u. HCl entsteht nebenher etwas XI. Je nach Konz. liefern Sn-Amalgam u. HCl I oder V, Zn-Amalgam u. HCl I oder VII u. IX. V entsteht als einziges Prod. mit Zn u. konz. NH<sub>3</sub>, neben XII beim Erhitzen mit KJ, rotem P u. konz. HCl. Red. mit Zn u. NaOH liefert VI, X u. XI. V wird bei der Red. mit Zn u. 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als einziges Prod. erhalten; Zn-Amalgam u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> geben VII u. VIII. Bei der Einw. von Al-Amalgam u. wss.-alkoh. NH<sub>3</sub> entsteht II. Beim Behandeln mit Zn-Staub u. alkoh. NaOH entsteht in 90%ig. Ausbeute Benzilsäure. Al u. alkoh. NaOH, Zn-Amalgam u. wss. NaOH u. Mg-Amalgam u. W. wirken nicht auf Benzil ein. (J. Amer. chem. Soc. 60. 57—59. 11/1. 1938.)

OSTERTAG.

**S. C. Sengupta**, *Untersuchungen über Dehydrierung; Synthese von 2,3-Cyclopenteno-phenanthrenen*. 6,7-Cyclopenteno-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,2-spirocyclopentan (I) wird auf folgendem Weg dargestellt:  $\alpha,\alpha$ -Cyclopentanobernsteinsäureanhydrid + Hydrinden  $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$   $\alpha,\alpha$ -Cyclopentano- $\beta$ -(5-hydrindonyl)-propionsäure (F. 140—141°)  $\xrightarrow{\text{CLEMMENSEN-Red.}}$   $\alpha,\alpha$ -Cyclopentano- $\gamma$ -(5-hydrindonyl)-buttersäure (F. 104—105°)  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$  6,7-Cyclopenteno-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,2-spirocyclopentan (F. 98—99°)  $\xrightarrow{\text{CLEMMENSEN-Red.}}$  I (F. 64—65). Se-Dehydrierung von I liefert ein Öl (*Pikrat*, F. 149—150°; Trinitrobenzolverb., F. 128—129°), das wahrscheinlich 2,3-Cyclopenteno-anthracen darstellt; denn 2,3-Cyclopenteno-phenanthren (II) dessen Bldg. bei der Dehydrierung unter Verlagerung ebenfalls entstehen könnte, kryst. in starken Nadeln von F. 84° (*Pikrat*, F. 157°; Trinitrobenzolverb., F. 162—163°). Letzteres gewinnt Vf. auf folgendem Weg:  $\Delta^1$ -Cyclopenteno-1,2-dicarbonensäureanhydrid + Naphthalin  $\rightarrow$  Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthoylecyclopentencarbonensäuren  $\xrightarrow{\text{CLEMMENSEN-Red.}}$  Naphthylecyclopentencarbonensäuren  $\xrightarrow{\text{Cyclisation u. Red.}}$  2,3-Cyclopenteno-1,4-dihydrophenanthren  $\xrightarrow{\text{Dehydrierung}}$  II (vgl. Vf., C. 1934. II. 3118). (Sci. and Cult. 3. 56—57. 1937. Calcutta, Presidency Coll.)

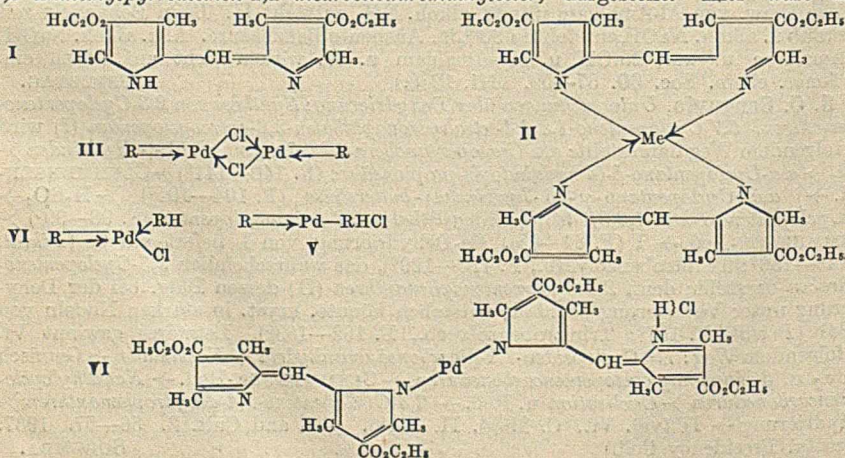
SOREMBA.



**S. C. Sengupta**, *Selendehydrirung von Tetrahydronaphthalinspirocyclohexan-derivaten*. (Vgl. vorst. Ref.) 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,2-spirocyclohexan, 7-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,2-spirocyclohexan u. 7-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,2-spirocyclohexan geben bei der Se-Dehydrierung Phenanthren bzw. 3-Methyl- u. 3-Äthylphenanthren unter Verlust eines C-Atoms. Anthracenderivv. wurden hierbei nicht beobachtet, während doch aus (vgl. C. 1934. II. 3118) Tetrahydronaphthalinspirocyclopentan, Anthracen u. Phenanthren gebildet wird. Die Synth. der Spiro-KW-stoffe erfolgt nach l. c.: FRIEDEL-CRAFT-Rk. von Cyclohexan-1-carboxy-1-essigsäureanhydrid ( $\alpha, \alpha$ -Spirocyclopentanobernsteinsäureanhydrid, der Ref.) mit Bzl., Toluol u. Äthylbenzol gibt  $\alpha, \alpha$ -Cyclohexan- $\beta$ -benzoylpropionsäure (F. 117—118),  $\alpha, \alpha$ -Cyclohexan- $\beta$ -(p-toluy)-propionsäure (F. 129—130°) u.  $\alpha, \alpha$ -Cyclohexan- $\beta$ -(p-äthyl)-benzoylpropionsäure (F. 117 bis 118°). CLEMMENSEN-Red. gibt  $\alpha, \alpha$ -Cyclohexan- $\gamma$ -phenylbuttersäure (F. 93°),  $\alpha, \alpha$ -Cyclohexan- $\gamma$ -tolylbuttersäure (F. 99—100) u.  $\alpha, \alpha$ -Cyclohexan- $\gamma$ -(p-äthyl)-phenylbuttersäure (F. 87—88°). Daraus mit  $H_2SO_4$ : 1-Keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,2-spirocyclohexan (Kp.<sub>3</sub> 145°), 1-Keto-7-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,2-spirocyclohexan (Kp.<sub>4</sub> 158—160°) u. 1-Keto-7-äthyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,2-spirocyclohexan (Kp.<sub>9</sub> 195—197°). Red. der Ketone führt zu erstgenannten KW-stoffen. (Sci. and Cult. 3. 57. 1937.)

SOREMBA.

**Charles R. Porter**, *Die Stereochemie der Metallderivate der Pyromethene*. Eine Betrachtung des Modells von Pyromethenderivv. zweiwertiger Metalle zeigt, das diesen, wenn die  $\alpha$ -Stellungen der Base besetzt sind, keine ebene Konfiguration zukommen kann, daß sie unter Umständen sogar in opt. Antipoden spaltbar sein müssen. Sie ähneln in dieser Hinsicht den 2,2'-disubstituierten Diphenylderivaten. — 3,3',5,5'-Tetramethylpyromethen-4,4'-dicarbonsäurediäthylester (I), dessen Ferro-, Nickel-, Kobalt-, Kupfer- u. Zinksalze von FISCHER u. KLARER (Liebigs Ann. Chem. 448 [1926] 190) bzw. von FISCHER u. SCHUBERT (Ber. dtsh. chem. Ges. 57 [1924] 611) dargestellt worden sind, gibt auch ein analoges Cadmiumsalz. Allen diesen Salzen ist die Konst.  $R_2Me$  (Base = RH) (II) zuzuschreiben. Bei den Palladiumverb. von I liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Mit einem Überschuß von K-Chloropalladiat in Ggw. von Na-Acetat entstand ein Gemisch von  $R_2PdCl_2$  u.  $R_2HPdCl$ .  $R_2PdCl_2$  besitzt wahrscheinlich die ebene Konfiguration III, während für  $R_2HPdCl$  IV u. V, von denen die letztere allerdings wegen der Koordinationszahl 3 für Pd unbefriedigend ist, in Betracht kommen. In beiden Fällen ist eine ebene Konfiguration unwahrscheinlich. Bei einer Formulierung  $R-Pd-RHCl$  läßt sich eine ebene Konfiguration VI vorstellen, wenn die Pyrrolringe um die einfachen Bindungen zu den Brücken-C-Atomen frei drehbar sind.  $R_2HPdCl$  geht leicht unter Abspaltung von HCl in  $R_2Pd$  über, das auch direkt aus der Base u. Palladonitrat dargestellt werden konnte. Ähnliche Resultate gab die Umsetzung von I mit  $HgCl_2$ , wobei je nach den Rk.-Bedingungen die Typen  $RHgCl$  u.  $R_2Hg$  erhalten wurden. Be, Mg, Cr, Mn u. Pb bildeten mit I keine Salze. Zum Vgl. wurden auch Metallderivv. eines Pyromethens mit freien  $\alpha$ -Stellungen, 3,3'-Dimethylpyromethen-4,4'-dicarbonsäurediäthylester, dargestellt. Hier wäre eine

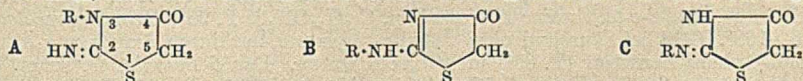




ebene Konfiguration zwar möglich, doch würden sich in solchem Falle die  $\alpha$ -C-Atome näher stehen als dies bei nicht unmittelbar miteinander verbundenen C-Atomen n. ist. Dieses Pyromethen ist weniger stabil als die vollkommen substituierte Base. Zur Darst. ihrer Salze wurden daher die berechneten Mengen der betreffenden Acetate mit der kalten, alkoh. Lsg. der Base umgesetzt. Die allg. Eig. der Metallderiv. sprechen dafür, daß die Base als Chelatgruppe auftritt, obwohl  $R_2HPdCl$  unter dieser Annahme schwierig zu formulieren ist. Die Bindung zwischen Pyromethen u. Metall ist nicht so fest wie bei den Porphyrinen u. Phthalocyaninen.

**Versuche.** Zur Darst. der Metallderiv. des Tetramethylpyromethen-4,4'-dicarbonesters wurde die alkoh. Lsg. der Base oder ihres Hydrochlorids mit einem Überschuß der konz., wss. Lsg. des betreffenden Metallacetats oder eines Gemisches aus Metallchlorid u. Na-Acetat erwärmt. *Cadmiumsalz*,  $C_{38}H_{46}O_8N_4Cd$ , ziegelrote Krystalle, die bei 235–245° sintern u. sich zersetzen. — *Verb.*  $C_{38}H_{46}O_8N_4PdCl_2$ , aus I mit K-Chloropalladit in Ggw. von Na-Acetat in wss. A., bräunlichrote, verfilzte Masse oder fast schwarze Krystalle aus Chlf.-P.Ae., Zers. bei 235°. — *Verb.*  $C_{38}H_{47}O_8N_4PdCl$ , entstand neben dem vorigen. Auch aus dem vorigen mit 2 Moll. I. Ziegelrote Substanz, die sich zwischen 170 u. 200° zersetzt. — *Verb.*  $C_{38}H_{46}O_8N_4Pd$ , aus dem vorigen in A. mit  $Ag_2O$  oder  $Ag_2CO_3$ . Mkr. krystallines, ziegelrotes Pulver, das sich bei 322° zersetzt. — *Verb.*  $C_{19}H_{23}O_4N_2HgCl$ , aus I in A. in Ggw. von Na-Acetat mit überschüssigem  $HgCl_2$ . Krystalle aus Bromoform, die bei 214–216° sintern u. schmelzen. — *Verb.*  $C_{21}H_{26}O_6N_2Hg$ , aus I in A. mit einem Überschuß  $Hg(NO_3)_2$  oder  $HgSO_4$  in heißer, verd. Essigsäure. Mkr., orangefarbene Krystalle aus Aceton oder Chlf.-P.Ae., F. 217–220° (Zers.). — *Verb.*  $C_{38}H_{46}O_8N_4Hg$ , aus den berechneten Mengen I u.  $Hg(NO_3)_2$  in A. bzw.  $HNO_3$  oder Essigsäure. Orangefarbene Krystalle aus Aceton oder Chlf.-P.Ae., F. 227–230°. — *Metallderiv. des 3,3'-Dimethylpyromethen-4,4'-dicarbonsäurediäthylesters*, aus den Acetaten der betreffenden Metalle durch Zugabe in sehr geringem Überschuß zur kalten, alkoh. Lsg. der Base. *Kobaltsalz*,  $C_{34}H_{38}O_8N_4Co$ , F. 340° (Zers.). *Nickelsalz*,  $C_{34}H_{38}O_8N_4Ni$ , F. 315° (Zers.). *Kupfersalz*,  $C_{34}H_{38}O_8N_4Cu$ , F. 305° (Zers.). *Zinksalz*,  $C_{34}H_{38}O_8N_4Zn$ , F. 302° (Zers.). *Cadmiumsalz*,  $C_{34}H_{38}O_8N_4Cd$ , F. 316° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1938. 368–72. März. Edgbaston, Birmingham, Univ.) HEIMHOLD.

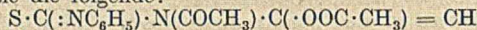
**F. B. Dains, Lois Miller Kinsett, C. O. Holmberg und C. C. Robinson**, Über die Konstitution gewisser Thiazolidone. V. Phenyl-, o- und p-Tolylderivate. (IV. vgl. EBERLY u. DAINS, C. 1937. I. 4099.) Bei Einw. von Chloroessigsäure, Chloracetylchlorid oder Chloroessigsäureäthylester auf Monoarylythioharnstoffe entstehen die biale Thiazolidone der Form **A**, die sich schnell in die stabile Form **B** oder die tautomere Form **C** um-



lagern, ein Befund, der im Gegensatz zu BECKURTS u. FRERICH (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 253 [1915]. 233) u. in Übereinstimmung mit WHEELER u. JOHNSON (J. Amer. chem. Soc. 23 [1902]. 121. 146) steht. Bei Alkylierung der Na-Salze werden hauptsächlich in verd. Säure lösl. 2-Alkyl-2-arylaminothiazolidone (**B**) neben kleineren Mengen in verd. Säure unlösl., isomeren 2-Arylimino-3-alkylthiazolidonen (**A**) erhalten. Die Mengenverhältnisse scheinen von der Natur des Alkylhalids u. der Arylgruppe abzuhängen. — Folgende 4-Thiazolidone wurden dargestellt: 2-Methyl-2-phenylamino- (I),  $C_{10}H_{10}ON_2S$ . Aus dem Na-Salz des 2-Phenylaminothiazolidons u.  $CH_3J$  in methylalkoh. Lösung. Aus A. glänzende Nadeln, F. 125°. Identifizierung. — 2-Methyl-2-phenylamino-5-benzal- (II),  $C_{17}H_{14}ON_2S$ . Aus I, Benzaldehyd, Eisessig, Essigsäureanhydrid u. geschmolzenem Na-Acetat. F. 180°. — 2-Phenylimino-3-methyl-,  $C_{10}H_{10}ON_2S$ . Wurde neben I in 2%ig. Ausbeute erhalten; aus Heptan Krystalle vom F. 60°. Beim Kochen mit HCl in alkoh. Lsg. entstanden durch Ringspaltung Thio-glykolsäure,  $CH_3 \cdot NH_2$ ,  $C_6H_5 \cdot NH_2$  u. wenig Diphenylharnstoff. Werden die beiden H in Stellung 5 durch zwei  $C_6H_5$ -Gruppen oder eine Benzalgruppe ersetzt, so erhöht sich die Stabilität des Ringes: 2-Phenylimino-3-methyl-5-benzalthiazolidon,  $C_{17}H_{14}ON_2S$ , entstanden neben II, F. 135°, ergab bei einer Temp. von 115° (in konz.  $H_2SO_4$  gelöst u. 15 Min. lang erhitzt) neben Anilin 3-Methyl-5-benzal-2,4-thiazoldion,  $C_{11}H_9O_2NS$ , F. 135°. — 2-Äthyl-2-phenylamino-4-thiazolidon,  $C_{11}H_{12}ON_2S$ . Darst. wie bei I. F. 118°. — 2-Äthyl-2-phenylamino-5-benzal-,  $C_{18}H_{16}ON_2S$ . F. 165°. — 2-Phenylimino-3-äthyl-,  $C_{11}H_{12}ON_2S$ . Neben vorvorst. Verbindung. Aus Ä. Krystalle, F. 74°. Das 5-Benzal-deriv.  $C_{18}H_{16}ON_2S$  hat F. 100°. — Die analogen Butylderiv.: 2-n-Butyl-2-phenylamino-



$C_{13}H_{16}ON_2S$ , u. *2-Phenylimino-3-n-butyl-4-thiazolidon*,  $C_{13}H_{16}ON_2S$ , sind dicke Öle. — *2-Phenyl-2-acetylamino-4-thiazolidon*,  $C_{11}H_{10}O_2N_2S$ , aus asymm. Phenylacetylthioharnstoff u. Chloracetylchlorid in Bzl. u. Pyridin; F. 192° (vgl. hierzu das „2-Acetylimino-3-phenylthiazolidon“ vom F. 192° nach WHEELER u. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 28 [1902], 143). Bei Behandlung mit kalter n. NaOH erfolgt Abspaltung der  $CH_3CO$ -Gruppe; andererseits tritt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine weitere Acetylierung ein. *2-Phenylaminothiazolidon* ließ sich mittels Chloracetylchlorid (wie oben) ebenfalls n i c h t acetylieren. — Die *Diacetyl-2-phenylverb.*  $C_{13}H_{12}O_3N_2S$  von WHEELER u. JOHNSON (l. c.) mit F. 162° erhielten Vff. ebenfalls beim Erwärmen von *2-Phenylaminothiazolidon* mit Essigsäureanhydrid. Die Acetylgruppen lassen sich mit kaltem Alkali oder warmer verd.  $NH_4OH$  leicht abspalten. Die Konst. der Verb. steht nicht fest, vielleicht ist sie die folgende:



*2-p-Tolylamino- oder -iminothiazolidon*, F. 187°, wurde glatt aus Mono-p-tolylthioharnstoff u. Chloressigsäure oder aus Chloracet-p-toluidid durch Kochen mit K-Thiocyanat in alkoh. Lsg. erhalten. — *2-Äthyl-2-p-tolylamino-4-thiazolidon*,  $C_{12}H_{14}ON_2S$ , aus dem Na-Salz des vorigen u.  $C_2H_5J$ . Aus A. Krystalle, F. 124°. Hydrolyse mit verd. HCl ergab neben Thioglykolsäure Äthyl-p-tolylamin, das mit Phenylisocyanat  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -p-tolyl- $\beta$ -phenyltharnstoff,  $C_{16}H_{18}ON_2S$ , F. 67°, bildete. — *2-Äthyl-2-p-tolylamino-5-benzal-4-thiazolidon*,  $C_{19}H_{18}ON_2S$ . Aus vorst. Thiazolidon u. Benzaldehyd bei 230°. Aus A. Krystalle, F. 179°. Hydrolyse durch verd. Säure bei 140° ergab Äthyl-p-tolylamin u. *5-Benzal-2,4-thiazoldion*,  $C_{10}H_7O_2NS$ , F. 242°. — *2-p-Tolylimino-3-äthyl-4-thiazolidon (III)*,  $C_{12}H_{14}ON_2S$ . Darst. aus  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -p-tolylthioharnstoff u. Chloressigsäure. Öl. Durch Kochen mit alkoh. HCl am Rückfluß entstand hieraus p-Toluidin u. *3-Äthyl-2,4-thiazoldion*,  $C_8H_7O_2NS$ , aus W. Krystalle vom F. 140°. — Es wurden weiter folgende *4-Thiazolidone* synthetisiert: *2-p-Tolylimino-3-äthyl-5-benzal*,  $C_{18}H_{16}ON_2S$ , aus A. hellgelbe Krystalle vom F. 132°. Gibt bei Hydrolyse *3-Äthyl-5-benzal-2,4-thiazoldion*,  $C_{12}H_{11}O_2NS$ , F. 97°. — *2-Benzyl-2-p-tolylamino-*,  $C_{17}H_{16}ON_2S$ , aus A. rhomb. Nadeln, F. 121°. Bei Säurehydrolyse (140°) entsteht Benzyl-p-tolylamin, das mit Phenylisocyanat  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha$ -p-tolyl- $\beta$ -phenyltharnstoff liefert. — *2-p-Nitrobenzyl-2-p-tolylamino-*,  $C_{17}H_{15}O_3N_3S$ , aus A. hellgelbe Nadeln, F. 142°. Ein Hydrolysenprod. ist *p-Nitrobenzyl-p-tolylamin*,  $C_{14}H_{14}N_2O_2$ , F. 67°. — *2-o-Tolylamino-4-thiazolidon*, hergestellt aus Mono-o-tolylthioharnstoff oder aus Chloracet-o-toluidid, F. 144°, bildet ein Na-Salz, das bei 105° unter W.-Verlust schm., sich dann wieder verfestigt, um bei 250° wieder zu schmelzen. Das bei 80° getrocknete Salz hatte gemäß Analyse die Zus.  $C_{10}H_{10}ON_2S$ , NaOH. — *2-Äthyl-2-o-tolylamino-4-thiazolidon*,  $C_{12}H_{14}ON_2S$ , F. 98°. *Monohydrochlorid*, F. 165–168°. Gibt bei Säurehydrolyse Äthyl-o-tolylamin, das durch Bldg. von  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -o-tolyl- $\beta$ -phenyltharnstoff (F. 89°) identifiziert wurde. Das *5-Benzalderiv.* schm. bei 193°; das isomere *2-o-Tolylimino-3-äthyl-4-thiazolidon* bei 74°. — Der Konst.-Beweis für die *2-Aryl-2-alkylaminothiazolidone* durch Synth. aus den entsprechenden asymm. Thioharnstoffen war in mehreren Fällen nicht gangbar; aus m-Tolyläthyl-, o-Tolylmethyl-, o-Tolyläthyl-, o-Tolylbenzyl- u. p-Tolylbenzylamin ließen sich die gewünschten Thioharnstoffe nach der gewöhnlichen Meth. mit Ammoniumthiocyanat nicht herstellen. — *2-Methyl-2-o-tolylamino-4-thiazolidon*,  $C_{11}H_{12}ON_2S$ , F. 108°. Hydrolyse mit Säure verlief wie oben. — *2-o-Tolylimino-3-methyl-*,  $C_{11}H_{12}ON_2S$ , aus  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -o-tolylthioharnstoff u. Chloressigsäure. F. 59°. *5-Benzalderiv.*,  $C_{18}H_{16}ON_2S$ , F. 129°. — *2-Benzyl-2-o-tolylamino-*,  $C_{17}H_{16}ON_2S$ , F. 95°. *Monohydrochlorid*, F. 179°. (Univ. Kansas Sci. Bull. 24. 15–24. 1936.) PANGRITZ.

**F. B. Dains, Robert D. Coghil und Samuel S. Tihen**, *Über die Reaktionen von Thiazolidonen*. VI. *Einige Derivate von m-Toluidin*. (V. vgl. vorst. Ref.) Unters. über die Konst. u. die Rkk. von *2-m-Tolylamino-4-thiazolidon (I)*. In Übereinstimmung mit WHEELER u. JOHNSON (J. Amer. chem. Soc. 28 [1902], 121) weisen Vff. nach, daß BECKURTS u. FRERICH (vgl. C. 1915. II. 612) diese Verb. fälschlich als *2-Imino-3-m-tolylthiazolidon* bezeichnet haben. Das Na-Salz von I gibt mit  $C_2H_5J$  in alkoh. Lsg. beim Erhitzen beide Isomere: 1. *2-Äthyl-2-m-tolylaminothiazolidon (II)*,  $C_{18}H_{14}ON_2S$ , als  $H \alpha u p t$  prod., aus Heptan Krystalle vom F. 106°. Zum Beweis der Aminostruktur dieser Verb. wurde das *5-Benzalderiv.*,  $C_{19}H_{18}ON_2S$ , hergestellt (es werden einige Tropfen Piperidin zum Rk.-Gemisch gefügt), aus Heptan Krystalle vom F. 185°, das nach längerem Erhitzen mit 50%<sub>ig.</sub>  $H_2SO_4$  in *5-Benzal-2,4-thiazoldion* (F. 243°) u. Äthyl-m-tolylamin (kein m-Toluidin!) zerfiel. 2. *2-m-Tolylimino-3-äthylthiazolidon*,  $C_{12}H_{14}$ .



ON<sub>2</sub>S, neben II entstanden als säurelös. Öl, das nach monatelangem Stehen kryst. (F. 57°). Sein 5-Benzalderiv. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 127°, das auch aus α-Äthyl-β-m-tolythioharnstoff u. Chloressigsäureäthylester (+ Pyridin) usw. synthetisiert wurde, wurde durch Hydrolyse mit alkoh. HCl in m-Toluidin u. 3-Äthyl-5-benzal-2,4-thiazolidion, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 97°, zerlegt. — Die Methylierung des Na-Salzes von I führte zu entsprechenden Prodd.: 2-Methyl-2-m-tolylamino-4-thiazolidon (III), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S, aus Heptan Krystalle, F. 104°. 5-Benzalderiv., C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 173°; gibt bei Hydrolyse mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Methyl-m-tolylamin, das mit Phenylisocyanat in α-Methyl-α-m-tolyl-β-phenylharnstoff, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, F. 76°, übergeht. — 2-m-Tolylimino-3-methyl-4-thiazolidon (IV), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S; war neben III entstanden, ließ sich aber hier nicht krystallin. gewinnen, sondern nur durch das Benzalderiv. (F. 167°) nachweisen. IV wurde synthetisiert aus α-Methyl-β-m-tolylthioharnstoff (F. 105°) u. Chloressigsäureäthylester, aus Ä. Krystalle, F. 65°; es ließ sich überführen in vorst. 5-Benzalderiv. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 167°, das bei Hydrolyse m-Toluidin u. das bekannte 3-Methyl-5-benzal-2,4-thiazolidion (F. 133°) ergab. — Es wurden dann noch Deriv. des Tribrom-m-toluidins (1-Amino-3-methyl-2,4,6-tribrombenzols), F. 101°, untersucht. Wurde aus diesem u. überschüssigem Chloracetylchlorid hergestelltes Chloracettribrom-m-toluidid, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ONClBr<sub>3</sub>, aus Bzl. Krystalle, F. 196°, in alkoh. Lsg. mit K-Thiocyanat gekocht, so entstand unreines 2-(Tribrom-m-tolyl)-iminothiazolidon, dessen Na-Salz sich mit CH<sub>3</sub>J zu 2-(Tribrom-m-tolyl)-imino-3-methyl-4-thiazolidon umsetzte, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>S, unlösl. in verd. Säure, aus Bzl. nach wiederholter Krystallisation Krystalle vom F. 143°. In diesem Falle entsteht also unter dem Einfl. des schweren Tribromradikals ausschließlich 2-Aryl-3-alkylthiazolidon u. kein 2,2-Isomeres. — α-n-Amyl-β-o-tolythioharnstoff, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S, aus Amylamin u. o-Tolylisothiocyanat, schm. bei 70°. Das daraus hergestellte Thiazolidon war ein Öl, das jedoch mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO unter Bldg. des krystallinen 2-o-Tolylimino-3-n-amylyl-5-benzal-4-thiazolidons, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 80°, reagierte. — Analog: α-n-Amyl-β-m-tolylthioharnstoff, aus Ä. Krystalle, F. 46°. Auch das entsprechend daraus synthetisierte Thiazolidon war ölig, sein dem vorst. völlig analoges Benzalderiv. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>S bildete Krystalle vom F. 68°. Als einziges Hydrolysenprod. wurde m-Toluidin isoliert. (Univ. Kansas Sci. Bull. 24. 25—31. 1936.)

PANGRITZ.

**F. B. Dains und Pauline Garber.** Über die Reaktionen der Thiazolidone. VII. Einige Derivate des 1-Amino-2-methyl-5-nitrobenzols. (VI. vgl. vorst. Ref.) Sowohl BECKURTS u. FRERICH (vgl. C. 1915. II. 612) als auch LONG u. DAINS (Trans. Kansas Acad. Sci. 16 [1933]. 119) hatten bei Alkylierung der Na-Salze von Thiazolidonen, die sich von Aminen ableiteten, in denen NH<sub>2</sub>- u. NO<sub>2</sub>-Gruppe in m-Stellung zueinander standen, nur 2-Aryl-2-alkylaminothiazolidone, nicht dagegen die 2-Arylimino-3-alkylisomeren erhalten. Vff. untersuchten diesen Fall nochmals u. konnten auch die 2,3-Isomeren isolieren. — Chloracetnitrotoluidid kondensierte sich mit K-Thiocyanat durch 20-std. Kochen in alkoh. Lsg. zu 2-(5-Nitro-2-methylphenyl)-amino-4-thiazolidon, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus Essigsäure bräunliche Krystalle vom F. 186°. Bei Hydrolyse mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstanden NH<sub>3</sub> u. Nitrotoluidin (F. 110°). — 2-(5-Nitro-2-methylphenyl)-2-äthylamino-4-thiazolidon (I), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Aus dem Na-Salz des vorigen u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in alkoh. Lösung. Nach Entfernung des überschüssigen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J u. des Ä. durch W.-Dampfdest. wurde der verbleibende klebrige Rückstand in Ä. gelöst u. die Lsg. mehrere Male mit verd. HCl ausgezogen. Neutralisation des Auszuges ergab einen Nd., aus Heptan stumpfe gelbe Krystalle, F. 85—87°. Hydrolyse ergab NH<sub>3</sub> u. (5-Nitro-2-methylphenyl)-äthylamin, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Ä. gelbe Krystalle, F. 81—82°. Mit Benzaldehyd ließ sich I nicht kondensieren. — 2-(5-Nitro-2-methylphenyl)-imino-3-äthyl-4-thiazolidon (II), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus der obigen, nach Extraktion von I verbleibenden äther. Lösung. Aus Heptan gelbe, in verd. Säure unlösl. Krystalle vom F. 124—125°. Ausbeute an II: Die 5-fache Menge von I. Die Konst. von II wurde wieder durch Hydrolyse erwiesen. Mit Benzaldehyd entstand 2-Nitrotolylimino-3-äthyl-5-benzal-thiazolidon, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, F. 140°. Hydrolysenprodd.: Nitrotoluidin (F. 110°) u. 3-Äthyl-5-benzal-2,4-thiazolidon, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 95°. — 2-(5-Nitro-2-methylphenyl)-2-methylamino-4-thiazolidon (III), C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, Darst. analog I. Aus Heptan lange rötlichorange Nadeln, F. 101°. Keine Kondensation mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO (wie I!). Hydrolysenprodd.: NH<sub>3</sub> (kein Alkylamin) u. 5-Nitrotolylmethylamin, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Ä. orangefarbene Krystalle, F. 109—110° (in der Literatur: 107,5°). — 2-(5-Nitro-2-methylphenyl)-imino-3-methyl-4-thiazolidon, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Als Ha u p t prod. neben III. Aus Heptan in verd. Säure unlösl. Nadeln, F. 134,5°. Säurehydrolyse ergab CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> u. Nitrotoluidin (F. 110°). In Analogie zu II: 5-Benzalderiv. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, F. 188°. — Weiter wurde



festgestellt, daß auch mit Benzylchlorid die beiden möglichen Benzylisomeren erhalten werden. Das 2-Nitrotolyl-2-benzylaminothiazolidon schm. bei 160° u. gibt bei Hydrolyse 2-Nitrotolylbenzylamin (F. 124°). Die Verss. sind noch nicht abgeschlossen. (Univ. Kansas Sci. Bull. 24. 33—36. 1936.) PANGRITZ.

**F. B. Dains und Clarence E. Grothaus**, *Über die Reaktionen der Thiazolidone*. VIII. *Einige Derivate des 2-Amino-5-nitrotoluols und des 2-Amino-3-brom-5-nitrotoluols*. (VII. vgl. vorst. Ref.) *2-(4-Nitro-2-methylphenylamino)-4-thiazolidon*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Darst. aus dem Chloracetylderiv. des 2-Amino-5-nitrotoluols u. K-Thiocyanat (Erhitzen der alkoh. Lsg. von äquimol. Mengen beider am Rückfluß). F. 172°. Von ihm ausgehend wurden folgende *4-Thiazolidone* hergestellt: *2-(4-Nitro-2-methylphenylamino)-5-benzal-*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus Bzl. Krystalle vom F. 230°. — *2-(4-Nitro-2-methylphenyl)-2-methylamino-*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus Heptan in verd. Säure lösl., citronengelbe Nadelchen, F. 158°. Strukturbeweis durch Hydrolyse. Das *5-Benzalderiv.* C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, ergab aus Essigsäure oder Bzl. Krystalle vom F. 238—240°. — *2-(4-Nitro-2-methylphenylimino)-3-methyl-*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus Heptan in verd. Säure unlösl. citronengelbe Krystalle, F. 93°. Strukturbeweis durch Hydrolyse. *5-Benzalderiv.* C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, gelbe Kryställchen, F. 197°. — *2-(4-Nitro-2-methylphenyl)-2-äthylamino-*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, F. 128°. Bei Hydrolyse entstand 5-Nitro-2-äthylaminotoluol (F. 98°). — *2-(4-Nitro-2-methylphenylimino)-3-äthyl-*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, in verd. Säure unlösl., F. 86°. — *2-(4-Nitro-2-methylphenylimino)-3-benzyl-*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus Chlf.-Ä. gelbe Nadelchen vom F. 98°. Es wurde kein in verd. Säure lösl. Prod. u. damit kein 2-Benzylisomeres erhalten. Hydrolyse mit 75%/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6-std. Erhitzen auf 150°) ergab 5-Nitro-2-aminotoluol u. ein flüchtiges Amin, das ein Benzoylderiv. mit F. 102° bildete (vgl. BLACHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 28 [1895]. 424). — 2-Amino-3-brom-5-nitrotoluol (aus A. dunkelgelbe Prismen, F. 180°) wurde mit Chloracetylchlorid in Aceton u. Pyridin umgesetzt zu *2-Methyl-4-nitro-6-bromchloracetanilid*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClBr, aus A. Krystalle, F. 202°. Dieses reagierte mit K-Thiocyanat in der gewöhnlichen Weise unter Bldg. von *2-(6-Brom-4-nitro-2-methylphenylamino)-4-thiazolidon*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>BrS, aus A. Krystalle, F. 223°. — Von diesem wurden folgende Deriv. erhalten: *2-(6-Brom-4-nitro-2-methylphenylimino)-3-methyl-*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>BrS, aus Bzl. in verd. Säure unlösl., hellcremefarbene Krystalle vom F. 204°. — *2-(6-Brom-4-nitro-2-methylphenylamino)-5-benzal-*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>BrS, aus Essigsäure Krystalle, die bis 250° nicht schmelzen. — *2-(6-Brom-4-nitro-2-methylphenylimino)-3-äthyl-*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>BrS, aus Bzl. in verd. Säure unlösl. Krystalle vom F. 164°. Das 2-Äthylderiv. entstand dabei nicht. — *2-(6-Brom-4-nitro-2-methylphenylimino)-3-benzyl-4-thiazolidon*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>BrS, aus Bzl.-Heptan Krystalle vom F. 172°. die selbst in konz. HCl unlösl. sind. (Univ. Kansas Sci. Bull. 24. 37—44. 1936.) PANGRITZ.

**Floyd A. Eberly und F. B. Dains**, *Über die Alkylierung des 2-Phenylimino-5-dimethylthiazolidons und des 2-Phenylimino-4-phenylthiazolins*. (Vgl. C. 1937. I. 4099.) *α-Bromisobuttersäureäthylester* (I), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBrcOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, aus Isobuttersäure mit Br u. rotem P u. Umsetzung des Säurebromids mit A., Kp. 160—170°. — *2-Phenylimino* (oder *amino-*) *5-dimethyl-4-thiazolidon*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S. Darst. aus Monophenylthioharnstoff, Dimethylbromessigester u. Pyridin in Bzl. durch 12-std. Erhitzen am Rückfluß (über das Na-Salz). Aus A. Nadeln, F. 172°. — Durch Methylierung des Na-Salzes entstand die *2-Phenyl-2-methylaminoverb.* C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S, die vollständig in verd. Säure lösl. war (das 3-Methylisomere war also nicht entstanden!); aus heißem verd. A. Prismen vom F. 145°. Ihre Struktur wurde durch Synth. aus asym. Methylphenylthioharnstoff, I u. Pyridin bewiesen. — *2-Phenylimino-4-phenylthiazolin*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S. Darst. aus Phenacylbromid u. Monophenylthioharnstoff in alkoh. Lösung. Aus dem anfallenden *Hydrobromid* wird die freie Base durch NH<sub>3</sub>-Zusatz gewonnen. Aus heißem Alkohol Krystalle vom F. 138°. Auch ein *Hydrochlorid* wurde hergestellt, dagegen waren alle Verss. zur Darst. eines Na-Salzes vergeblich. Die Ergebnisse der Methylierung u. der Einw. von CS<sub>2</sub> weisen jedoch auf die 2-Phenyliminstruktur dieses Thiazolins. Es entstand in kleiner Ausbeute das stark bas. *2-Phenylimino-3-methyl-4-phenylthiazolin*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S, Krystalle vom F. 171°, das auch aus symm. Methylphenylthioharnstoff u. Phenacylbromid synthetisiert wurde. Im Gegensatz zu den Thiazolidonen ist diese Verb. beständig gegen stärkste Säurehydrolyse. Die Stellung der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe wurde belegt durch die Bldg. von Phenylisothiocyanat bei Einw. von CS<sub>2</sub> bei 190—200°. Ein 2-Methylisomeres war nicht entstanden. — *2-Phenyl-2-methyl-4-phenylthiazolin*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S. Darst. aus asym. Methylphenylthioharnstoff u. Phenacylbromid in heißer alkoh. Lösung. Aus A. dicke Nadeln vom F. 82°. Weitere Methylierungsverss.



waren erfolglos. — 2-Phenylimino-3-allyl-4-phenylthiazolin,  $C_{18}H_{16}N_2S$ , aus symm. Phenylallylthioharnstoff u. Phenacylbromid. F. 117°. Rk. mit  $CS_2$  (bei 190—200°) ergibt nahezu quantitativ Phenylsenföl. — Wurde symm. Phenylallylthioharnstoff mit Chloracetylchlorid umgesetzt, so entstand ein 2-Allylimino-3-phenylthiazolidon. (Univ. Kansas Sci. Bull. 24. 45—49. 1936.)

PANGRITZ.

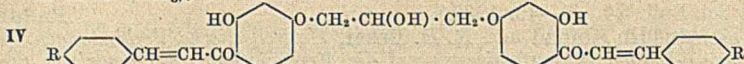
**S. Zafaruddin Ahmad** und **R. D. Desai**, *Heterocyclische Verbindungen*. VI. *Cumarine* aus  $\beta$ -Chlorpropylacetessigester und die Mercurierung von Cumarinen aus Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (V. vgl. C. 1938. I. 3256.) Die früher (vgl. C. 1929. I. 2648) von NAIK, DESAI u. DESAI beobachtete Bldg. von 7-Oxy-4-methyl-3- $\beta$ -chlorpropylcumarin aus Allylacetessigester mit Resorcin in Ggw. von HCl wurde auf  $\alpha$ -Naphthol, Pyrogallol, Orcin u. Phloroglucin übertragen, wobei jedes Phenol ein entsprechendes Cumarin lieferte, dessen  $\beta$ -Chlorpropylgruppe mit alkoh.  $NaOC_2H_5$  in den Allylrest verwandelt wurde. Die Mercurierung von Cumarinen, die in den 3,4-Stellungen des Cumarinringes eine Cyclopentenogruppe enthalten, wurde früher (vgl. C. 1937. II. 229) beschrieben. Um den Einfl. einer Cyclohexenogruppe in diesen Stellungen auf den Verlauf dieser Rk. zu bestimmen, wurden durch Kondensation von Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester mit Resorcin, Phloroglucin, Orcin u. 4-Äthylresorcin 7-Oxy-, 5,7-Dioxy-, 7-Methyl-5-oxy- u. 6-Äthyl-7-oxy-cyclohexeno-(1',2':4,3)-cumarin dargestellt. Bei der Mercurierung lieferten die ersten 3 dieser Verb. Triacetoxymercurideriv., u. zwar müssen die Acetoxymercurigruppen in die Stellungen 6 u. 8 eingetreten sein, während die Stellung der dritten Gruppe noch unbekannt ist. Nach den Beobachtungen von GOSWAMI (C. 1935. I. 1378) wurde versucht, aus diesen Cumarinen Benzopyryliumsalze darzustellen; es wurden rot oder blau gefärbte, in konz. HCl lösl. Ndd. erhalten, doch gelang die Darst. reiner Ferrichloride nicht.

Versuche. 7,8-Dioxy-4-methyl-3- $\beta$ -chlorpropylcumarin,  $C_{13}H_{10}O_4Cl$ , aus Allylacetessigester mit Pyrogallol in Eisessig durch Einleiten von HCl, Nadeln aus verd. A. oder Essigsäure, F. 193—194°. — 7,8-Dioxy-4-methyl-3-allylcumarin, aus vorigem mit alkoh.  $C_2H_5ONa$ , Platten aus verd. Essigsäure, F. 175—176°. — 5,7-Dioxy-4-methyl-3- $\beta$ -chlorpropylcumarin,  $C_{13}H_{10}O_4Cl \cdot H_2O$ , wie vorvoriges mit Phloroglucin, Nadeln aus A., F. 198—199° (Zers.); lieferte 5,7-Dioxy-4-methyl-3-allylcumarin mit alkoh.  $C_2H_5ONa$ . — 4,7-Dimethyl-5-oxy-3- $\beta$ -chlorpropylcumarin,  $C_{14}H_{15}O_3Cl$ , wie oben mit Orcin, Nadeln aus Methanol, F. 206°. — 3- $\beta$ -Chlorpropyl-4-methyl-5,6- $\alpha$ -naphtho-1:2-pyron,  $C_7H_{15}O_2Cl$ , mit  $\alpha$ -Naphthol, Nadeln aus A., F. 128°; lieferte mit alkoh.  $C_2H_5ONa$  3-Allyl-4-methyl-5:6- $\alpha$ -naphtho-1:2-pyron. — 7-Oxycyclohexeno-(1',2':4,3)-cumarin (vgl. DIECKMANN, Liebigs Ann. Chem. 317 [1901]. 27), aus Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (Kp.<sub>50</sub> 126—129°, dargestellt nach KÖRZ, Liebigs Ann. Chem. 342 [1925]. 346) mit Resorcin (+  $POCl_3$ ), Nadeln aus verd. A., F. 203—204°. — 7-Oxy- $\alpha,6,8$ -triacetoxymercuricyclohexeno-(1',2':4,3)-cumarin,  $C_{19}H_{18}O_9Hg_3$ , voriges in 5%ig. NaOH gelöst, mit 5%ig. Essigsäure neutralisiert u. mit wss. Mercuriacetat versetzt, der cremefarbene Nd. wurde in verd. Alkali gelöst, mit Essigsäure wieder ausgefällt, mit W. gewaschen u. mit A. ausgezogen. — 5,7-Dioxycyclohexeno-(1',2':4,3)-cumarin,  $C_{13}H_{12}O_4$ , wie oben mit Phloroglucin, Nadeln aus verd. A., F. 258° (vorher Sintern); sein  $\alpha,6,8$ -Triacetoxymercurideriv.,  $C_{19}H_{18}O_{10}Hg_3 \cdot H_2O$ , war ein graues, amorphes Pulver, lösl. in verd. Alkali. — 5-Oxy-7-methylcyclohexeno-(1',2':4,3)-cumarin,  $C_{14}H_{14}O_3$ , mit Orcin, Nadeln aus A., F. 242—243°; Mercurierung ergab das  $\alpha,6,8$ -Triacetoxymercurideriv.,  $C_{26}H_{26}O_9Hg_3$ , ein in verd. Alkali lösl., unschmelzbares graues Pulver. — 6-Äthyl-7-oxy-cyclohexeno-(1',2':4,3)-cumarin,  $C_{15}H_{16}O_3$ , mit 4-Äthylresorcin, Nadeln aus A., F. 218°. (J. Univ. Bombay 6. 89—92. Sept. 1937. Aligarh, Muslim Univ.) SCHI.

**D. R. Nadkarni** und **T. S. Wheeler**, *Flavonderivate aus Glycerinäthern des Resacetophenons*. Die kürzlich (vgl. C. 1936. II. 778) synthetisierten Glycerinäther des Resacetophenons wurden zur Synth. von Flavonderiv. des von MOTWANI u. WHEELER (vgl. C. 1935. II. 3231) dargestellten Typus herangezogen. 2-Oxy-4-[ $\beta, \gamma$ -dioxypoxy]-acetophenon lieferte mit Benzaldehyd, p-Anisaldehyd u. Salicylaldehyd 2-Oxy-4-[ $\beta, \gamma$ -dioxypoxy]-phenylstyrylketon (I), -4-methoxystyrylketon (II) u. -2-oxystyrylketon (III). I u. II liefern mit  $SeO_2$  die entsprechenden Flavone; die Konst. des Flavons aus I wurde durch Depropylierung mit HJ zu 7-Oxyflavon bestätigt. Mit alkal.  $H_2O_2$  entstanden aus diesen beiden Chalkonen die entsprechenden Flavonole; die hydroxylierte Seitenkette wurde nicht angegriffen. I u. II gaben mit Br Bromchalkondibromide, die nach KOSTANECKI zu den entsprechenden Bromflavonen hydrolysiert wurden; die Stellung des kernständigen Br-Atoms ergibt sich aus der Unters. der aus dem Bromflavon mit alkoh.  $C_2H_5ONa$  erhaltenen Hydrolyseprodukte. Die Abwesenheit von



Benzylidencumaranon in den Prodd. wurde durch Farbbrk. mit  $H_2SO_4$  (vgl. KOSTANECKI, Bull. Soc. chim. France [3] 1903. 29. Supp.) nachgewiesen. Glycerin- $\alpha, \gamma$ -bis-[3-oxy-4-acetylphenyl]-äther lieferte mit Benzaldehyd bzw. Anisaldehyd die Dichalkone IV ( $R = H$  bzw.  $OCH_3$ ), die nicht in Flavonderivv. überführbar waren.

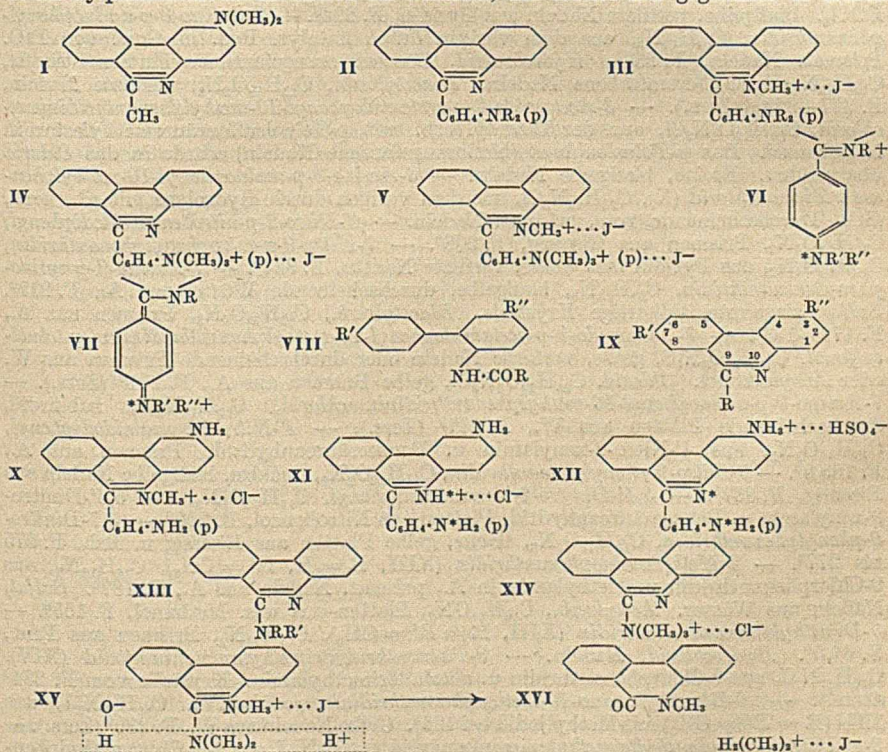


Versuche. 2-Oxy-4-[ $\beta, \gamma$ -dioxypropoxy]-phenylstyrylketon (I),  $C_{18}H_{18}O_5$ , aus 2-Oxy-4-[ $\beta, \gamma$ -dioxypropoxy]-acetophenon u. Benzaldehyd in A. mit 40%ig. wss. KOH, gelbe Nadeln aus Chlf.-PAe., F. 120°. — 2-Oxy-4-[ $\beta, \gamma$ -dioxypropoxy]-phenyl-4-methoxystyrylketon (II),  $C_{19}H_{20}O_6$ , analog vorigem mit p-Anisaldehyd, gelbe Nadeln aus A., F. 153°. — 2-Oxy-4-[ $\beta, \gamma$ -dioxypropoxy]-phenyl-2-oxystyrylketon (III),  $C_{18}H_{18}O_6$ , entsprechend vorigem mit Salicylaldehyd bei 60°, gelbe Nadeln aus Eisessig, F. 182°. — 7-[ $\beta, \gamma$ -Dioxypropoxy]-flavon,  $C_{18}H_{16}O_5 \cdot 2 H_2O$ , aus I mit  $SeO_2$  in Amylalkohol bei 150° (12 Stdn.), glänzende Nadeln aus A., F. 87—88°; die farblose Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  zeigt blaue Fluorescenz. — 7-Oxyflavon, aus vorigem mit HJ ( $d = 1,7$ ) in Essigsäureanhydrid, aus A. F. 239—240°. — 4-Methoxy-7-[ $\beta, \gamma$ -dioxypropoxy]-flavon,  $C_{19}H_{18}O_6 \cdot 3 H_2O$ , aus II wie oben, hellgelbe, glänzende Nadeln aus A., F. 92—94°; hellgelbe Lsg. mit blauer Fluorescenz in konz.  $H_2SO_4$ . — 7-[ $\beta, \gamma$ -Dioxypropoxy]-flavonol,  $C_{18}H_{16}O_6$ , aus I in A. mit alkal.  $H_2O_2$ , hellgelbe Nadeln aus A., F. 153—155°; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  grüne Fluorescenz, mit alkoh.  $FeCl_3$  Violettfärbung. — 4-Methoxy-7-[ $\beta, \gamma$ -dioxypropoxy]-flavonol,  $C_{19}H_{18}O_7$ , entsprechend vorigem aus II, gelbe glänzende Nadeln aus A., F. 195°; Farbbrk. wie voriges. — 5-Brom-2-oxy-4-[ $\beta, \gamma$ -dioxypropoxy]-phenyl- $\alpha, \beta$ -dibrom- $\beta$ -phenyläthylketon,  $C_{18}H_{17}O_6Br_3$ , aus I mit Br in Chlf., Nadeln aus Aceton, F. 200°. — 6-Brom-7-[ $\beta, \gamma$ -dioxypropoxy]-flavon,  $C_{18}H_{15}O_5Br$ , aus vorigem in A. mit 8%ig. wss. NaOH, Nadeln aus A., F. 156—157°; gelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$ . — 6-Brom-4-methoxy-7-[ $\beta, \gamma$ -dioxypropoxy]-flavon,  $C_{19}H_{17}O_8Br$ , durch Hydrolyse des aus II durch Bromierung in Chlf. erhaltenen teigigen Dibromids, gelbe Nadeln aus A., F. 116—117°; in konz.  $H_2SO_4$  gelbe Lsg. mit grüner Fluorescenz; Hydrolyse des Bromflavons mit alkoh.  $C_2H_5ONa$  lieferte Anissäure, F. 182—183°, so daß das Br-Atom im Chromonring steht, seine Stellung in diesem ergibt sich aus dem orientierenden Einfl. der anderen vorhandenen Gruppen (vgl. CULLINANE u. PHILPOTT, C. 1929. II. 2562). — Glycerin- $\alpha, \gamma$ -bis-[3-oxy-4-benzylidenacetylphenyl]-äther (IV,  $R = H$ ),  $C_{33}H_{28}O_7$ , aus Glycerin- $\alpha, \gamma$ -bis-[3-oxy-4-acetylphenyl]-äther u. Benzaldehyd in A. mit 40%ig. wss. KOH bei 60°, nach Ansäuern mit Essigsäure wurde aus Essigsäure umkryst., F. 210°. — Glycerin- $\alpha, \gamma$ -bis-[3-oxy-4-p-anisylidenacetylphenyl]-äther (IV,  $R = OCH_3$ ),  $C_{35}H_{32}O_9$ , entsprechend vorigem mit p-Anisaldehyd, aus Essigsäure F. 200—201°. (J. Univ. Bombay 6. 107—11. Sept. 1937. Bombay, Royal Inst. of Science.) SCHICKE

Gilbert Morgan, Leslie P. Walls, C. H. Browning, R. Gulbransen und J. V. M. Robb, Untersuchungen in der Phenanthridinreihe. V. Die Farbe und antiseptische Eigenschaften quaternärer Salze. (IV. vgl. C. 1936. I. 1871.) 3-Amino-9-methylphenanthridin ergab bei der Methylierung zwar die Dimethylaminverb. I, jedoch kein reines quaternäres Salz. II ( $R = H$ ) ließ sich analog zu II ( $R = CH_3$ ) methylieren u. hieraus konnten das rote hetero-N-Salz (III,  $R = CH_3$ ), das weiße ar-N-Salz (IV) u. das diquaternäre Salz V erhalten werden. V ist gelb, das entsprechende Dichlorid aber weiß, so daß die Farbe eine Eigentümlichkeit des Jodids darstellt. Die Konst. der Salze wurde durch Methylierung von III ( $R = H$ ) bewiesen, wobei nur III ( $R = CH_3$ ) u. V entstanden. Die von II abgeleiteten Verb. sind nur dann farbig, wenn die Möglichkeit zur Valenztautomerie gegeben ist. Nach Ansicht der Vff. ist die wahre Struktur der farbigen Salze ein Zustand zwischen der benzoiden (VI) u. der chinoiden (VII) Form ( $R = H$  oder  $CH_3$ ). Quaternärer ar-N\* macht diese Tautomerie unmöglich, bei  $R' = H$  u.  $R = COCH_3$  ist sie weitgehend unterdrückt, in den gefärbten einsäurigen Salzen haftet daher das Proton am hetero-N. — Bei der Synth. der Phenanthridine IX aus den Acyl-o-xenylaminen VIII mit  $POCl_3$  traten infolge von Nebenrkk. starke Verharzungen auf, wahrscheinlich verursacht durch Abspaltung der Acylgruppe. Bei VIII ( $R = CH_3$ ,  $R' = NO_2$  u.  $R'' = H$  oder  $NO_2$ ) überwog diese Nebenr., dagegen erlitten Verb. mit  $R = C_6H_5$  oder p- $C_6H_4 \cdot NO_2$  wenn auch langsam, n. Ringschluß. VIII ( $R = p\text{-}C_6H_4 \cdot NO_2$ ,  $R' = H$ ,  $R'' = NO_2$ ) ergab beim Ringschluß 3-Nitro-9-p-nitrophenylphenanthridin (IX,  $R = p\text{-}C_6H_4 \cdot NO_2$ ,  $R' = H$ ,  $R'' = NO_2$ ), aus dem das entsprechende Diamin erhalten wurde. Das Diacylderiv. desselben bildete mit p-Toluolsulfonsäuremethylester ein quaternäres Salz, aus dem durch Hydrolyse das rote Chlorid X



dargestellt werden konnte. Eine entsprechende Reihe leitete sich vom 7-Amino-9-p-aminophenylphenanthridin ab. Die Farben dieser Chrysanilinanalogen entsprechen den Erwartungen, nur ist das Hydrobromid des 3-Amino-9-p-aminophenylphenanthridins rot, während das Sulfat fast farblos ist. Demnach entspricht das Hydrobromid der Konst. XI, das Proton haftet am hetero-N, während das saure Sulfat durch XII, mit dem Proton an einer prim. NH<sub>2</sub>-Gruppe, dargestellt wird. Die zweite Ionisationsstufe der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führt dann nach Ansicht der Vff. zu einem farblosen Salz, worin wie in V zwei bas. Zentren (\* in XI u. XII) abgesätt. sind. Dem widerspricht allerdings die Tatsache, daß das Sulfat des 7-Amino-9-p-aminophenylphenanthridins gefärbt ist. — Aus 9-Chlorphenanthridin wurden mit Mono-, Di- u. Trimethylamin XIII (R = H, R' = CH<sub>3</sub>), XIII (R = R' = CH<sub>3</sub>) u. XIV erhalten. XIII (R = R' = CH<sub>3</sub>) wurde zu XV methyliert, das sich in heißer, wss. Lsg. ebenfalls erwies u. zu XVI hydrolysiert wurde. 9- $\omega$ -Chlormethylphenanthridin ergab mit Trimethylamin, Piperidin u. Pyridin ähnliche Verbindungen. Die einzelnen dargestellten Substanzen wurden auf ihre antisept. Eiggg. gegenüber Staphylococcus aureus u. Bact. coli in Peptonwasser u. Rinderserum geprüft. (Einzelheiten vgl. Original.) Es bestätigte sich die aus der Acridinreihe bekannte Wirkungssteigerung beim Übergang des tert. N in die quaternäre Form, ebenso die Wrkg.-Verminderung durch Acetylierung einer Aminogruppe. Bei der chemotherapeut. Prüfung gegenüber Tryp. brucei u. congolense der Maus erwiesen sich nur 3-Acetamid-9-p-acetamidophenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid u. 7-Amino-9-p-aminophenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid als wirksam, das erstere nur gegenüber T. brucei.



Versuche. 3-Amino-9-methylphenanthridinhydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>HCl · 2 H<sub>2</sub>O, sehr kleine gelbe Nadeln. — 3-Dimethylamino-9-methylphenanthridin (I), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, aus dem prim. Amin mit Jodmethyl. Große, durchscheinende, braune Prismen aus A., F. 146°. Hydrochlorid, kleine, rote Nadeln aus Äthylalkohol. — 3-Acetamino-9,10-dimethylphenanthridinumchlorid, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Cl · H<sub>2</sub>O, aus dem entsprechenden Methosulfat über das Jodid (gelbe Nadeln) mit AgCl. Bläugelbe Nadeln. — 9-p-Aminophenylphenanthridinhydrochlorid, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> · HCl, aus II (R = H). Rote Prismen. — 9-p-Di-



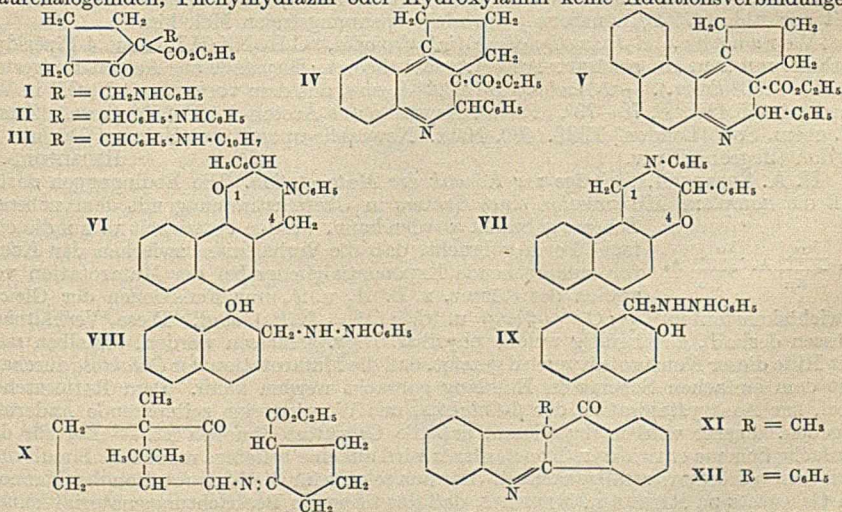
*methylaminophenylphenanthridin* (II, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>, aus dem prim. Amin mit Jodmethyl. Rötlichgelbe Prismen aus Bzl., F. 179—181°. *Hydrochlorid*, orangefarbene, durchscheinende Platten. — *9-p-Aminophenyl-10-methylphenanthridiniumjodid*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>J, aus dem Chlorid. Rubinrote, durchscheinende Prismen. — *9-p-Acetamidophenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Cl · 2 H<sub>2</sub>O, aus dem Methosulfat. Blaß orangefarbene Prismen. — *9-Phenanthridyl-p-phenyltrimethylammoniumjodid* (IV), C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>I, aus II (R = CH<sub>3</sub>) mit p-Toluolsulfonsäuremethylester in Nitrobenzol bei ca. 180° das p-Toluolsulfonat, aus diesem das Jodid. Weiße Platten aus W. oder A., F. 179° (Zers.). Die rote Schmelze wurde wieder fest u. schm. dann bei 235°. Es war Umwandlung in III (R = CH<sub>3</sub>) eingetreten. — *9-p-Dimethylaminophenyl-10-methylphenanthridinium-p-toluolsulfonat*, C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S · 2 H<sub>2</sub>O, aus der Mutterlauge des vorigen nach Abtreiben des Nitrobenzol mit W.-Dampf. Orangefarbene Prismen, F. 120°. *Jodid* (III, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>J, ziegelrote Prismen, F. 238° (Zers.). *Chlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Cl, rubinrote Prismen mit kupfernem Reflex aus Wasser. Bei Anwendung von Dimethylsulfat oder eines großen Überschusses an p-Toluolsulfonsäuremethylester wurde das *diquaternäre Salz* erhalten, das in das *Dijodid* (V), C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, übergeführt wurde. Durchscheinende, blaßgelbe Prismen aus W., F. 232—236° (Zers.). Bei der Methylierung von III (R = H) wurden III (R = CH<sub>3</sub>) u. V erhalten. — *5-Nitro-2-p-nitrobenzamidodiphenyl*, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus 5-Nitro-2-aminodiphenyl u. p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin. Rötlichgelbe Prismen aus Eisessig, F. 209°. — *3-Nitro-9-p-nitrophenylphenanthridin*, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus dem vorigen durch 30-std. Kochen mit POCl<sub>3</sub>. Blaßgelbe, verfilzte Nadeln aus Pyridin, F. 294°. — *3-Amino-9-p-aminophenylphenanthridin*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>, aus dem vorigen durch katalyt. Red. in Ggw. von PtO. Prismat. Nadeln, F. 233°. *Hydrobromid*, Büschel orangefarbener Platten. *Sulfat*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cremfarbene Nadeln. *Diacetylverb.*, C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, verfilzte Nadeln, F. 327—328° (Zers.). — *3-Acetamido-9-p-acetamidophenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid*, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus der Diacetylverb. mit p-Toluolsulfonsäuremethylester in Nitrobenzol. Das *p-Toluolsulfonat* (blaßorangefarbene Nadeln) wurde in das *Chlorid* übergeführt. Kleine, blaßgelbe Nadeln. — *3-Amino-9-p-aminophenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid* (X), C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus dem vorigen durch Hydrolyse mit sd., konz. HCl. Durchscheinende, rote, prismat. Nadeln. — *4'-Nitro-2-p-nitrobenzamidodiphenyl*, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, Prismen aus Eisessig, F. 208°. — *7-Nitro-9-p-nitrophenylphenanthridin*, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus Pyridin fast weiße, verfilzte Nadeln, F. 327°. — *7-Amino-9-p-aminophenylphenanthridin*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>, blaßgelbe, durchscheinende Würfel aus A., F. 212°. *Sulfat*, ziegelrote, talkartige Krystalle. *Diacetylverb.*, C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Prismen aus A., F. 172—173°. — *7-Acetamido-9-p-acetamidophenyl-10-methylphenanthridinium-p-toluolsulfonat*, C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, gelbe, verfilzte Nadeln oder durchscheinende Prismen aus W. oder Äthylalkohol. *Chlorid*, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, gelbe Prismen aus A., F. 231° (Zers.). — *7-Amino-9-p-aminophenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Cl, rubinrote, durchscheinende Platten aus W., F. 262° (Zers.). — *4'-Nitro-2-benzamidodiphenyl*, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus 4'-Nitro-2-xenylamin u. Benzoesäureanhydrid. Prismen aus A., F. 165,5°. — *7-Nitro-9-phenylphenanthridin*, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, flockige, blaßgelbe Nadeln aus Eisessig, F. 237°. — *5,4'-Dinitro-2-benzamidodiphenyl*, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus 5,4'-Dinitro-2-xenylamin u. Benzoesäureanhydrid, Platten aus Nitrobenzol, F. 250°. — *3,7-Dinitro-9-phenylphenanthridin*, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, flache, gelbe Platten aus Eisessig u. Bzl., F. 275 bis 277°. — *9-Methylaminophenanthridin* (XIII, R = H, R' = CH<sub>3</sub>), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus 9-Chlorphenanthridin u. Methylamin in A., prismat. Nadeln aus A., F. 187°. *Sulfat*, Nadeln aus Wasser. *Acetylverb.*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, Platten aus wss. Methanol, F. 155°. — *9-Dimethylaminophenanthridin* (XIII, R = R' = CH<sub>3</sub>), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, Prismen aus PAe., F. 61,5°. *Hydrochlorid*, Nadeln. — *9-Phenanthridyltrimethylammoniumjodid* (XIV), C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>J, aus 9-Chlorphenanthridin u. alkoh. Trimethylamin. Krystalle vom F. 234° (Zers.). — *9-Dimethylamino-10-methylphenanthridiniumjodid* (XV), C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>J, aus XIII (R = R' = CH<sub>3</sub>) mit Methyljodid bei 125°. Gelbe Nadeln aus W., F. 230° (Zers.). — *9-ω-Phenanthridylmethyltrimethylammoniumjodid*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>J, aus 9-ω-Chlormethylphenanthridin u. Trimethylamin. Prismen vom F. ca. 222° (Zers.). — *9-ω-Phenanthridylmethyl-N-pyridiniumchlorid*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl, Platten aus W., F. ca. 250°. — *9-ω-Piperidinomethylphenanthridin*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, blaßgelbe Rhomben aus PAe., F. 90—93°. *Hydrochlorid*, Prismen. (J. chem. Soc. [London] 1938. 389—97. März. Teddington, Middlesex.)

HEIMHOLD.

D. Philpott und W. J. Jones, *Einige Additionsreaktionen der Azomethingruppe*. Benzylidenanilin addiert Acetylchlorid u. Benzoylchlorid (vgl. GARZAROLLI-THURN-



LACKH, Ber. dtsh. chem. Ges. 32 [1899]. 2277; JAMES u. JUDD, J. chem. Soc. [London] 105 [1914]. 1427). Vff. haben den Einfl. von Substituenten im Anil auf die Stabilität der Acetyl- u. Benzoylverb. untersucht. Die Anile von Benzaldehyd, Acetophenon, Benzophenon u. Zimtaldehyd, sowie Benzyliden- $\beta$ -naphthylamin reagierten glatt, während Methylenanilin weder mit Acetyl- noch mit Benzoylchlorid zum Umsatz gebracht werden konnte. Hydrolysierende Lösungsmittel spalteten die Additionsverb. in die Komponenten bzw. deren Derivate. Maleinsäureanhydrid setzte sich mit den angeführten Anilen, auch mit Methylenanilin, zu Maleinsäuremonoamid u. den betreffenden Aldehyden u. Ketonen um. Phthalsäureanhydrid reagierte in analoger Weise. Die Additionsverb. von Methylenanilin, Benzylidenanilin u. Benzyliden- $\beta$ -naphthylamin mit Cyclopentan-1-on-2-carbonsäureäthylester (I, II u. III) entsprechen dem von SCHIFF u. BERTINI (Ber. dtsh. chem. Ges. 30 [1897]. 601. 31 [1898]. 207. 601) beschriebenen Additionsprod. von Acetessigester an Benzylidenanilin. Die Struktur von I, II u. III wird auch dadurch bestätigt, daß Benzylidenanilin u. 2-Methylcyclopentan-1-on-2-carbonsäureäthylester nicht miteinander reagierten. Ketonanile setzten sich mit Cyclopentan-1-on-2-carbonester nicht um. II u. III lieferten bei Einw. von Eisessig u. A. die Chinolinderivv. IV u. V. Ein analoger Ringschluß von I gelang nicht. IV u. V waren gegenüber 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Jod, Acetanhydrid, Jodmethyl u. Phenylhydrazin stabil, lieferten jedoch mit Pikrinsäure das Pikrat des ursprünglichen Anils. Methylenanilin u. Cinnamylidenanilin addierten Naphthole zu 2-Anilinomethyl-1-naphthol, 1-Anilinomethyl-2-naphthol u. 1- $\alpha$ -Anilino-cinnamyl-2-naphthol. Eine entsprechende Umsetzung der Anile von Acetophenon u. Benzophenon gelang nicht. Die Methylenanilinadditionsverb., aber nicht die des Cinnamylidenanilins reagierten mit Benzaldehyd unter Bldg. der Oxazine VI u. VII, mit Acetanhydrid lieferten sie Acetyl-derivv., mit Phenylhydrazin entstanden Naphtholhydrazine VIII u. IX. X, aus  $\alpha$ -Aminocampher u. Cyclopentan-1-on-2-carbonester, reagierte nicht mit Acetanhydrid. Auch bei den Indoleninen XI u. XII lieferte die Azomethingruppe mit Säureanhydriden, Säurehalogeniden, Phenylhydrazin oder Hydroxylamin keine Additionsverbindungen.



Versuche. 2-Anilinomethylcyclopentan-1-on-2-carbonsäureäthylester (I), C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, aus Methylenanilin mit Cyclopentan-1-on-2-carbonester in A., rechteckige Platten aus Lg., F. 53°. — 2- $\alpha$ -Anilinobenzylcyclopentan-1-on-2-carbonsäureäthylester (II), C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, Darst. analog I mit Benzylidenanilin. Nadeln vom F. 88°. — 2- $\alpha$ -2'-Naphthylaminobenzylcyclopentan-1-on-2-carbonsäureäthylester (III), C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, wie I mit Benzyliden- $\beta$ -naphthylamin. Nadeln vom F. 111°. — 2-Phenyl-3,4-trimethylen-2,3-dihydrochinolin-3-carbonsäureäthylester (IV), aus II durch Kochen mit Eisessig u. A.; auch aus Cyclopentan-1-on-2-carbonester u. Benzylidenanilin in A.-Eisessig. Leuchtend gelbe Nadeln vom F. 102°. — 3-Phenyl-1,2-trimethylen-2,3-dihydro- $\beta$ -naphthachinolin-2-carbonsäureäthylester (V), C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, Darst. analog dem vorigen aus III bzw. Benzyliden- $\beta$ -naphthylamin u. Cyclopentan-1-on-2-carbonester. Leuchtend gelbe Nadeln



vom F. 130°. — 2-Anilinomethyl-1-naphthol, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON, aus Methylenanilin u. α-Naphthol in Bzl.; rhomb. Prismen aus Lg.-Bzl., F. 117°. — 1-Anilinomethyl-2-naphthol, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON, aus Methylenanilin u. β-Naphthol. Nadeln aus Lg.-Bzl. vom F. 132°. — 1-α-Anilino-cinnamyl-2-naphthol, C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>ON, aus Cinnamylidenanilin u. β-Naphthol. Nadeln aus Bzl., F. 218°. — Monoacetylderiv. des 2-Anilinomethyl-1-naphthols, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln vom F. 127°. — Monoacetylderiv. des 1-Anilinomethyl-2-naphthols, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, rechteckige Platten, F. 176°. — 2-Phenylhydrazinomethyl-1-naphthol (VIII), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, aus der entsprechenden Anilinomethylverb. mit Phenylhydrazin in A.; gelbe Nadeln aus A., F. 106°. — 1-Phenylhydrazinomethyl-2-naphthol (IX), Darst. analog VIII. Gelbe Nadeln vom F. 206° (Zers.). — 2,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1,3-α-naphthoxazin (VI), C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON, aus der entsprechenden Anilinomethylverb. mit Benzaldehyd. Prismen aus Lg.-Bzl., F. 150°. — 2,3-Diphenyl-2,3-dihydro-2,4-β-naphthoxazin (VII), C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON, Darst. analog dem vorigen. Prismen aus Lg.-Bzl., F. 140°. — 2-Camphoryliminocyclopentan-1-carbonsäureäthylester (X), C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N, aus α-Aminocampher u. Cyclopentan-1-on-2-carbonester in 75%ig. Essigsäure in Ggw. von Na-Acetat. Nadeln aus A. vom F. 129°. — 3-Methyl-2,3-o-benzoylenindolenin (XI), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON, durch Kochen von 1,3-Diketo-2-methylhydrindenmonophenylhydrazon mit ZnCl<sub>2</sub> in A.; gelbe, rhomb. Prismen aus Lg.-Bzl., F. 175°. — 3-Phenyl-2,3-o-benzoylenindolenin (XII), C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>ON, aus 1,3-Diketo-2-phenylhydrindenmonophenylhydrazon wie XI. Feine gelbe Nadeln, F. 225°. (J. chem. Soc. [London] 1938. 337—41. März. Cardiff, Univ. College, Tatem Labor.) HEIMHOLD.

G. R. Clemo und V. Prelog, 1-Azabicyclo-[1,2,2]-heptan. 1-Azabicyclo-[1,2,2]-heptan wurde von PRELOG u. CERKOVNIKOV (C. 1936. II. 3909) durch Einw. von NH<sub>3</sub> auf 1,5-Dibrom-3-brommethylheptan kryst., von CLEMO u. METCALFE (C. 1937. II. 3747) aus 4-Piperidylcarbinol über 4-Brommethylpiperidin durch intramol. Salzbdg. als Öl erhalten. PRELOG u. CERKOVNIKOV gelang es, aus 4-Jodmethylpiperidin ebenfalls die kristalline Verb. darzustellen. Nach Impfung mit kristallinem Material kryst. nun auch das Prod. von CLEMO u. METCALFE. Nach Ansicht der Vff. ist der hohe F. eine spezif. Eigentümlichkeit derartiger überbrückter Ringe. Vff. weisen auf die Leichtigkeit der Bldg. (75,4% Ausbeute) des nicht spannungsfreien Mol. hin.

Versuche. 4-Jodmethylpiperidinhydrojodid, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>nJ·HJ, aus 4-Piperidylcarbinol mit P u. HJ bei 100°. Ausbeute fast theoret.; Krystalle aus Aceton-Essigester, F. 132—133° (korr.). — 1-Azabicyclo-[1,2,2]-heptan, aus dem vorigen mit NaOH in W., Ausbeute 75,4%. F. 78—79°. Pikrat, Krystalle aus Aceton-A., F. 285° (korr.) (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1938. 400. März. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham u. Agram [Zagreb], Univ.) HEIMHOLD.

N. A. Sørensen, Beiträge zur Kinetik der Mutarotation. Die Bedingungen dafür, daß die komplexe Mutarotation eines Zuckers in Übereinstimmung mit dem nebenst.

Schema gebracht werden kann, werden entwickelt u. auf die einfache Form gebracht, daß die Verhältnisse zwischen den Koeff. für entsprechende Exponentialglieder bei der Mutarotation von zweien der Körper, z. B. A<sub>1</sub> u. A<sub>3</sub> nur Funktionen der Gleichgewichtskonstanten C<sub>1</sub><sup>1</sup>:C<sub>1</sub><sup>3</sup> = f(k<sub>ij</sub>) u. C<sub>2</sub><sup>2</sup>:C<sub>2</sub><sup>3</sup> = f'(k<sub>ij</sub>) sind. Diese Verhältnisse müssen deshalb, gleichgültig welche physikal. Eigg. gemessen werden, dieselben sein. Mit Hilfe dieser Konstantensätze wird gezeigt, daß die Mutarotation der Galaktose durchaus mit dem einfachen Schema in Einklang gebracht werden kann. Dem RIBBERSchen Verf. zur Auskrystallisation der β-Galaktose aus W. wird eine zeitsparende Änderung gegeben. Ferner wird nachgewiesen, daß die Galaktose dimorph ist. — Der für das einfache Schema entwickelte Konstantensatz wird auf eine beliebige monomol. Simultanrk zwischen n Körpern verallgemeinert. Hieraus folgert für die Mutarotation der Mannose im Gegensatz zu RIBBER u. MINSAAAS, daß das bisherige Beobachtungsmaterial keineswegs mehr als zwei Modifikationen im Gleichgewicht anzeigt. Diese Erweiterung spricht auch dafür, daß das für die Mutarotation der Glucose beobachtete Exponentialglied einheitlich ist. Die Beteiligung der wahren Carbonylform der Zucker an der Mutarotation wird unter bes. Berücksichtigung ihrer Menge im Gleichgewicht besprochen. Bei der Fructose dürfte die wahre Carbonylform etwa 1 g/100 g des Gleichgewichts, bei den Aldosen wahrscheinlich viel weniger als 0,1/100 g ausmachen, bei den letzteren dürften aber nicht unerhebliche Mengen des Aldehydhydrates neben der wahren Carbonylform vorliegen. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Skrifter 1937. Nr. 2. 150 Seiten.) STENZEL.

Horace S. Isbell und William W. Pigman, Über Bromoxydation und Mutarotationsmessungen von α- und β-Aldosen. Angaben über die Oxydation mit Bromwasser,



über die spezif. Rotation, den Mutarotationskoeff., über die Höhe der Aktivierungsenergie u. a. Daten werden gemacht für  $\alpha$ -*D*-Glucose,  $\beta$ -*D*-Glucose,  $\alpha$ -*D*-Galaktose,  $\beta$ -*D*-Galaktose,  $\alpha$ -*D*-Talose,  $\alpha$ -*D*-Mannose,  $\beta$ -*D*-Mannose, Mannose·CaCl<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ -*D*-Gulose·CaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ -*D*-Xylose,  $\alpha$ -*D*-Lyxose,  $\beta$ -*D*-Lyxose,  $\alpha$ -*L*-Arabinose,  $\beta$ -*L*-Arabinose·CaCl<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O, *D*-Ribose, *L*-Ribose,  $\alpha$ -*L*-Rhamnose,  $\alpha$ -Lactose,  $\beta$ -Lactose u.  $\beta$ -Maltose. Die Bromoxydationsmessungen zeigen, daß Gleichgewichtslsgg. zum größten Teil aus den  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Isomeren zusammengesetzt sind. Kleine Mengen anderer Modifikationen scheinen in Lsgg. von Arabinose, Galaktose, Talose u. Ribose anwesend zu sein. Es werden die grundlegenden Eigenarten von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Zuckern, welche die Basis für die von ISBELL bzgl. der Nomenklatur gemachten Vorschläge bilden, diskutiert. (J. Res. nat. Bur. Standards 18. 141—94. Febr. 1937.)

HILGETAG.

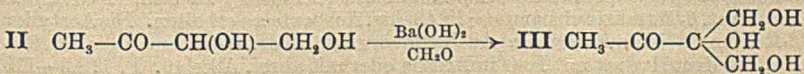
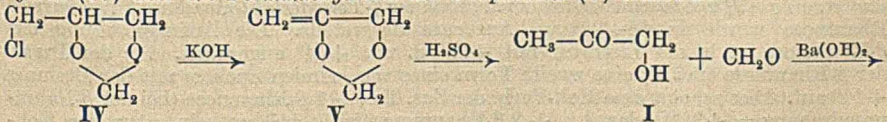
**Horace S. Isbell und W. W. Pigman**, Bromoxydation und Mutarotation von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aldosen. Gekürzte Wiedergabe vorst. referierter Arbeit. (J. org. Chemistry 1. 505—39. Jan. 1937.)

STENZEL.

**Horace S. Isbell**, Die Konfiguration der Pyranosen in Beziehung zu ihren Eigenschaften und ihrer Nomenklatur. Opt. Drehung, Mutarotation u. die Oxydationsprod. werden für die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Heptosen festgestellt, um die für die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Pentosen u. Hexosen entwickelten Gesetzmäßigkeiten zu bestätigen (C. 1935. I. 2009. 2538). Die Ergebnisse lassen folgende Einteilung nach der früher vorgeschlagenen Nomenklatur in 5 Gruppen zu: 1.  $\alpha$ -*L*-Arabinose,  $\alpha$ -*D*-Galaktose,  $\alpha$ -*D*-Mannoheptose,  $\beta$ -*D*- $\alpha$ -Mannoheptose,  $\alpha$ -*L*- $\beta$ -Guloheptose; 2.  $\beta$ -*L*-Arabinose CaCl<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O,  $\beta$ -*D*- $\alpha$ -Galaktose,  $\beta$ -*D*-Mannoheptose; 3.  $\beta$ -*D*-Glucose u.  $\beta$ -*L*- $\beta$ -Galaheptose; 4.  $\alpha$ -*D*-Lyxose,  $\alpha$ -*D*-Mannose u.  $\alpha$ -*L*-Galaheptose; 5.  $\beta$ -*D*-Glucose u.  $\beta$ -*D*- $\alpha$ -Glucoheptose. Das Gemeinsame dieser Gruppen ist die gleiche Lage des Pyranringes. Die Unterschiede in der Rk.-Weise bestätigen die Hypothese, daß der Pyranosering asymm. ist u. eher einen spannungsfreien als einen in der Ebene gestreckten Ring darstellt. In der vorgeschlagenen Schreibweise ergeben sich für die untersuchten Heptosen folgende Drehwerte ( $t$  = Min. nach Lsg. in W.):  $\alpha$ -*D*- $\alpha$ -Mannoheptose H<sub>2</sub>O =  $+3,4 \times 10^{-0,0485} t + 51,9 \times 10^{-0,00391} t + 64,7$ ;  $\beta$ -*D*- $\alpha$ -Mannoheptose, H<sub>2</sub>O =  $2,9 \times 10^{-0,0480} t - 25,1 \times 10^{-0,00384} t + 64,5$ ;  $\alpha$ -*D*- $\beta$ -Guloheptose =  $-3,9 \times 10^{-0,05979} t - 51,5 \times 10^{-0,00533} t - 65,1$ ;  $\beta$ -*D*- $\beta$ -Glucoheptose =  $+11,3 \times 10^{-0,0050} t - 11,3 \times 10^{-0,0108} t - 0,1$ ;  $\alpha$ -*D*- $\alpha$ -Galaheptose, H<sub>2</sub>O =  $-11,2 \times 10^{-0,00471} t - 14,0$ ;  $\beta$ -*D*- $\beta$ -Galaheptose =  $+34,9 \times 10^{-0,00197} t - 54,1$ ;  $\beta$ -*D*- $\alpha$ -Glucoheptose =  $-8,5 \times 10^{-0,0080} t - 20,2$ . (J. Res. nat. Bur. Standards 18. 505—533. Mai 1937.)

STENZEL.

**Hermann O. L. Fischer, Erich Baer, Heinz Pollock und Heinrich Niederer**, Synthesen niederer Methylzucker. Die Kondensation von Acetol (I) mit CH<sub>2</sub>O führt zu der Methyltriöse Butandiol-(3,4)-*on*-(2) (II), die zum Teil mit CH<sub>2</sub>O weiter reagiert unter Bldg. einer Verb., die mit Vorbehalt als 3-Oxymethylbutandiol-(3,4)-*on*-(2) (III) aufgefaßt wird. Das äquimol. Gemisch von I mit CH<sub>2</sub>O wird aus Formal- $\alpha$ -monochlorhydrin (IV) über die Formaldehydverb. des Propendiols (V) erhalten:



Die aus I erhaltene Verb. II ist ident. mit den durch Entacetonierung von Isopropylidenbutandiol-(3,4)-*on*-(2) (VI) oder durch Oxydation von Vinylmethylketon (VII) mit KMnO<sub>4</sub> oder KClO<sub>3</sub> in Ggw. von OsO<sub>4</sub> erhaltenen Produkten. Mit der angenehmenen Konst. von II stehen auch seine Rkk. in Einklang; mit alkoh. HCl entsteht ein dimeres Methylcycloacetol (VIII), durch Dest. mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Diacetyl; der Acetonkörper von II ist ident. mit dem durch GRIGNARDSche Synth. aus acetonierter *d*,*l*-Glycerinsäuremethyl ester erhaltenen. II läßt sich nach der LIEBENSchen Rk. durch Titration mit Jod in alk. Lsg. bestimmen; die Verb. red. FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. Sie ist mit Bäckerhefe nicht vergärb. — Die KClO<sub>3</sub>-OsO<sub>4</sub>-Meth. wird auf einige andere ungesätt. Verb. angewendet.

Versuche. Oxymethylacetol [Butandiol-(3,4)-*on*-(2)] (II), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. 1. Verb. VI in 12%ig. CH<sub>3</sub>COOH verseifen; bei 0,2 mm geht zwischen 65 u. 70° II über (Ausbeute 44%), F. 37,5°. 2. Unter Kühlung VII mit Lsg. von NaClO<sub>3</sub> + OsO<sub>4</sub> versetzen, über



Nacht auf Eis, dann 2 Tage bei Raumtemp. lassen, grüne Lsg. von Polymerisationsprodd. abgießen, mit Ba(OH)<sub>2</sub> neutralisieren u. im Vakuum bei 40—50° weitgehend einengen. Sirup mit A. ausziehen, Lsg. mit Ä. versetzen, von anorgan. Salzen befreien u. eindampfen, Rückstand trocknen u. im Hochvakuum dest.; Ausbeute an II 50%. 3. Oxydation von VII mit KMnO<sub>4</sub> unter Kühlung liefert II in 16%ig. Ausbeute. 4. Kondensation von I mit CH<sub>2</sub>O: Verb. V mit 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vermischen u. 48 Stdn. stehen lassen, dann mit Ba(OH)<sub>2</sub> gegen Phenolphthalein schwach alkal. machen u. weiteres Ba(OH)<sub>2</sub> hinzugeben. Kondensation ist nach 80 Min. bei Raumtemp. beendet. Ba<sup>++</sup> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällen, zentrifugieren, Lsg. im Vakuum einengen, dickfl. Rückstand im Hochvakuum dest.; Ausbeute an II 20,5%. *Hydrazon* von II, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 110—111° (unkorr.). *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Kristalle, F. 118°. *2,4-Dinitrophenylosazon*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>N<sub>8</sub>, orangegelb. *Diacetat* (IX), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, F. 38—39°. *p-Nitrophenylhydrazon* von IX, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Kristalle, F. 105° (unkorr.). *Dibenzoat* von II, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, F. 87°. — *Butandiol-(3,4)-on-(2)-methylcyloacetal*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (VIII). Ausbeute bei der Darst. aus II 7,3%<sub>0</sub>, F. 177—178° (unkorr.). Verb. VIII liegt nach der Mol.-Gew.-Best. in dimerer Form vor. — *3,4-Isopropylidenbutandiol-(3,4)-on-(2)* (VI), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, durch Acetonierung von II, Ausbeute 35%<sub>0</sub>; Kp.<sub>11</sub> 60°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4230; ident. mit der C. 1933. II. 3831 beschriebenen Verbindung. — Beim Behandeln von II mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tritt spontan Rk. unter Bldg. von *Diacetyl* (Ausbeute 74%<sub>0</sub>) ein. — *3-Oxymethylbutandiol-(3,4)-on-(2)* [(*Dioxyethyl*)-acetyl] (III), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. 1. Darst. wie die von II nach 4., nur daß nach vollendeter Bldg. von II ein 2. Mol. CH<sub>2</sub>O zugesetzt wird. Nach 2 Stdn. aufarbeiten. Ausbeute an III 30%<sub>0</sub>. 2. Wss. Lsg. von II mit 40%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. u. Ba(OH)<sub>2</sub> versetzen u. 2 Stdn. stehen lassen. Ausbeute an III 34%<sub>0</sub>. Kp.<sub>0,05</sub> 105—107°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4828. *2,4-Dinitrophenylhydrazon* von III, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Kristalle, F. 156—157° (unkorr.). *Tri-p-nitrobenzoat*, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, F. 192—194° (unkorr.). *Anhydrid* von III, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. von III nach 2. Darst. aus III mit methylalkoh. HCl (5-tägiges Stehen), Ausbeute 9,6%<sub>0</sub>, F. 196 bis 197° (unkorr.); läßt sich unter 0,05 mm bei 170—180° unzers. sublimieren. *Diacetat*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>, F. 196°. — *Trimethylglycerose* [2-Methylpentandiol-(2,3)-on-(4)], C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (X). Lsg. von Mesityloxyd in Aceton mit wss. Lsg. von NaClO<sub>3</sub> + OsO<sub>4</sub> oxydieren. Nach 4 Tagen mit Ba(OH)<sub>2</sub> neutralisieren, Zn + Kohle zugeben u. durch ein Zinkkohlefilter filtrieren. Lsg. im Vakuum bei 25—30° einengen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sättigen, mit Ä. extrahieren, die getrocknete Ä.-Lsg. einengen u. den Rückstand im Vakuum fraktionieren. X geht bei 9—11 mm in der zwischen 88 u. 100° sd. Fraktion über, Ausbeute 11%<sub>0</sub>. Kp.<sub>9</sub> 94—99°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4518; F. 20—21°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon* von X, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, F. 157—158° (unkorr.). *Di-p-nitrobenzoat*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>, farblose bis schwach grünl. Kristalle, F. 154—155° (unkorr.). (Helv. chim. Acta 20. 1213—26. 1/10. 1937. Basel, Anstalt f. Organ. Chemie u. Pharmazeut. Anstalt.) H. ERBE.

**Ernest L. Jackson und C. S. Hudson, Zwei Formen der wasserfreien l-Rhamnose und eine neue Methode zur Darstellung kristalliner β-Tetraacetyl-l-rhamnose.** Wasserfreie Rhamnose wurde in 85—90%ig. Ausbeute dargestellt. Die Anfangsrehnung der β-Rhamnose ist in der Literatur mit +38° u. mit +44° angegeben. Bei der Darst. der β-Rhamnose trat oft eine zweite Form eines wasserfreien Zuckers mit der Drehung +14° auf. Dies scheint eine Mol.-Verb. der Zus. 1 α- + 1 β-Rhamnose (bei der β-Rhamnoserehnung = +38°) oder 3 α- + 2 β-Rhamnose (bei +44°) zu sein. Aus der Mol.-Verb. ist kryst. β-Tetraacetyl-rhamnose in 43%ig. Ausbeute zu erhalten. Die Acetylierung von β-Rhamnose ist mit 90%ig. Ausbeute durchführbar. — *Wasserfreie Rhamnose*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, aus dem Hydrat mit BaO in Aceton oder mit absol. Alkohol. F. 112,5—113,5°, Endwert der Drehung [α]<sub>D</sub> = +8,9°. — *β-Rhamnose*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, F. 123,5—124,5°, Anfangsrehnung [α]<sub>D</sub> = +38,4°. — *β-Tetraacetyl-l-rhamnose*, aus der letzteren Verb. mit Essigsäureanhydrid in Pyridin in 90%ig. Ausbeute. F. 98,5—99°, [α]<sub>D</sub> = +13,4° (Chlf.). (J. Amer. chem. Soc. 59. 1076—78. 5/6. 1937. U. S. Public Health Service.) CARO.

**John W. Green und Eugene Pacsu, Glykofuranoside und Thioglykofuranoside. I. Eine Darstellungsmethode und ihre Anwendung auf Galaktose und Glucose.** Vff. beschreiben eine neue Synth. von Alkylfuranosiden. Aus Galaktoseäthylmercaptal wird mit HgCl<sub>2</sub> u. HgO bei 20° in absol. A. β-Äthylgalaktofuranosid in 70%ig. Ausbeute erhalten. Das entsprechende Benzylmercaptal gibt ähnliche Ausbeuten. Bei den Glucosemercaptalen geht dieselbe Rk. in zwei Stufen vor sich. Die erste führt auch bei 0° sehr rasch zu einem α-Alkylthioglucofuranosid. Die zweite Stufe führt bei 20° langsam, bei 70° ziemlich schnell zum Glucofuranosid. Es wird schließlich eine sirupöse Mischung von α- u. β-Äthylglucofuranosid erhalten. Die in der ersten Stufe erhaltenen



$\alpha$ -Äthyl- u.  $\alpha$ -Benzylthiogluco- sids besitzen Furanosestruktur, was bewiesen wird durch Best. der Konstanten der Säurehydrolyse, ferner durch Umwandlung in Äthylgluco- furanoside u. durch Berechnungen auf Grund der HUDSONSchen Regeln der Isorotation. In alkoh. HCl wurden die Furanoside in Pyranoside umgewandelt. —  $\beta$ -Äthylgalakto- furanosid, F. 85—86°,  $[\alpha]_D = -102^\circ$  (W.). —  $\alpha$ -Äthylthioglucofuranosid, F. 153—153,5°,  $[\alpha]_D = 121^\circ$  (W.). —  $\alpha$ -Benzylthioglucofuranosid, F. 112—114°,  $[\alpha]_D = 176,1^\circ$  (W.). — Äthylglucofuranosid, Sirup,  $[\alpha]_D = 54^\circ$  (W.). (J. Amer. chem. Soc. 59. 1205—10. Juli 1937. Princeton, Univ.)

CARO.

M. L. Wolfrom und Louis W. Georges, 2,3,6-Trimethylglucosedithylmercaptal und seine Verwendung für die Darstellung von 2,3,6-Trimethylglucose. Vff. gelang eine bequeme Darst. von 2,3,6-Trimethylglucose (I) in guter Reinheit aus Methylcellulose (II) über das gut kryst. 2,3,6-Trimethylglucosedithylmercaptal (III). Aus III wurde ferner 2,3,6-Trimethyl-4,5-dibenzoyl-d-glucosedithylmercaptal (IV) in Prismen erhalten. Außerdem werden 2,3,4,6-Tetramethylglucopyranosediethylmercaptal (V) u. das aus V ge- wonnene 2,3,4,6-Tetramethyl-5-benzoyl-d-glucosedithylmercaptal (VI) beschrieben.

Versuche. Methylcellulose (II). Durch einmalige Methylierung von käuflicher acetonlös. Acetylcellulose nach HAWORTH u. Mitarbeitern (vgl. C. 1931. II. 550). Prod. mit 42—44% Methoxyl. — 2,3,6-Trimethylglucosedithylmercaptal (III). II wurde in rauchender HCl ( $d_{4}^{15} = 1,202$ ) bei 0° unter Schütteln gelöst, dann 13 Tage bei 4° stehen gelassen. Nach Zugabe von W. wurde 15 Min. bei 0° mit Äthylmercaptan geschüttelt. Aus PAc. Nadeln. F. 71—72°.  $[\alpha]_D^{29} = -15^\circ$  (Chlf.;  $c = 3,8$ ). — 2,3,6-Trimethylglucose (I). Eine Lsg. von III in Aceton/W. wurde mit CdCO<sub>3</sub>, dann unter Rühren mit HgCl<sub>2</sub> in Aceton versetzt u. 24 Stdn. bei Zimmertemp. gehalten. Aus Ä. Krystalle. F. 118—119°.  $[\alpha]_D^{26} = +102^\circ$  (W.;  $c = 1,7$ ) (Anfangswert durch Extrapolation)  $\rightarrow +68^\circ$  nach 3½ Stunden. — 2,3,6-Trimethyl-4,5-dibenzoyl-d-glucosedithylmercaptal (IV). Aus III mit Benzoylchlorid/Pyridin bei Zimmertemp. während 24 Stunden. Aus Chlf., dann A. Prismen. F. 115—116°.  $[\alpha]_D^{23} = +61^\circ$  (Chlf.;  $c = 4$ ). — 2,3,4,6-Tetramethylglucopyranosediethylmercaptal (V). Tetramethylglucopyranose, in konz. HCl-Säure ( $d_{4}^{15} = 1,185$ ) gelöst, wurde mit Äthylmercaptan 15 Min. bei 0° geschüttelt. Nach der Aufarbeitung Sirup. — VI. Durch Einw. von Benzoylchlorid/Pyridin auf V. Aus Methanol/W. Krystalle. F. 64—65°.  $[\alpha]_D^{21} = +33^\circ$  (Chlf.;  $c = 3,7$ ). (J. Amer. chem. Soc. 59. 601—03. 6/4. 1937. Columbus, Ohio, Ohio State Univ., Chem. Labor.) RESCHKE.

Heinz Ohle und Maria André, Synthesen mit 5,6-Anhydromonoacetonglucose. V. Mitt. 6-Diphenylamino- $\delta$ -chinovose [ $\delta$ -Glucosyl-(6)-diphenylamin]. (IV. vgl. C. 1937. I. 609.) Aus 5,6-Anhydromonoacetonglucose (I) wurde mit Diphenylamin, Monoaceton-6-diphenylamino- $\delta$ -chinofuranose (II) gewonnen. Für die Stellung der Diphenylamino- gruppe am C<sub>6</sub> sprechen Analogiegründe, die Bldg. einer Diacetonverb. (?) aus II mit Aceton, die Entstehung keiner definierten 1-Bromverb. aus dem Diacetat von II (III) mit HBr/Eisessig, dagegen lieferte Tetraacetyl-6-diphenylamino- $\beta$ - $\delta$ -chinovose (IV) — aus 6-Diphenylamino- $\beta$ - $\delta$ -chinovose (V) dargestellt — Triacetyl-6-diphenylamino- $\alpha$ - $\delta$ -chinovosyl-1-bromid (VI). Diese Umsetzung läßt auf pyroide Struktur von V u. seiner Acetylderiv. schließen. Der konstante Drehwert des Hydrats von V in Aceton, mit dem von 6-Diphenylamino- $\beta$ - $\delta$ -methylchinovosid (VII) — aus VI über Triacetyl-6-diphenylamino- $\beta$ - $\delta$ -methylchinovosid (VIII) — verglichen, beweist die  $\beta$ -Form von V.

Versuche. Monoaceton-6-diphenylamino- $\delta$ -chinofuranose (II), C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Durch Erhitzen von I mit Diphenylamin auf 135—137° während 1 Stunde. Aus Methanol/W., dann Bzn./Bzl. Nadeln. F. 124°. 75% Ausbeute.  $[\alpha]_D^{20} = -73,3^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,777$ );  $[\alpha]_D^{20} = -46,7^\circ$  (Eisessig;  $c = 1,828$ ). Bessere Ausbeuten durch Erhitzen von I u. Diphenylamin unter Luftausschluß bei 100°. — Diacetat von II (III), C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>N. Aus Methanol derbe Platten. F. 124°.  $[\alpha]_D^{20} = -6,1^\circ$  (Chlf.;  $c = 3,99$ ). — Aus III mit HBr/Eisessig tiefblaue Lsg., ergab jedoch kein kryst. Rk.-Produkt. — 3,5-Di-p-tosyl- monoaceton-6-diphenylamino- $\delta$ -chinofuranose, C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>O<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>. Aus II mit p-Tosylchlorid/Pyridin. Aus Aceton/W. Krystalle. F. 145°.  $[\alpha]_D^{20} = -49,1^\circ$  (Chlf.;  $c = 4,082$ ). Mit HBr/Eisessig grüne Lsg., jedoch kein kryst. Produkt. — V, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N + H<sub>2</sub>O. Reine II wurde in sd. n-Propanol im H<sub>2</sub>-Strom gelöst u. tropfenweise mit 2/3-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt (genaue Arbeitsvorschrift s. Original). Aus wenig Essigester/Bzl. ganz schwach grün- stichige Nadelchen. F. 100—105°.  $[\alpha]_D^{23} = -53,0^\circ$  (Methanol;  $c = 2,191$ )  $\rightarrow -42,0^\circ$  nach 7 Tagen. Aus Methanol/W. (1:1) Hydrat von V. F. 90—91°. Oberhalb 100° Abgabe des Krystallwassers unter Schäumen.  $[\alpha]_D^{22,5} = -51,5^\circ$  (Methanol;  $c = 2,213$ )  $\rightarrow -44,8^\circ$  nach 4 Tagen. Nach 2-std. Trocknen bei 100°:  $[\alpha]_D^{22,5} = -40,2^\circ$  (Methanol;  $c = 1,59$ ) konstant.  $[\alpha]_D^{20} = -30,5^\circ$  (Methanol + NaOH;  $c = 1,934$ )  $\rightarrow -23,8^\circ$  nach



4 Tagen.  $[\alpha]_D^{20} = -37,2^0$  (Aceton;  $c = 2,792$ ).  $[\alpha]_D^{20} = -6,0^0$  (Pyridin;  $c = 2,328$ )  $\rightarrow -1,7^0$  nach 24 Stunden.  $[\alpha]_D^{20} = +111,2^0$  (5-n. HCl;  $c = 2,787$ ). — *Tetraacetyl-6-diphenylamino- $\beta$ -D-chinovose* (IV),  $C_{26}H_{29}O_9N$ . Durch Einw. von Acetanhydrid auf das Hydrat von V in Pyridin über Nacht bei  $0^0$  u. 3 Tage bei  $20^0$ . Krystalle. F. 190—191°. 97,9% Ausbeute.  $[\alpha]_D^{20} = +7,18^0$  (Chlf.;  $c = 3,478$ ).  $[\alpha]_D^{21,5} = -5,0^0$  (Aceton;  $c = 1,797$ ). Ausbeute durch Acetylierung von nichtkryst. Hydrat von V bei erhöhter Temp. nur 60—70%<sub>0</sub>. In den Mutterlaugen wird neben der pyridinen  $\alpha$ -Form von IV noch  $\beta$ -Furanose vermutet. — *Triacetyl-6-diphenylamino- $\alpha$ -D-chinovosyl-1-bromid* (VI),  $C_{24}H_{26}O_7NBr$ . Aus IV mit HBr/Eisessig. Aus Bzl./Bzn. oder Aceton/W. Krystalle. F. 147—148°.  $[\alpha]_D^{20} = +102,2^0$  (Chlf.;  $c = 4,448$ ). — IV aus VI durch Schütteln von VI mit Ag-Acetat in Eisessig bis zur vollständigen Entbromung. Aus A. Nadeln. F. 189 bis 190°. Misch-F. mit IV keine Depression. 64%<sub>0</sub> Ausbeute. — *Triacetyl-6-diphenylamino- $\beta$ -D-methylchinovosid* (VIII),  $C_{25}H_{29}O_8N$ . Durch Einw. von  $Ag_2CO_3$  auf eine Suspension von VI in Methanol. Aus Methanol Nadeln. F. 128—129°. 65%<sub>0</sub> Ausbeute.  $[\alpha]_D^{20} = -55,9^0$  (Chlf.;  $c = 4,53$ ).  $[\alpha]_D^{21} = -53,1^0$  (Methanol;  $c = 1,016$ ).  $[\alpha]_D^{20} = -46,4^0$  (Aceton;  $c = 2,48$ ). — *6-Diphenylamino- $\beta$ -D-methylchinovosid* (VII),  $C_{15}H_{23}O_5N$ . Eine Lsg. von VIII in absol. Methanol wurde mit Na 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Aus A. Blättchen. F. 208°. 94%<sub>0</sub> Ausbeute.  $[\alpha]_D^{17} = -29,0^0$  (Aceton;  $c = 0,93$ ). (Ber. dtsch. chem. Ges. 71. 27—31. 5/1. 1938. Berlin, Univ.) RESCHKE.

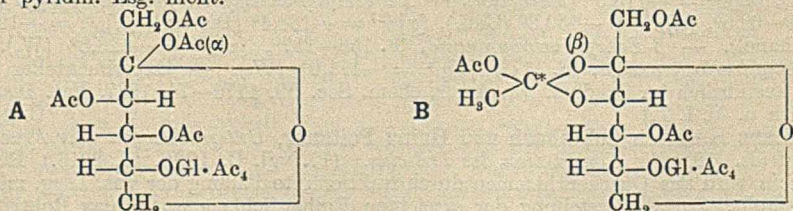
**W. O. Cutler, W. N. Haworth und S. Peat, Die Methylierung von Glucosamin.** Verss. durch Methylierung der SCHIFFSchen Basen aus Glucosamin u. arom. Aldehyden zu Methyläthern des Glucosamins mit freier Aminogruppe zu gelangen, scheiterten an der Empfindlichkeit dieser Verb. gegen Säuren u. Alkalien. Dagegen erwies sich das N-Acetylglucosamin als genügend beständig gegen Alkali, so daß durch direkte Methylierung von *Pentaacetylglucosamin* mit Dimethylsulfat u. konz. NaOH die Darst. des *N-Acetyltrimethyl- $\beta$ -methylglucosaminids* — allerdings in schlechter Ausbeute — gelang. Besser führt folgender Weg zum Ziel: *Pentaacetylglucosamin*  $\rightarrow$  *1-Bromtriacylglucosaminhydrobromid*  $\rightarrow$  *Triacetyl- $\beta$ -methylglucosaminidhydrobromid* (I)  $\rightarrow$  *N-Acetyltriacyl- $\beta$ -methylglucosaminid* (II)  $\rightarrow$  *N-Acetyltrimethyl- $\beta$ -methylglucosaminid* (III)  $\rightarrow$  *Trimethyl- $\alpha$ -methylglucosaminid* (IV). *N-Acetyltriacyl- $\beta$ -methylglucosaminid* (II),  $C_{15}H_{23}O_5N$  aus I (dargestellt nach IRVINE, MCNICOLL u. HYND, J. chem. Soc. [London] 99 [1911], 260) am besten mit 2 Mol. Acetanhydrid, 1 Mol. Ag-Acetat in Methanol bei Zimmertemp. in 12 Stdn.; aus Ä.-PAe. u. A. Krystalle vom F. 159°,  $[\alpha]_D^{17} = -21,0^0$  (Methanol,  $c = 0,38$ ), lösl. in Chlf., unlösl. in  $CCl_4$ . — *N-Acetyltrimethyl- $\beta$ -methylglucosaminid* (III),  $C_{12}H_{23}O_5N$ , aus vorst. Verb. durch Turbinieren ihrer wss. Lsg. mit  $CCl_4$ , Dimethylsulfat u. 40%<sub>0</sub>ig. NaOH in 3,5 Stdn. bei  $50^0$ , Extraktion des Trimethyläthers aus der wss. Schicht mit Chlf. u. Wiederholung derselben Operation mit dem Prodd. der Mutterlaugen. Aus Essigester Krystalle vom F. 195°,  $[\alpha]_D^{21} = +19,6^0$  (Chlf.;  $c = 0,306$ );  $[\alpha]_D^{16} = -29,0^0$  (W.;  $c = 0,28$ );  $[\alpha]_D^{20} = -13,1^0$  (Methanol;  $c = 0,306$ ). — *Trimethylglucosaminhydrochlorid*,  $C_9H_{19}O_5N \cdot HCl$ , aus vorst. Verb. mit 5%<sub>0</sub>ig. wss. HCl 3 Stdn. bei  $100^0$ . Aus A. + Ä. Krystalle, die sich bei  $210^0$  zers.,  $[\alpha]_D^{16} = +56,8^0$  (Methanol;  $c = 0,42$ ),  $[\alpha]_D^{19} = +49,2^0 \rightarrow +99,4^0$  (W.;  $c = 1,2$ ; Gleichgewicht nach 280 Min.). Gibt beim Kochen mit 2%<sub>0</sub>ig. methylalkoh. HCl kein Trimethylmethylglucosaminid. — *N-Acetyltrimethyl- $\alpha$ -methylglucosaminid* (V),  $C_{12}H_{23}O_6N$ , aus III mit sd. 1- oder 2%<sub>0</sub>ig. methylalkoh. HCl in 12 Stdn. Aus Essigester Krystalle vom F. 150°,  $[\alpha]_D^{18} = +120^0$  (Chlf.;  $c = 0,4$ );  $[\alpha]_D^{20} = +104,3^0$  (W.;  $c = 0,92$ );  $[\alpha]_D^{21} = +135,0^0$  (Methanol;  $c = 0,62$ ). — *Trimethyl- $\alpha$ -methylglucosaminidhydrochlorid* (IV),  $C_{10}H_{21}O_5N \cdot HCl$ . Aus vorst. Verb. oder dem  $\beta$ -Isomeren durch 24-std. Kochen mit 7%<sub>0</sub>ig. methanol. HCl. Abtrennung des Ausgangsmaterials durch Schütteln mit kaltem Essigester oder durch Fällung des Hydrochlorids aus Chlf. mit Äther. Zers.-Punkt  $237^0$ .  $[\alpha]_D^{20} = +129,6^0$  (W.;  $c = 0,54$ );  $[\alpha]_D^{22} = +113,6$  (Methanol;  $c = 0,22$ ). Gibt mit Acetanhydrid + Na-Acetat V. Die freie Base ist ein Öl vom Kp.  $0,004$  85° (Bad),  $n_D^{23,5} = 1,4555$  u.  $[\alpha]_D^{22} = +169,8^0$  (Methanol;  $c = 0,79$ ). — *Benzylidenglucosamin*, aus Glucosaminhydrochlorid durch Schütteln mit Benzaldehyd u. 1 Äquivalent NaOH bei Zimmertemperatur. Aus A., F.  $156^0$  (Zers.), unlösl. in Ä., Chlf., Aceton, kaltem Dioxan, lösl. in heißen Alkoholen u. in Pyridin unter Abspaltung von Benzaldehyd. (J. chem. Soc. [London] 1937. 1979—83. Dez. Edgebaston, Univ.) OHLE.

**H. P. den Otter, Über einige Derivate des Glucamins und Galaktamins.** Verschied. Anilide von Hexosen sollen durch Red. in Verb. übergeführt werden, die als Kondensationsprodd. eines sechswertigen Alkohols mit Anilin anzusprechen sind. Bei der Red. des Glucoseanilids mit Al-Amalgam oder mit Pd/H<sub>2</sub> wurde Anilin zurückerhalten.



Durch Red. von Glucosoxim mit 3% Na-Amalgam wurde ein Glucamin erhalten. Vfi stellte hieraus dar: Mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol das *N*-(2,3,4,5,6-Pentaoxyhexyl)-*N*-(2,4-dinitrophenyl)-amin, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, F. 151—152°; lösl. in W., A., Aceton, Eisessig, Nitrobenzol, unlösl. in Ä., Tetra, Chloroform. Mit Pikrylchlorid das *N*-(2,3,4,5,6-Pentaoxyhexyl)-*N*-(2,4,6-trinitrophenyl)-amin in gelben Nadeln, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>11</sub>N<sub>4</sub>, F. 183°, unlösl. in A., Ä., Chlf., lösl. in W., Aceton, Eisessig. — Mit 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin *N*-(2,3,4,5,6-Pentaoxyhexyl)-*N*-(2,4-dinitronaphthyl)-amin in orangefarbenen Nadeln, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, F. 189°, schwer lösl. in A., Ä., PAe., leicht lösl. in Eisessig. Mit 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol *N*-(2,3,4,5,6-Pentaoxyhexyl)-*N*-(3-chlor-4,6-dinitrophenyl)-amin, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 181°, unlösl. in Bzl., Ä., schwer lösl. in W., A., leicht lösl. in Eisessig, Nitrobenzol. — Analog wird das Galaktosoxim dargestellt, aus dem die entsprechenden Galaktamine gewonnen werden: *N*-(2,4-Dinitrophenyl)-galaktamin, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 190°, unlösl. in Ä., PAe., lösl. in W., A., Eisessig. — *N*-(2,4,6-Trinitrophenyl)-galaktamin, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>11</sub>N<sub>4</sub>, gelbes Pulver, F. 197°, lösl. in W., Eisessig, leicht lösl. in Amylalkohol, unlösl. in Ä., Benzol. — *N*-(2,4-Dinitronaphthyl)-galaktamin, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, F. 181°, lösl. in warmem A., Eisessig, W., leicht lösl. in Amylalkohol, Aceton, unlösl. in Ä., Benzol. — *N*-(3-Chlor-4,6-dinitrophenyl)-galaktamin, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 201°, lösl. in Nitrobenzol, Eisessig, schwer lösl. in warmem A., unlösl. in Aceton, Ä., Benzol. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 1196—1202. 15/12. 1937. Leiden, Staats-univ.) STENZEL.

**Francis B. Cramer und Eugene Pacsu, Untersuchungen in den Ketozuckerreihen.** VI. Die Wirkung von Zinkchlorid auf Ketoseacetate. (V. vgl. C. 1936. I. 75.) Durch Zusatz von ZnCl<sub>2</sub> u. Essigsäureanhydrid zu dem als normale  $\alpha$ -Pentaoxyfructose ( $\alpha$ -I) angesprochenen Prod. fiel der Drehwert von 42,3 auf  $-107^\circ$  (ber.: 91%  $\beta$ -I enthaltend). Aus dieser Gleichgewichtsmischung konnte  $\beta$ -I isoliert werden. Auch durch Behandlung von  $\beta$ -I mit ZnCl<sub>2</sub>/Essigsäureanhydrid wurde ebenfalls das Gleichgewicht erreicht ( $-122 \rightarrow -107^\circ$ ) u.  $\alpha$ -I war in geringer Menge isolierbar. Damit ist die Struktur von  $\alpha$ -I sichergestellt. Weiterhin beweisend ist, daß sowohl  $\alpha$ -I wie  $\beta$ -I aus  $\beta$ -Acetochlorfructose (II) darstellbar ist. — Vff. untersuchten auch die Wrkg. von ZnCl<sub>2</sub> auf Ketoseacetate am Beispiel der Octaacetyluranosen (III) (vgl. C. 1932. II. 3551). Das 3. Turanoseoctaacetat mit offener Kettenstruktur (vgl. C. 1933. II. 1509) schied für die Unterss. aus. Nach Zusatz von ZnCl<sub>2</sub>/Essigsäureanhydrid zum 2. Turanoseoctaacetat (III<sub>2</sub>) ( $\alpha$ -Deriv. mit n. < 2,6 > Ring im Fructoserest) [Formel A] fiel der Drehwert von 106,5  $\rightarrow$  98°. Nach Abtrennung von kryst. III<sub>2</sub> stieg der Drehwert der Mutterlauge durch Einw. von ZnCl<sub>2</sub> von 63,1 wieder auf 98°. Ein 5. Octaacetat der Turanose mit  $\beta$ -Konfiguration muß daher noch existieren. Das I. u. 4. Octaacetat der Turanose (III<sub>1</sub> u. III<sub>4</sub>) (zueinander diastereomer) [Formel B] verhielten sich trotz ihrer auf Grund der HUDSONSchen Regeln anzunehmenden Orthostruktur sehr ähnlich wie  $\alpha$ -I u.  $\beta$ -I im Gegensatz zu dem normalen III<sub>2</sub>. ZnCl<sub>2</sub>/Essigsäureanhydrid auf III<sub>1</sub> führte zum Gleichgewicht (103,2  $\rightarrow$  40°, ber.: 87% III<sub>1</sub> enthaltend), aus dem III<sub>1</sub> isoliert werden konnte.  $\beta$ -Acetohalogenuranosen sind sowohl aus III<sub>1</sub> wie III<sub>4</sub> zu erhalten. Aus Acetobromturanoose (IV) ist mit Methanol/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ein Orthoesterglucosidacetat (vgl. C. 1933. II. 1508) darstellbar, desgleichen aus Acetobromfructose (V). IV in Pyridin (vgl. C. 1932. II. 3551) u. V in Pyridin zeigen Drehwertanstieg u. die Fähigkeit, KMnO<sub>4</sub> in Aceton zu reduzieren. Dagegen ändern sich die Drehwerte von II u. Acetochloruranoose (VI) in einer pyridin. Lsg. nicht.



**Versuche.** ZnCl<sub>2</sub> auf I. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> von  $\alpha$ -I = 42,3° (Essigsäureanhydrid)  $\rightarrow$   $-107^\circ$  nach 20 Min. bei Zusatz von ZnCl<sub>2</sub>. Durch Einw. von ZnCl<sub>2</sub> in Essigsäureanhydrid auf  $\alpha$ -I in Essigsäureanhydrid bildete sich größtenteils  $\beta$ -I neben wenig  $\alpha$ -I. —  $\beta$ -I in Essigsäureanhydrid gelöst, mit ZnCl<sub>2</sub> 1/2 Stde. bei Zimmertemp. aufbewahrt, ergab wenig  $\alpha$ -I neben  $\beta$ -I. — ZnCl<sub>2</sub> auf III<sub>2</sub>. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> von III<sub>2</sub> = 106,5° (Essigsäureanhydrid)  $\rightarrow$  98° nach 34 Min. bei Zusatz von ZnCl<sub>2</sub>. Durch Einw. von ZnCl<sub>2</sub> auf III<sub>2</sub> in Essigsäure-



anhydrid nach 1 Stde. zum größten Teil III<sub>2</sub> neben Sirup, dessen Drehwert 67,4°, nach Verseifung der Acetylgruppen nach KUNZ u. HUDSON  $[\alpha]_D^{20} = 63,1^\circ$  (Essigsäureanhydrid)  $\rightarrow 94,2^\circ$  in 10 Min. bei Zusatz von ZnCl<sub>2</sub>. Nach der Aufarbeitung Krystalle von III<sub>2</sub> aus Alkohol. Der Drehwert des Sirups (67,4°) änderte sich nicht durch Erhitzen mit Na-Acetat/Essigsäureanhydrid. — ZnCl<sub>2</sub> auf III<sub>4</sub>. Nach Zusatz von ZnCl<sub>2</sub> in Essigsäureanhydrid  $[\alpha]_D^{20} = -40,6^\circ$  nach 2 Stunden. Nach der Aufarbeitung aus A. Krystalle von III<sub>1</sub>.  $[\alpha]_D^{20} = 19,6^\circ$  (Chlf.). — Pyridin auf II bzw. VI. Nach 2-tägigem Stehen wurde II bzw. VI zurückgehalten. — Pyridin auf V.  $[\alpha]_D^{20} = -188^\circ$  (Pyridin) nach 3½ Min.  $\rightarrow -5,53^\circ$  nach 3 Stdn.  $\rightarrow -45^\circ$  nach 3 Wochen. In einer Lsg. von V in Pyridin entstand nach wenigen Min. eine gelatinöse Fällung. KMnO<sub>4</sub> in Aceton wurde reduziert. Keine Abscheidung von Pyridiniumhydrobromid durch Ä. im Gegensatz zu IV (vgl. C. 1932. II. 3551). — V u. eine Suspension von Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in absol. Methanol wurden 15 Min. heftig geschüttelt bis zur vollständigen Entbromung; Bldg. von *Tetraacetyl- $\alpha$ -methylfructosid* (VII) u. *Tetraacetyl- $\beta$ -methylfructosid* (VIII) (= Orthoester). Nachw. von VIII: Nach Zusatz von 1 Tropfen verd. HCl-Säure Reduktion. VII: Nach dem Abfiltrieren der Ag-Salze kochen mit W. zur Hydrolyse von VIII. Krystalle. F. 110—111°.  $[\alpha]_D^{20} = 42,3^\circ$  (Chlf.). (J. Amer. chem. Soc. 59. 711—15. 6/4. 1937. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor. [Dissertat.] RESCHKE.

**Eugene Pacsu und Francis B. Cramer**, *Untersuchungen in der Ketozuckerreihe*. VII. Die Einwirkung von Titantrichlorid auf Methylfructosidacetate. (VI. vgl. vorst. Ref.) Tetracetyl- $\beta$ -methylfructosid- $\langle 2,6 \rangle$  geht bei Behandlung mit Titantrichlorid nicht in die  $\alpha$ -Form über. Es erleidet auch keine sek. Veränderungen. Tetracetyl- $\alpha$ -methylfructosid- $\langle 2,6 \rangle$  gibt mit TiCl<sub>4</sub>  $\beta$ -Acetochlorfructose. Es tritt aber keine Umwandlung in das  $\beta$ -Glykosid ein. Auch das Tetracetylmethylfructosid mit Orthoesterstruktur gibt reine  $\beta$ -Acetochlorfructose u. nicht eine neue Acetochlorfructose mit Orthoesterstruktur, wie zu erwarten gewesen wäre. Methylmaltosidheptacetat liefert  $\alpha$ -Acetochlormaltose. Danach scheinen die Acetohalogenenderiv. der Fructose u. der Turanose n. Struktur zu besitzen. Neue Unters. der Turanosestruktur machen sich nötig. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1059—62. 5/6. 1937. Princeton, Univ.) CARO.

**C. B. Purves und C. S. Hudson**, *Die Analyse von Fructosidgemischen mittels Invertase*. VI. Methylierte und acetylierte Derivate des kristallinen  $\beta$ -Benzylfructopyranosids. (V. vgl. C. 1937. II. 1577.)  $\alpha$ -Methyl- u.  $\alpha$ -Benzylfructofuranosid gehen in Benzylalkoh. HCl langsam teilweise in  $\beta$ -Benzylfructopyranosid über. Das kryst.  $\beta$ -Benzylfructopyranosidtetraacetat u. das Tetramethylderiv. wurden dargestellt. Letzteres geht durch Hydrolyse über in die Tetramethylfructopyranose, was seine Struktur als Furanosid beweist.  $\alpha$ -Benzylfructofuranosid u.  $\beta$ -Benzylfructopyranosid wurden direkt aus Fructose u. Benzylalkohol dargestellt. Das  $\beta$ -Benzylglykosid geht mit methanol. HCl leicht in  $\beta$ -Methylfructopyranosid über. Glykoside mit Pyranringstruktur sind 105-mal beständig gegen Säurehydrolyse als die entsprechenden Furanoside. Glykoside der Ketozuckerfructose unterscheiden sich von denen der Aldosen durch die fast gleich starke Hydrolyse der beiden Ringtypen durch wss. Säure. —  $\beta$ -Benzylfructopyranosid, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, F. 157°,  $[\alpha]_D = -130,0^\circ$  (W.),  $[\alpha]_D = -109,9^\circ$  (Dioxan),  $[\alpha]_D = -128,0^\circ$  (Methanol). — *Tetracetyl- $\alpha$ -benzylfructofuranosid*, F. 83°. — *Dimethyl- $\beta$ -benzylfructopyranosid*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>,  $[\alpha]_D^{20} = -114^\circ$  (Dioxan). — *Tetramethyl- $\beta$ -benzylfructopyranosid*, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>,  $[\alpha]_D^{20} = -110,3^\circ$  (Chlf.),  $[\alpha]_D^{20} = -111,8^\circ$  (Dioxan),  $[\alpha]_D^{20} = -115,5^\circ$  (Methanol). — *Tetracetyl- $\beta$ -benzylfructopyranosid*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>, F. 69—69,5°,  $[\alpha]_D^{25} = -139,8^\circ$  (Chlf.),  $[\alpha]_D^{25} = -138,4^\circ$  (Dioxan),  $[\alpha]_D^{25} = -128,4^\circ$  (Methanol). —  $\beta$ -Benzylfructopyranosid, F. 156—157°,  $[\alpha]_D^{20} = -128,3^\circ$  (W.). —  $\beta$ -Methylfructopyranosid, F. 117°,  $[\alpha]_D^{21} = -171,0^\circ$  (W.). — Experimenteller Teil sehr ausführlich im Original. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1170—74. 1937. Nat. Inst. of Health u. M. I. T.) CARO.

**Hans Heinrich Schlubach und Heinz Peitzner**, *Untersuchungen über Fructoseanhydride*. 18. Die Konstitution des Triticins. (17. vgl. C. 1936. II. 2916.) Reines Triticin wird aus Queckenrhizomen durch fraktionierte Fällung der wss. Lsgg. mit A. dargestellt. Zur Sicherstellung der erreichten Einheitlichkeit wurde das Rohtriticin in die Acetylverb. übergeführt u. diese durch Fällung ihrer Lsgg. in Chlf. mit PAE. aufgereinigt. Durch vorsichtige Verseifung wurde aus der Acetylverb. das Kohlenhydrat regeneriert. Dieses ist mit dem durch direkte Reinigung erhaltenen identisch. Das reine Triticin ist ein weißes, fast geschmackloses Pulver, wenig hygroskopisch. In W. leicht lösl.,  $[\alpha]_D^{20} = -51,4^\circ$ , in warmer Lsg. auch gegen Temp. beständig. FEHLINGSche Lsg. wird nicht red., die kryoskop. Teilchenbest. ergab 16 u. 17,5 Fructoseeinheiten.



Die Konst.-Ermittlung macht es wahrscheinlich, daß das Mol.-Gew. einem Vielfachen von 7 Fructoseeinheiten entspricht, also 14 oder 21 Einheiten. Der Aldosewert nach AUERBACH-BODLÄNDER betrug maximal (nach 60% Spaltung) 0,7%. Das Triticin ist demnach nur aus Fructoseresten aufgebaut. Acetyltriticin:  $[\alpha]_D^{20} = -15,5^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 2$ ),  $[\alpha]_D^{20} = -17,3^{\circ}$  (Aceton,  $c = 2$ ),  $[\alpha]_D^{20} = -18,3$  (Eisessig,  $c = 2$ ),  $[\alpha]_D^{20} = -20,9^{\circ}$  (Bzl.,  $c = 2$ ). 2 isomere Formen: I. F. 115<sup>o</sup>, benzollösl.; II. F. 191<sup>o</sup>, acetonlösl. Methyltriticin: weißes Pulver, F. 141—151<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{20} = -61,2^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 2,2$ ). Die Hydrolyse des Methyltriticins wurde nach der Vorschrift von HAWORTH u. LEARNER (J. chem. Soc. [London] 130 [1928] 619) mit alkoh. Oxalsäure durchgeföhrt u. die Spaltungsprodd. fraktioniert. Aus dem Mengenverhältnis der gefundenen Tetra-, Tri- u. Dimethylfructosen wurde auf ein Verhältnis der 3 Fructosekomponenten von 3:1:3 geschlossen. Nach SCHLUBACH u. MOOG (Ber. dtsh. chem. Ges. 54 [1923] 1957) werden die Methylfructosen näher charakterisiert u. isoliert: 1,3,4,6-Tetramethylfructose, eine *Trimethylfructose*: Kp.<sub>0,001</sub> 86<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{20} = 1,4651^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -10,5$ — $13,8^{\circ}$  (W.,  $c = 2$ );  $[\alpha]_D^{20} = +3^{\circ}$   $\rightarrow$   $-5,5^{\circ}$  (Methanol,  $c = 2$ );  $[\alpha]_D^{20} = +12,2^{\circ}$   $\rightarrow$   $+5,9^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 2$ ). Osazon: F. 77,5<sup>o</sup>. Die Dimethylfructose scheint mit der von SCHLUBACH bei der Spaltung des Trimethylsinistrins erhaltenen ident. zu sein. Das Triticin nähert sich seinem Aufbau nach am meisten dem Irisin. Es wird eine geschlossene, ringförmige Anordnung der Fructosereste angenommen. (Liebigs Ann. Chem. 530. 120—30. 12/7. 1937. Hamburg, Chem. Staatsinst. d. Univ.) STENZEL.

**Hans Heinrich Schlubach** und **Hans Böe**, *Untersuchungen über Fructoseanhydride*. 19. *Die Konstitution des Asparagosins*. (18. vgl. vorst. Ref.) Das *Asparagosin*, ein nicht reduzierendes Polysaccharid aus Spargelwurzeln wird in der üblichen Weise durch Fällung der wss. Lsgg. mit A. systemat. fraktioniert. Zur Sicherstellung der Einheitlichkeit wurde wiederum die Acetalverb. hergestellt. Nach 150 Umfällungen wurde ein reines *Acetyl-asparagosin* vom F. 80—93<sup>o</sup> u.  $[\alpha]_D^{20} = -20,1^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 1,0$ ). Es wurde nach ZEMPLEN entacetyliert u. mit dem direkt gereinigten verglichen,  $[\alpha]_D^{20} = -32,6^{\circ}$  (W.,  $c = 1$ ). Das *Asparagosin* ist hygroskop. u. zerfließt an der Luft rasch zu einem Syrup. Aus der Teilchengröße wurden 9—10 Fructoseeinheiten angenommen. Die Prüfung auf Anwesenheit von Aldose verlief negativ. Das *Asparagosin* ist demnach aus Fructoseeinheiten aufgebaut. Das *Methyl-asparagosin* ist ein zäher, wasserunlösl. Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = -47,8^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 1$ ). Aus den Spaltprodd. ergab sich für die 3 Methylfructosen das Mengenverhältnis von Tetra-, Tri- u. Dimethylfructose von 1:8:1. Es wurden isoliert: Eine *Tetramethylfructose*:  $n_D^{20} = 1,4502$ .  $[\alpha]_D^{20} = +21,1^{\circ}$   $\rightarrow$   $+15,3^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 1,4$ );  $[\alpha]_D^{20} = +28,2^{\circ}$   $\rightarrow$   $+31,6^{\circ}$  (W.,  $c = 1,5$ );  $[\alpha]_D^{20} = +19,7^{\circ}$   $\rightarrow$   $+17,0^{\circ}$  (absol. Methanol,  $c = 1,1$ ). Ferner die 3,4,6-Trimethylfructose. Die Dimethylfructose ist ident. mit der von SCHLUBACH u. Mitarbeitern (C. 1933. II. 1177) aus Irisin erhaltenen. Die kryoskop. Best. deutet ebenfalls auf ein Polyfructosan (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>10</sub> hin. Aus den Methylfructosen läßt sich im Aufbau des *Asparagosins* auf ein etwa ein Drittel verkleinertes Modell des Inulins schließen. (Liebigs Ann. Chem. 532. 191—200. 2/11. 1937.) STENZEL.

**Hans Heinrich Schlubach** und **Herbert Lenzian**, *Untersuchungen über Fructoseanhydride*. 20. *Die Konstitution des Asphodelins*. (19. vgl. vorst. Ref.) Um den Bau des *Asphodelins* näher kennen zu lernen, wurden im Herbst gesammelte *Asphodelus*-Knollen mit W. ausgezogen u. die Kohlenhydrate mit A. fraktioniert gefällt. Zur völligen Reinigung wurde die Acetylverb. aus Bzl. mit PAe. ebenfalls fraktioniert gefällt. *Acetyl-asphodelin*:  $[\alpha]_D^{20} = -16,6^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 1,0$ ). Das aus ihr durch Verseifung mit Na-Methylat regenerierte *Asphodelin* zeigte die Drehung:  $[\alpha]_D^{20} = -30,9^{\circ}$  (W.,  $c = 2,27$ ). Das Kohlenhydrat ist ein schneeweißes Pulver von ungewöhnlicher Temp.-Beständigkeit. Der Red.-Wert nach BERTRAND betrug 0,35%, der Aldosewert 0,4%. Das *Methyl-asphodelin* ist ein brauner, zäher Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = -33,3^{\circ}$  (Bzl.,  $c = 0,84$ ). Durch Säurehydrolyse wurden folgende Methylzucker gewonnen: 1,3,4,6-Tetramethylfructose, eine Trimethylhexose, wahrscheinlich ein Gemisch von Trimethylfructose u. Trimethylglucose, eine Dimethylfructose, ident. mit der als Spaltstück des Methylirisins u. Methylgrammins erhaltenen. Aus dem Mengenverhältnis der Methylhexosen 1:5:1 wird auf 7 Hexosereste geschlossen, was durch die kryoskop. Teilchenbest. bestätigt wird. Die Frage, ob die aufgefundenen Glucose einen integrierenden Bestandteil des *Asphodelins* darstellt, kann nicht beantwortet werden. Unabhängig davon wird dem *Asphodelin* der gleiche Bautyp wie dem *Sinistrin* zugesprochen. (Liebigs Ann. Chem. 532. 200—07. 2/11. 1937. Hamburg, Chem. Staatsinst., Univ.) STENZEL.



**Hans Heinrich Schlubach und Herbert Knoop**, *Untersuchungen über Fructoseanhydride*. 21. *Über einige synthetische Difructoseanhydride*. (20. vgl. vorst. Ref.) Die Hydrolyse von Methylverb. eines *Difructoseanhydrids*, das durch Behandlung von Fructose mit Aceton u. Chlorwasserstoff als Katalysator neben Acetonderiv. von SCHLUBACH u. ELSNER (Ber. dtsch. chem. Ges. 61 [1928]. 2358) erhalten worden war, führte zu einer 3,4,6-Trimethylfructose, wie sie in analoger Weise zuerst aus Inulin isoliert worden war. Verss., diesen monomeren Grundkörper durch Polymerisation in das Inulin überzuführen, mißlingen. Die vorliegende Wiederholung befaßt sich mit der Unters. zweier der beiden verschied. lösl. Difructoseanhydride. Die schwerlös. Verb. war amorph u. braun gefärbt, hygroskop. aber nicht zerfließlich u. red. FEHLING'sche Lsg. nicht. Diese Bigg. in Verb. mit dem Ergebnis der Acetylierung u. Methylierung machen es wahrscheinlich, daß es sich um das von SCHLUBACH u. BEHRE (C. 1934. I. 2576) durch Einw. von wasserfreiem HCl auf Fructose erhaltene Difructoseanhydrid handelt. Die 2. Komponente war in Methanol leicht löslich.  $[\alpha]_D^{20} = +44^{\circ}$  (W.),  $[\alpha]_D^{20} = +52^{\circ}$  (Methanol). *Dimethyldifructoseanhydrid*: gelber Sirup.  $Kp_{0,05} 141^{\circ}$ .  $[\alpha]_D^{20} = +55,1^{\circ}$  (W.),  $[\alpha]_D^{20} = +49,8^{\circ}$  (Chf.),  $[\alpha]_D^{20} = +47,8^{\circ}$  (Bzl.),  $[\alpha]_D^{20} = +40,4^{\circ}$  (CCl<sub>4</sub>). Bei der Säurehydrolyse wurde nur eine Trimethylfructose erhalten. *Trimethyldifructoseanhydrid*:  $Kp_{0,05} 93^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +22,2^{\circ}$  (W.);  $[\alpha]_D^{20} = +15,5^{\circ}$  (Chf.);  $[\alpha]_D^{20} = +0^{\circ}$  (Bzl.);  $[\alpha]_D^{20} = +7,3^{\circ}$  (CCl<sub>4</sub>). Nach der positiven Drehung der erhaltenen Trimethylfructose muß es sich im Gegensatz zu der ersten Komponente um ein Deriv. der Fructofuranose handeln. Das eine dieser Difructoseanhydride wurde mit dem Anhydrid identifiziert, das IRVINE u. STEVENSON (C. 1930. II. 905) durch Einw. von Salpetersäure auf Triacetylinulin erhalten hatten u. bei der Konst.-Best. nach der Methylierungsmeth. ebenfalls als ein Deriv. der Fructofuranose erkannt wurde. Gemeinsam ist den beiden, durch Säurewrkg. entstandenen Anhydriden, daß sie durch Säuren nur schwer hydrolysiert werden können, u. sehr stabile u. gesätt. Systeme darstellen, die keine Neigung zur Polymerisation zeigen. (Liebig's Ann. Chem. 532. 207—210. 2/11. 1937.) STENZEL.

**Koichi Iwadare und Bensusuke Kubota**, *Die Bildung von l-Tagatose*. Vff. gelang die Synth. der *l-Tagatose* (I) aus *l-Galaktose* (II) auf Grund der Beobachtung, daß Aldosen durch Erhitzen mit organ. Basen (Pyridin, Chinolin) teilweise in Ketosen übergeführt werden können (vgl. FISCHER u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 479; DANLOW u. Mitarbeiter, C. 1930. II. 2767). II, durch Red. von *d-Galakturonsäure* (III) [aus Citronenpektinsäure (IV)] über *l-Galaktonsäure* (V) gewonnen, wurde durch Erhitzen mit Pyridin in ein sirupöses Gemisch von I u. II übergeführt, aus dem II durch Krystallisation u. schließlich mit Br<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub> als Ba-Salz von V abgetrennt wurde. Krystalle von I dann aus W.-Alkohol.

Versuche. *l-Galaktonsäure* (V). Nach 15-std. Erhitzen von käuflicher IV mit 2,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde III als Ba-Salz abgetrennt u. V (als Cd-Salz) dann nach Red. des Na-Salzes von III mit 2,5% Na-Amalgam in schwach alkal. Lsg. gewonnen. — *l-Galaktose* (II). Durch Erhitzen von V unter vermindertem Druck Darst. des Lactons von V, das mit 2,5% Na-Amalgam bei 0° zu II red. wurde. Krystalle aus Methanol. F. 162,5—163,5°. Osazon von II: F. 184—184,5°. — *l-Tagatose* (I). Durch Erhitzen von II in Pyridin auf 140° während 5 Stdn. u. Verdampfen des Pyridins: Sirup von I u. II. Nach Zusatz von absol. A. Krystalle von II. Durch Br<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub> Abtrennung der restlichen II als Ba-Salz von V. Aus W.-A. Krystalle von I. F. 133,5—134,5° (korr.).  $[\alpha]_D^{16} = 0,6^{\circ}$  (W.; c = 3,7). Osazon von I: F. 183,5—184,5°. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34. 183—86. Jan. 1938. Tokyo, Inst. of Physical and Chemical Research Komagome, Hongo. [Orig.: engl.] RESCHKE.

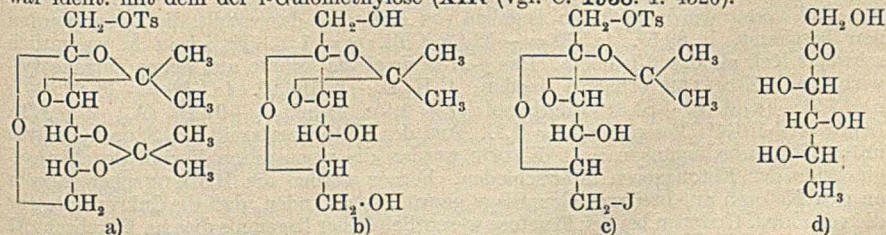
**H. Müller, C. Montigel und T. Reichstein**, *Reine l-Erythrulose (l-2-Ketotetrose)*. Die Darst. der *l-Erythrulose* erfolgte nach BERTRAND aus Erythrit mit Sorbosebakterien, Abscheidung als *o-Nitrophenylhydrazon* u. Zerlegung desselben mit Benzaldehyd. — *o-Nitrophenylhydrazon der Erythrulose*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus absol. A. orangefarbene Nadeln vom F. 152—153°,  $[\alpha]_D^{18} = +48 \pm 2^{\circ}$  (absol. A.; c = 1,0). Die daraus regenerierte *l-Erythrulose* ist amorph,  $[\alpha]_D^{18} = +11,4^{\circ}$  (W.; c = 2,37) u. im Hochvakuum ohne Zers. destillierbar.  $Kp_{0,01} 100^{\circ}$  (Bad), sehr empfindlich gegen Alkali. Reduziert kalte FEHLING'sche Lsg. sehr rasch. — *l-Threose* ist nicht im Hochvakuum destillierbar. — *l-Erythrulose* gibt bei der Acetonierung mit 0,2 Vol.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator ein noch nicht identifiziertes Gemisch von Rk.-Produkten. — *o-Nitrophenylhydrazin*, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus *o-Nitranilin* durch Diazotierung u. Red. mit K-Sulfitlösung. Aus Bzl., orangrot, F. 90°. (Helv. chim. Acta 20. 1468—73. 1/12. 1937.) OHLE.



**C. Glatthaar** und **T. Reichstein**, *l*-Tagatose. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1938. I. 2550.) Die Darst. erfolgte nach bekannten Verff. auf folgendem Wege: *d*-Galaktose  $\rightarrow$  *Diaceton-d-galaktose*  $\rightarrow$  *Diaceton-d-galakturonsäure*  $\rightarrow$  *d-Galakturonsäure*  $\rightarrow$  1-Galaktonsäurelacton  $\rightarrow$  1-Galaktose  $\rightarrow$  1-Tagatose. Aus A. (nach Animpfen mit 1-Sorbose) Krystalle vom F. 134–135°,  $[\alpha]_D^{16} = +1^\circ$  (W.;  $c = 2$ ). — *d,l*-Tagatose, F. 119–121°. (Helv. chim. Acta 20. 1537–41. 1/12. 1937.) OHLE.

**J. Barnett** und **T. Reichstein**, *d*- und *l*-Tagatomethyllose. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. der *l*-Tagatomethyllose (= *l*-Fuculose oder *l*-Lyxo-6-methyl-2-ketopentose) erfolgte durch Umlagerung von *l*-Fucose nach FISCHER-DANILOW durch 7–8-std. Kochen mit Pyridin. Abtrennung der unveränderten *l*-Fucose durch Krystallisation aus Alkohol. Abtrennung der *l*-Tagatomethyllose über die *o*-Nitrophenylhydrazone. Das *o*-Nitrophenylhydrazon der *l*-Tagatomethyllose (I), C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, ist tief orange gefärbt u. in sd. A. viel leichter lösl. als das gelbe *l*-Fucose-*o*-nitrophenylhydrazon vom F. 181° (Zers.). I, aus A. flache Nadeln vom F. 161–162° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = -69^\circ \pm 5^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH;  $c = 0,6$ ). Daraus durch Spaltung mit Benzaldehyd + Benzoesäure *l*-Tagatomethyllose, amorph,  $[\alpha]_D^{18} = -2,68^\circ$  (W.;  $c = 12,8$ ). Schmeckt leicht adstringierend u. nur schwach süß. — Die Darst. der *d*-Tagatomethyllose geschah auf folgendem Wege. *d*-Tagatose  $\rightarrow$  *Diaceton-d-Tagatose* (vgl. C. 1934. II. 1612)  $\rightarrow$  *6-p-Tosyldiaceton-d-tagatose*  $\rightarrow$  *6-Joddiaceton-d-tagatose*  $\rightarrow$  *Diaceton-d-Tagatomethyllose*  $\rightarrow$  *d-Tagatomethyllose*. — *6-p-Toluolsulfo-1,2,3,4-diaceton-d-tagatose*, aus Ä. + Pentan, dann aus Ä. Nadeln vom F. 99 bis 100°,  $[\alpha]_D^{16} = +33,90^\circ \pm 4^\circ$  (Aceton;  $c = 0,7$ ). — *6-Joddiaceton-d-tagatose*, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>J, aus vorst. Verb. mit NaJ in Aceton 3 Tage bei 100°. Aus wenig Methanol derbe Körner vom F. 43–44°,  $[\alpha]_D^{17} = +61,6 \pm 4^\circ$  (Aceton,  $c = 1$ ). — *Diaceton-d-tagatomethyllose*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, aus vorst. Verb. durch katalyt. Red. mit RANEY-Ni als Katalysator in Methanol in Ggw. von NaOH. F. 8,5–9°, Kp.<sub>0,1</sub> 73–75°,  $[\alpha]_D^{17} = +79,7^\circ \pm 0,2^\circ$  (Aceton;  $c = 14$ ). Daraus durch Hydrolyse mit verd. Eisessig in Ggw. von Dioxan *d*-Tagatomethyllose, amorph,  $[\alpha]_D^{18} = -2^\circ$  (W.;  $c = 2$ ). Red. FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte. *o*-Nitrophenylhydrazon, F. 160–161°,  $[\alpha]_D^{17} = +72,5 \pm 5^\circ$  (Methanol,  $c = 0,6$ ). — *o*-Nitrophenylhydrazon der *d,l*-Form, F. 162–163°, gibt mit der *d*- oder *l*-Form gemischt keine F.-Erniedrigung. (Helv. chim. Acta 20. 1529–36. 1/12. 1937. Zürich, Techn. Hochsch.) OHLE.

**H. Müller** und **T. Reichstein**, *l*-Sorbomethyllose. II. Mitt. über Ketomethylpentosen (I. vgl. BARNETT u. Mitarbeiter, vorst. Ref.) Die zur Synth. von 6-Desoxy-1-ascorbinsäure (vgl. folgendes Ref.) benötigte *l*-Sorbomethyllose (I) (Formel d) ist durch oxydative Gärung aus *l*-Gulomethylit (II) darstellbar, jedoch sind nicht größere Mengen von II durch Synth. (vgl. vorst. Ref.) zu erhalten; ein neuer Weg zur Darst. von II aus *l*-Toluolsulfo- $\beta$ -2,3,4,5-diacetonfructose (III) (Formel a) scheiterte an der Beständigkeit des Tosylrestes an der prim. OH-Gruppe in III gegen NaJ, die auf das als acetalisierte Ketogruppe benachbarte C-Atom zurückgeführt wird. Die direkte Synth. von I gelang aus 2,3-Monoaceton-*l*-sorbose (IV) (Formel b) über folgende Stufen: IV  $\rightarrow$  1,6-Ditosyl-2,3-monoaceton-*l*-sorbose (V)  $\rightarrow$  (unter Benutzung obiger Regel)  $\rightarrow$  1-Toluolsulfo-6-jod-2,3-monoaceton-*l*-sorbomethyllose (VI) (Formel c)  $\rightarrow$  1-Toluolsulfo-2,3-monoaceton-*l*-sorbomethyllose (VII)  $\rightarrow$  2,3-Monoaceton-*l*-sorbomethyllose (VIII)  $\rightarrow$  I. Die Synth. beweist zugleich die furoide Struktur von IV, wenn ein 4-Ring als unwahrscheinlich ausgeschlossen wird. — Aus VII wurde im Gegensatz zu III durch 3-tägiges Erhitzen mit NaJ auf 130° *l*-Jod-1-desoxy-2,3-monoaceton-*l*-sorbomethyllose (IX) erhalten, die durch katalyt. Entjodung *l*-Desoxy-2,3-monoaceton-*l*-sorbomethyllose (X) ergab. Aus V bzw. VI ist der 2. Tosylrest gegen J austauschbar; das nichtisolierte Dijodid (XI) ergab nach katalyt. Red. ebenfalls X. V u. VII sind gegen katalyt. Red. beständig. Durch Reacetonierung von I entstand wieder VIII. Das aus I dargestellte Osazon (XII) war ident. mit dem der *l*-Gulomethyllose (XIII) (vgl. C. 1938. I. 4326).





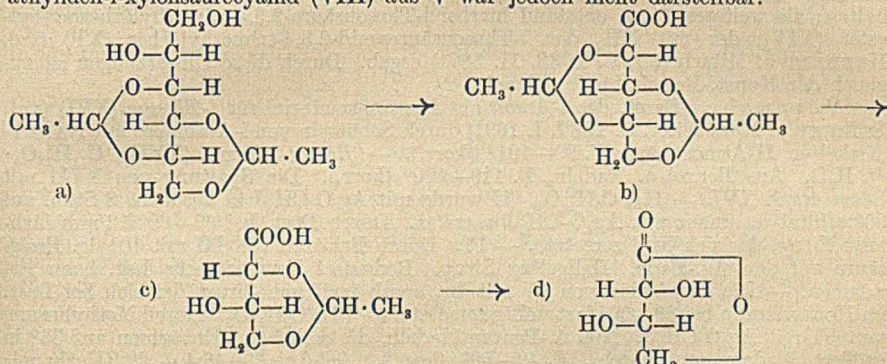
**Versuche.** III. Durch Einw. von Toluolsulfochlorid in Chlf. auf eine Lsg. von  $\beta$ -Diacetonfructose in Pyridin. Aus Pentan- $\dot{A}$ . Nadeln, F. 83°. Nach dem Erhitzen von III mit NaJ-Aceton u. anschließender Hydrierung mit RANEY-Nickel-H wurde wieder III erhalten. — V, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>. Eine Lsg. von IV in Pyridin wurde mit Tosylchlorid in Chlf. bei 0° versetzt. Aus Aceton- $\dot{A}$ .-Pentan Nadeln. F. 131° (korr.).  $[\alpha]_D^{21} = +8,85 \pm 0,5^0$  (absol. A.; c = 2). — VI, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>SJ. Durch Erwärmen von V mit NaJ in Aceton auf 90–100° während 24 Stdn. Aus  $\dot{A}$ .-Pentan Nadeln, F. 139–140° (korr.).  $[\alpha]_D^{21} = +25 \pm 1^0$  (absol. A.; c = 2). — VII, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>S. Eine Lsg. von VI in Methanol wurde mit 10%<sub>0</sub>ig. methylalkoh. NaOH u. RANEY-Nickel in H-Atmosphäre geschüttelt. Aus  $\dot{A}$ .-Pentan Nadeln, F. 142–144° (korr.).  $[\alpha]_D^{21} = +14,0 \pm 0,5^0$  (absol. A.; c = 2). — VIII, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Durch Schütteln einer Lsg. von VII in 80%<sub>0</sub>ig. Methanol mit Na-Amalgam während 12 Stdn. Nach Dest. bei 80°/0,01 mm aus  $\dot{A}$ .-Pentan wollige Nadeln, F. 64°.  $[\alpha]_D^{21} = +17,9 \pm 0,7^0$  (absol. A.; c = 2,8). — I, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Darst. durch Erhitzen einer wss. Lsg. von VIII mit Eisessig während 4 Stdn. auf einem W.-Bade. Aus Aceton Körner, F. 88°.  $[\alpha]_D^{22} = -27,7 \pm 0,5^0$  (W.; c = 3,75). Aus I durch Reacetonierung mit Aceton, wasserfreiem CuSO<sub>4</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde VIII erhalten. Aus  $\dot{A}$ .-Pentan wollige Nadeln. F. u. Misch-F. 64°. — XII. Aus I, in W. gelöst, mit Phenylhydrazin u. Eisessig. Aus Methanol-Toluol hellgelbe Kristalle. F. u. Misch-F. mit Osazon aus XIII 184–185° (korr.). — I aus II durch oxydative Gärung. Lsg. von II in Leitungswasser wurde über Kohle filtriert, mit Hefebouillon, Rotwein u. Eisessig unter Watteverschluß aufgekocht u. mit Sorbosebakterien beimpft. Aufarbeitung nach Vorschrift. Aus Aceton Krystalle, F. 85–88°. Mischprobe gab keine Depression. — IX, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>J. VII wurde mit NaJ u. Aceton 36 Stdn. auf 125° erhitzt. Aus  $\dot{A}$ .-Pentan Nadeln, F. 106–108° (korr.). Nach dem Sublimieren bei 70–80°/0,01 mm u. nochmaligem Umkrystallisieren F. 107–108° (korr.).  $[\alpha]_D^{20} = -11,4 \pm 2^0$  (absol. A.; c = 1). — X aus IX. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>. IX in Methanol wurde unter Zusatz von 10%<sub>0</sub>ig. methylalkoh. NaOH u. RANEY-Nickel hydriert. Nach dem Sublimieren bei 50–70°/0,01 mm Nadeln aus  $\dot{A}$ .-Pentan, F. 69–70°.  $[\alpha]_D^{21} = +20,0 \pm 0,7^0$  (absol. A.; c = 3). — X aus V. Durch Einw. von NaJ auf V bei 120°. Nach Entfernen der Hauptmenge von VI durch Krystallisation farbloses Öl, das XI enthalten muß. Daraus durch Hydrierung mit RANEY-Nickel unter Alkalizusatz X. (Helv. chim. Acta 21. 263–72. 15/3. 1938. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.) RESCHKE.

**Hans Heinrich Schlubach und Gerd Graefe, Untersuchungen über l-Sorbose.**  
 II. *Neue Acetyl- und Methyl derivative der l-Sorbose. Numerische Beziehungen in der l-Sorbosereihe.* (I. vgl. C. 1933. II. 2522.) Zur Errechnung der Inkremente verschied. Ketosen werden einige Paare stereoisomerer Deriv. der l-Sorbose dargestellt. Bei der Gewinnung der beiden Pentaacetylverb. wurde die *Pentaacetyl-l-sorbose* mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat als Katalysator bei 100° erhalten. C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, F. 97°.  $[\alpha]_D^{20} = -56,5^0$  (Chlf.; c = 1,3). Die  $\beta$ -*Pentaacetylsorbose* wurde über die  $\alpha$ -Acetochlorsorbose, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>Cl, F. 67°,  $[\alpha]_D^{20} = -83,3^0$  (Chlf.; c = 1,4), dargestellt. Diese konnte durch Einw. von wasserfreiem Chlorwasserstoff bei 0°/1 Stde. in die  $\beta$ -Verb. übergeführt werden. Die Acetochlorsorbose übertrifft an Unbeständigkeit die entsprechenden Fructoseverbindungen. Der Nachw. ihrer Zugehörigkeit zur Pyranosereihe wurde durch Rückverwandlung in die Tetraacetylverb. geführt. Die  $\beta$ -*Pentaacetyl-l-sorbose* konnte halogenfrei unter Verwendung von Essigsäureanhydrid mit Silberacetat aus der Halogenose erhalten werden, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, F. 113,8°.  $[\alpha]_D^{20} = +74,4^0$  (Chlf.; c = 1,3). Bei der Umsetzung hatten sich keine erheblichen Mengen an  $\alpha$ -Pentaacetylsorbose gebildet. An neuen Methylsorbose wurde versucht, das Tetraacetyl- $\beta$ -methylsorbosid u. daraus das  $\beta$ -Methylsorbosid zu gewinnen. Durch Einw. von Silbernitrat u. Silbercarbonat in Methanol auf die  $\alpha$ -Acetochlorsorbose wurde das *Tetraacetyl- $\beta$ -methylsorbosid* erhalten. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>, F. 75°.  $[\alpha]_D^{20} = +79,8^0$  (Chlf.; c = 1,2). Das isomere *Tetraacetyl- $\alpha$ -methylsorbosid* wurde nach den Angaben von ARRAGON dargestellt, die Daten wurden neu bestimmt, F. 89,5°,  $[\alpha]_D^{20} = -52,6^0$  (Chlf.; c = 1,5). Es ist in  $\dot{A}$ . wesentlich schwerer lösl. als das  $\beta$ -Isomere. Das  $\beta$ -*Methylsorbosid* konnte aus seiner Tetraacetylverb. nach ZEMPLEN erhalten werden, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, F. 106,2°.  $[\alpha]_D^{20} = +39,0^0$  (W.; c = 1,7);  $[\alpha]_D^{20} = +84,3^0$  (Methanol; c = 1,9);  $[\alpha]_D^{20} = +97,1^0$  (A.; c = 1,9);  $[\alpha]_D^{20} = +101,4^0$  (Essigester; c = 1,2). Aus der Halbumsatzzeit der Säurehydrolyse unter Normalbedingungen nach KNOOP werden die verwandten Verb. der Methylglucoside der Kethexosen unterschieden. Ferner werden die HUDSONSchen Regeln an den Ketosen auf breiterer Grundlage geprüft u. gefunden, daß die Inkremente für die verschied. Gruppen bei der Fructose wesentlich höher liegen als dies im Durchschnitt



in der Aldosereihe der Fall ist. Jedoch zeigen die Ketosen gegenüber den Aldosen keineswegs allg. größere Inkremente, sondern es handelt sich hier um eine Eigentümlichkeit, die bisher nur an der Fructose beobachtet wurde. Als allg. Unterschied der Ketosen gegenüber den Aldosen kann nur die wesentlich gesteigerte Rk.-Fähigkeit der ersteren gelten u. die stärkere Tendenz, Derivv. der Ketoform zu bilden. Der Vgl. der Methylsorbose mit den Methylfructosiden ergibt, daß das  $\alpha$ -Methylsorbosid dem  $\beta$ -Methylfructosid, das  $\beta$ -Methylsorbosid dem  $\alpha$ -Methylfructosid in den Eigw. weitgehend nahekommt. Die für die Sorbose gewählte Zuordnung zur I-Reihe u. die hieraus nach den Grundsätzen von HUDSON abgeleitete Bezeichnung der Derivv. steht im Widerspruch zu den Eigw., die sie zeigen u. erscheint nicht zweckmäßig. (Liebigs Ann. Chem. 532. 211—27. 2/11. 1937. Hamburg, Univ., Chem. Staatsinst.) STENZEL.

**K. Gätzi und T. Reichstein**, *Diäthyliden-l-sorbit, Diäthyliden-l-xyloonsäure, Monoäthyliden-l-threonsäure und eine neue Synthese der l-Sorbose*. Vff. halten für den von APPEL (C. 1935. II. 1177) beschriebenen *Diäthyliden-l-sorbit* (I) Formel a für richtiger, denn durch alkal. Oxydation von I mit  $\text{KMnO}_4$  werden in mäßiger Ausbeute *Diäthyliden-l-xyloonsäure* (II) (Formel b) u. *Monoäthyliden-l-threonsäure* (III) (Formel c) erhalten. Da III durch Abspaltung von Acetaldehyd *l-Threonsäurelacton* (IV) (Formel d) (vgl. C. 1938. I. 4645) ergibt u. nach vorheriger Methylierung durch Spaltung mit Säure *l-Threonsäurelacton-3-methyläther* (vgl. nachfolgendes Ref.) entsteht, scheinen Formel a u. b für I u. II bewiesen. Die Bldg. von III aus reiner II durch Oxydation, wenn auch in geringer Ausbeute, schließt seine Entstehung aus einem in I eventuell enthaltenen Nebenprod. weitgehend aus. II konnte über *Diäthyliden-l-xyloonsäurechlorid* (V) u. das entsprechende Diazoketon (VI) in *l-Sorbose* (VII) übergeführt werden. Das *Diäthyliden-l-xyloonsäurecyanid* (VIII) aus V war jedoch nicht darstellbar.



**Versuche.** Oxydation von I: I mit 2,1 Mol  $\text{KMnO}_4$  ergibt fast ausschließlich II,  $\text{KMnO}_4$  in größeren Mengen angewandt führt zu steigenden Ausbeuten an III. Es wird eine ausführliche Arbeitsvorschrift angegeben. II wird von III auf Grund seiner größeren Löslichkeit in Chlf. getrennt. II,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Aus Aceton-Ä. Prismen, die bei ca. 180° in lange Nadeln übergehen. Sublimieren bei 220°. F. ca. 255° (bei raschem Erhitzen).  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -29,4 \pm 1^\circ$  (W.; c = 1,8).  $[\alpha]_{\text{C}}^{20} = -5,7 \pm 0,5^\circ$  (Methanol; c = 1,4). — *Diäthyliden-l-xyloonsäuremethylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ . Durch Einw. von äther. Diazomethanlg. bei 0° auf II in wenig Methanol bis zur bleibenden Gelbfärbung oder durch Verestern des K-Salzes von II mit Diazomethan. Nadeln aus Methanol-Ä., F. 162—164°. Durch Sublimieren bei 120°/0,02 mm F. 164—164,5° (korr.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -17,3^\circ \pm 1,5^\circ$  (Methanol, c = 1). — III,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Aus Aceton-Ä. Körner, F. 175—176° (korr.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +55,7 \pm 1^\circ$  (W.; c = 3,375).  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +47,4 \pm 1^\circ$  (Methanol; c = 2,3). — *Äthyliden-l-threonsäuremethylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Aus III mit Diazomethan. Aus Methanol-Ä. lange Nadeln oder Blättchen, F. 141—142°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +48,2 \pm 1^\circ$  (Methanol, c = 1,7). — IV aus III. III wurde mit 10%ig. wss. Essigsäure 4 Stdn. auf siedendem W.-Bade erhitzt. Bei 146—148°/0,1 mm farbloser Sirup, der nach Impfen krystallisierte. Das *Phenylhydrazid* aus IV durch Erhitzen von IV mit Phenylhydrazin in absol. A. auf dem W.-Bade unter Rückfluß. Aus A.-Ä. Blättchen, F. 161—162°. Mischprobe keine Depression. — III aus II. II wurde mit KOH u.  $\text{KMnO}_4$  2 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach der Aufarbeitung wurde III erhalten, F. 172—175°. Mischprobe keine Depression. — V. Durch Er-



hitzen von II mit trockenem Chf. u.  $\text{SOCl}_2$  (ca. 3,5 Mol) während 2 Stdn. unter Rückfluß auf  $120^\circ$ . Durch Sublimieren im Hochvakuum bei  $120^\circ$  dicke Prismen, bei langsamerem Sublimieren lange Nadeln F.  $132-138^\circ$  (korr.). — VII aus V. Durch Einw. von Diazomethan (3,5 Mol) auf V in absol. Ä. bei Eis-Kochsalzkühlung wurde VI als Sirup erhalten, das mit  $10\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verkocht wurde. Aus Methanol Rhomboeder von VII, F.  $166,5-167^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -42,5 \pm 2^\circ$  (W.;  $c = 0,6$ ). — Es wird ausführlich über Verss. zur Herst. von VIII berichtet. (Helv. chim. Acta 21. 186—95. 15/3. 1938. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.)

RESCHKE.

**K. Gälzi** und **T. Reichstein**, *l*-Threonsäure-3-methyläther und *l*-Threonsäure-2,3-dimethyläther. Der Vers. zur Darst. von *l*-Threonsäure-3-methyläther (I) aus *l*,2-Monoaceton-*l*-threose (II) durch Methylierung von II zu 1,2-Monoaceton-*l*-threose-3-methyläther (III), anschließende Spaltung von III mit Säure zu *l*-Threose-3-methyläther (IV) u. Oxydation von IV mit  $\text{Br}_2$  führte zu einem Prod., das sich bei der Dest. im Vakuum unter  $100^\circ$  völlig zersetzte. — Die Darst. von I bzw. des Lactons gelang aus 2,4-Monoäthyliden-*l*-threonsäure (V) (vgl. vorst. Referat). Nach Methylierung von 2,4-Monoäthyliden-*l*-threonsäuremethylester (VI) zu Äthyliden-*l*-threonsäuremethylester-3-methyläther (VII) wurde durch alkal. Spaltung von VII Äthyliden-*l*-threonsäure-3-methyläther (VIII), durch saure Spaltung von VII *l*-Threonsäurelacton-3-methyläther (IX) erhalten, der mit  $\text{NH}_3$  *l*-Threonsäureamid-3-methyläther (X) u. durch Methylierung mit Diazomethan nach SCHMIDT u. ZEISER (C. 1935. I. 1550) (Beweis für freie Hydroxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung!) das Lacton des *l*-Threonsäure-2,3-dimethyläthers (XI) ergab. Aus XI entstand mit  $\text{NH}_3$  das Amid des *l*-Threonsäure-2,3-dimethyläthers (XII). Andererseits wurde auch XI aus *l*-Threonsäure-2-methyläther (REICHSTEIN u. Mitarbeiter, C. 1935. II. 382) durch Methylierung seines Lactons (XIII) erhalten; als weiteres Prod. entstand hierbei *l*-Threonsäure-2,3,4-trimethyläthermethylester (XIV), der mit  $\text{NH}_3$  den *l*-Threonsäureamid-2,3,4-trimethyläther (XV) (vgl. HERBERT u. Mitarbeiter, C. 1933. II. 3871) ergab. Durch diese Umsetzungen ist zugleich der Konst.-Beweis für V erbracht.

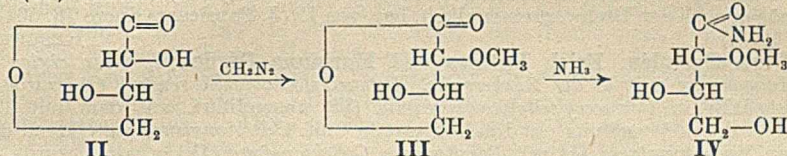
Versuche. Darst. des *l*-Arabit als Ausgangsmaterial für *l*-Threose (XVI) (vgl. STEIGER u. Mitarbeiter, C. 1937. I. 1691) durch Schütteln von *l*-Arabinose mit RANEY-Nickel in H-Atmosphäre, F.  $99-101^\circ$  (korr.). — Benzal-*l*-threose (XVII),  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Aus Benzol-Ä. Nadeln, F.  $119-120^\circ$  (korr.). Die Spaltung von XVII mit Säure ergab XVI. — III,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ . II wurde mit  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{J}$  in absol. Ä. 8 Stdn. auf  $50^\circ$  erhitzt u. erneut mit  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{J}$  versetzt. Durch Dest. bei  $87-89^\circ/12$  mm farblos Sirup, der sich bald zersetzt. — IV. Durch Erhitzen von III mit  $10\%$ ig. Essigsäure auf dem W.-Bade. Hellgelber Sirup. Reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen. — Die Oxydation von IV mit  $\text{Br}_2$  ergab farblosen Sirup, der sich bei Dest. im Hochvakuum bei  $80-90^\circ$  fast völlig zersetzte. — VII,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Durch Methylierung von VI mit  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ . Aus Ä.-Pentan Nadeln, die sich beim Erwärmen auf  $35^\circ$  in größere Nadeln umwandeln, F.  $49-50^\circ$  (korr.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +46,4 \pm 2^\circ$  (Methanol;  $c = 1$ ). Teilweise Zers. durch Dest. im Vakuum bei  $125-127^\circ/12$  mm. Aus den Mutterlaugen von VII wurde durch Verseifung mit  $5\%$ ig. wss. NaOH nicht VIII erhalten, sondern Krystalle aus Ä.-Pentan, F.  $98-100^\circ$ . — VIII,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ . VII wurde mit  $5\%$ ig. wss.-methylalkoh. NaOH  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem W.-Bade erhitzt. Aus absol. Ä. Nadeln, F.  $158-161^\circ$  (korr.). Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Ä. u. Sublimieren im Hochvakuum ( $95^\circ/0,002$  mm) Körner [F.  $161,5-162^\circ$  (korr.)], die bei  $120^\circ$  in lange Nadeln übergehen. — Durch Methylierung von VIII mit Diazomethan VII. — IX aus VII: VII wurde mit  $10\%$ ig. Essigsäure 4 Stdn. auf dem W.-Bade erhitzt. Durch Dest. bei  $83^\circ/0,12$  mm farblos Sirup.  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +19,8 \pm 2^\circ$  (Methanol;  $c = 1$ ). IX aus VIII auf gleiche Weise.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +20,2 \pm 2^\circ$  (Methanol;  $c = 1$ ). Äthyliden-*l*-threonsäureamid (zu Vgl.-Zwecken). VI wurde mit trockenem  $\text{NH}_3$  gesätt. Methanol versetzt. Aus Essigsäure faserige Blätter, F.  $155-156^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +103,0 \pm 2^\circ$  (Methanol;  $c = 1,1$ ). — Äthyliden-*l*-threonsäureamid-3-methyläther. Durch Einw. von mit  $\text{NH}_3$  gesätt. Methanol auf VII. Nach Krystallisation aus Essigester u. Sublimation bei  $85^\circ/0,001$  mm kleine Körner, F.  $114-116^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +22,8 \pm 2^\circ$  (Methanol;  $c = 1$ ). — X,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ . IX wurde mit mit  $\text{NH}_3$  gesätt. Methanol behandelt. Aus Aceton grobe Körner, die äußerst hygroskopisch. f. ca.  $78-81^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +57,4 \pm 3^\circ$  (Methanol;  $c = 2,5$ ). — XI. Lsg. von IX in Dioxan wurde mit äther. Diazomethanlsg. versetzt. Destillat ( $135-143^\circ/12$  mm) nochmals mit Diazomethan in Ä. ohne Dioxan behandelt. Durch Dest. bei  $120^\circ/12$  mm farblos, ziemlich dünnflüssiger Sirup als 1. Fraktion, der mit  $\text{NH}_3$  in XII übergeführt wurde. Bei  $150^\circ$  als 2. Fraktion dick-



flüssiges Öl. — XII, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Aus Essigester 6-eckige Platten, F. 148—150°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren u. Sublimieren (bei 110°/0,01 mm) betrug F. 149,5 bis 150,5°.  $[\alpha]_D^{20} = +64,8 \pm 2^0$  (Methanol;  $c = 1,405$ ). — XI u. XIV aus XIII: XIII wurde mit AgO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>J methyliert. Das Gemisch von XI u. XIV (nach Dest. bei 94—109°/12 mm) wurde zur Trennung mit 5%<sub>ig</sub> wss. NaOH versetzt u. nach der Aufarbeitung dest.: 1. Fraktion, 95—114°/12 mm, vor allem XI. XI. Farbloser, dünnflüssiger Sirup, Kp.<sub>12</sub> ca. 97—98°. 2. Fraktion, 145—155°, vor allem *l*-Threonsäure-trimethyläther (XVIII). XVIII. Dickflüssiger Sirup, Kp.<sub>11</sub> 147—149°.  $[\alpha]_D^{20} = +40,2 \pm 2^0$  (Methanol;  $c = 0,65$ ). Die Trennung von XI u. XVIII ist auch durch Schütteln der Ä.-Lsg. mit 30%<sub>ig</sub> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. möglich. — XII. XI wurde mit methylalkoh. NH<sub>3</sub> 2 Tage stehen gelassen. Aus Essigester 6-eckige Platten, F. 149,5—151°. Keine Depression mit XII aus XI.  $[\alpha]_D^{20} = +64,9 \pm 2^0$  (Methanol;  $c = 1,4$ ). — XV, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. XVIII wurde mit Diazomethan in Ä. methyliert zu XIV. Dünflüssiges Öl, Kp.<sub>11</sub> 102—103°. Aus XIV mit methylalkoh. NH<sub>3</sub> XV. Aus Ä.-Pentan 6-eckige dünne Blättchen, F. 79°.  $[\alpha]_D^{20} = +63,7 \pm 2^0$  (Methanol;  $c = 1,1$ ). (Helv. chim. Acta 21. 195—205. 15/3. 1938.)

RESCHKE.

**K. Gätzi und T. Reichstein**, *Krystallisiertes l-Threonsäurelacton und Synthese des l-Threonsäure-2-methyläthers*. Durch Permanganatoxydation von *l*-Ascorbinsäure (I) wird *l*-Threonsäurelacton (II) erhalten, das mit CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> zu *l*-Threonsäurelacton-2-methyläther (III) methyliert wird. Da analoge Methylierungen durch eine benachbarte Carbonestergruppe erleichtert werden, ist hier eine ähnliche Wrkg. der Lactongruppe anzunehmen. Da III von REICHSTEIN u. Mitarbeitern (vgl. C. 1935. II. 382) beim Abbau von Aceton-*l*-ascorbinsäure erhalten wurde, ist deren Konst. durch die vorliegende Synth. von III sichergestellt. III läßt sich mit NH<sub>3</sub> in das gut kryst. Amid (IV) überführen.



**Versuche.** *l*-Threonsäurelacton (II), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Verb. I in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-alkal. Lsg. mit KMnO<sub>4</sub>-Lsg. bei 0—1° oxydieren, 30 Min. auf 50° erwärmen, absaugen, Filtrat einengen, von ausfallenden Salzen befreien, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ansäuern (gegen Kongo), Rest der Salze mit A. fällen, alkoh. Lsg. mit W. verdünnen u. im Vakuum einengen. Ba<sup>++</sup> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'' mit CaCO<sub>3</sub> genau ausfällen, Lsg. im Vakuum zur Trockne dampfen. Ausbeute an rohem, sirupösem II 50%. Reinigung durch Hochvakuumdest. (Kp.<sub>0,3</sub> 145 bis 147°) u. Krystallisation der mit Essigester vermischten Schmelze. F. 65—68° (korr.),  $[\alpha]_D^{21} = +30,7$  ( $c = 1,023$  in W.) 1/2 Stde. nach Lösen; nach 1 Stde. +29,7°, nach 50 Stdn. +27,3°. In CH<sub>3</sub>OH ( $c = 1,51$ )  $[\alpha]_D^{20} = +47^0$ , in Aceton ( $c = 1,708$ )  $[\alpha]_D^{20} = +45,1^0$ . Phenylhydrazid. F. 160—161,5° (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = +30,9^0$  ( $c = 0,81$  in W.),  $[\alpha]_D^{21} = +48,6^0$  ( $c = 0,7$  in CH<sub>3</sub>OH). — *l*-Threonsäureamid (V). II mit CH<sub>3</sub>OH, der bei 0° mit NH<sub>3</sub> gesätt. ist, 2 Tage lang bei Raumtemp. stehen lassen. Das Amid hat F. 105,5—107° (korr.);  $[\alpha]_D^{21} = +56,0^0$  ( $c = 1,66$  in W.);  $[\alpha]_D^{20} = +82,1^0$  ( $c = 1,06$  in CH<sub>3</sub>OH). — *Brucinsalz der l-Threonsäure*. F. 208,5—209,5° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22} = -19,3^0$  ( $c = 1,97$  in W.). *Chininsalz*. F. 169,5—170,5° (korr.),  $[\alpha]_D^{22} = -116,7^0$  ( $c = 1,5$  in W.). *Strychninsalz*. F. 182—184° (korr.),  $[\alpha]_D^{21} = -18,5^0$  ( $c = 1,7$  in W.). — *l*-Threonsäurelacton-2-methyläther (III). Lsg. von II in Dioxan mit äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg. 40 Stdn. stehen lassen, CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> abdest. u. den Rückstand im Vakuum ganz eindampfen. Sirup im Hochvakuum dest., bei 111—114° (0,12 mm) kaum gelbliches dickfl. Öl.  $[\alpha]_D^{19} = +78,8^0$  ( $c = 1,067$  in CH<sub>3</sub>OH). — *Amid des l-Threonsäure-2-methyläthers (IV)* aus III in CH<sub>3</sub>OH mit trockenem NH<sub>3</sub>. F. 105,5—107°. Gibt mit dem gleich schm. V F.-Depression.  $[\alpha]_D^{21} = +97,8^0$  ( $c = 1,9$  in CH<sub>3</sub>OH). Das aus Aceton-*l*-ascorbinsäure erhaltene Prod. gibt mit IV keine F.-Depression u. hat  $[\alpha]_D^{22} = +96,4^0$  ( $c = 1,66$  in CH<sub>3</sub>OH). (Helv. chim. Acta 20. 1298—1303. 1/10. 1937. Zürich, Techn. Hochschule.)

H. ERBE.

**J. Dubourg und R. Saunier**, *Wirkung von Basen und Salzen auf Saccharose*. Vff. führen den bereits früher beobachteten Einfl. der Alkalien u. Erdalkalien auf den Drehwert der Saccharose (I) (meist Drehwertabfall) auf Änderung der Hydratation von I in der Lsg. durch die Alkalien zurück. Die Kationen Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, die in Lsg.



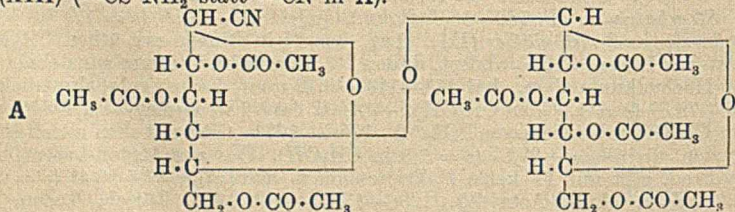
selbst hydratisiert sind, vermindern die Hydratation von I u. begünstigen somit die Dissoziation des H<sup>+</sup> von I: dadurch Salzbildung. Steigerung der Alkalikonz. bewirkt stärkeren Drehwertsabfall. Dementsprechend tritt keine Drehwertsänderung von I durch Ammoniak, das selbst nicht hydratisiert ist, ein. A. ist ohne Einfl. in neutraler Lsg., bewirkt Drehwertsabfall in alkal., Drehwertssteigerung in ammoniakal. Lösung. Alkalisalze schwacher Säuren beeinflussen infolge Hydrolyse den Drehwert stärker als solche starker Säuren. Der Drehwertsabfall durch Salze ist größer in alkal. als in neutraler Lösung. Die Drehwertsverminderung von I durch Anionen wurde am Beispiel des SO<sub>3</sub><sup>-</sup> studiert. (J. Fabricants Sucre 78. 412—14. 12/6. 1937. Labor. du Comité Central des Fabricants de Sucre.)

RESCHKE.

**J. Dubourg und R. Saunier**, *Wirkung der Alkalien der Salze und der organischen Lösungsmittel auf die d-Glucose*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. über die Drehwertsänderung der *d-Glucose* (I) in Abhängigkeit von der Zeit bei Einw. von Alkali haben ergeben, daß der Zerstörung von I durch Alkali die Bldg. eines Alkalisalzes von I (wie bei der Saccharose) vorangeht, denn einem schnellen, beträchtlichen Drehwertsabfall folgt eine langsame Drehwertsverminderung unter Braunfärbung. Auch durch NH<sub>3</sub> Zerstörung von I, jedoch ohne vorherige Salzbdg. (schwacher Drehwertsabfall). A. bewirkt wie auch die anderen organ. Lösungsmittel (Methanol, Aceton usw.) in neutraler Lsg. eine Erhöhung des Drehwertes von I durch Verschiebung des Gleichgewichtes von α- u. β-I zugunsten der α-Form infolge Dehydratation. Durch die dehydratisierende Wrkg. erfolgt auch ein stärkerer Drehwertsabfall einer alkal. Lsg. von I in Ggw. von Alkohol. Die Zerstörung des Alkalisalzes von I wird jedoch durch A. verzögert. Der Zusatz von NH<sub>3</sub> u. A. ruft Drehwertsverminderung infolge des stärkeren zerstörenden Einfl. von NH<sub>3</sub> auf I hervor. Neutrale Salze vergrößern in alkal. Lsg. die Drehwertsverminderung, bewirken in neutraler u. saurer Lsg. eine geringe Drehwerts-erhöhung u. erhöhen noch den Drehwert einer alkoh. Lsg. von I. (J. Fabricants Sucre 78. 504—07. 17/7. 1937.)

RESCHKE.

**Géza Zemplén, Erich Balassa und Marianne Gárdonyi**, *Über einige Umwandlungen der Nitrile der Zuckerreihe. Octaacetylcellobiosäurenitril (I)* wurde mit Eisessig/HBr in *Octaacetylcellobiosäureamid (II)* übergeführt, aus dem mit POCl<sub>3</sub> wieder I, durch Verseifung mit Na-Methylat in Chlf. *Cellobiosäureamid (III)* u. durch weitere Verseifung von III mit Barytwasser *Cellobiosäure (IV)* erhalten wurde. Die Verseifung von *Pentaacetyl-d-gluconsäureamid (V)* mit geringen Mengen Na-Methylat ergab *d-Gluconsäureamid (VI)* u. dann weiter *Gluconsäure*. Entsprechend verliefen die Umwandlungen des *Pentaacetyl-d-galaktonsäurenitrils (VII)*. — Nach dem Verf. von **BUERGER** (C. 1935. I. 709) wurde aus *Acetobromcellobiose (VIII)* mit AgCN *Heptaacetylcellobiosido-1-nitril = Acetocyanelllobiose (IX)* (Formel A) erhalten. IX ergab beim Erwärmen mit Ag-Acetat/Eisessigsäureanhydrid auf dem W.-Bade β-*Octaacetylcellobiose (X)*, zeigte sich aber beständig gegen eine Einw. von A./Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Amylalkohol/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. gegen Hg-Acetat in Bzl. in Ggw. von A. (vgl. I. 257). Durch Kochen von IX mit Barytwasser entstand *Cellobiosido-1-carbonsäure (XI)* (—COOH statt —CN in A), die Einw. von trockenem HCl in Ggw. von absol. A. nach der PINNERSchen Rk. ergab amorphe *Heptaacetylcellobiosido-1-carbonsäureäthylester*. Aus IX wurde mit HBr/Eisessig *Heptaacetylcellobiosido-1-carbonsäureamid (XII)* (—CO·NH<sub>2</sub> statt —CN in A) erhalten, das jedoch mit POCl<sub>3</sub> nicht wieder IX ergab. Eine NH<sub>3</sub>-haltige alkoh. Lsg. von IX ergab nach dem Sättigen mit H<sub>2</sub>S bei 70° *Heptaacetylcellobiosido-1-carbonsäureethioamid (XIII)* (—CS·NH<sub>2</sub> statt —CN in A).



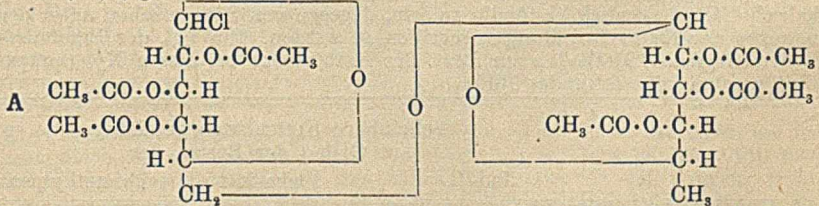
**Versuche.** *Octaacetylcellobiosäureamid (II)*, C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>O<sub>18</sub>·CO·NH<sub>2</sub>. Eine Lsg. von I in Essigsäure wurde mit HBr/Eisessig 4 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Aus A. Nadeln, F. 164,5°, 82% Ausbeute, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +32,65° (Chlf.). — *Octaacetylcellobiosäurenitril, (I)* aus II. Durch Erwärmen von II mit POCl<sub>3</sub> auf 75° unter CaCl<sub>2</sub>-Verschluß. Aus A. Krystalle, F. 130,5—131°, Misch.-F. 131°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +35,11° (Chlf.). —



*Cellobionsäureamid* (III),  $C_{11}H_{21}O_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ . Eine methylalkoh. Lsg. von II wurde 10 Min. mit  $1/10$ -n. Na-Methylat in Methanol gekocht (vgl. C. 1929. II. 721). Amorphes Pulver, 96% Ausbeute. — Ca-Salz von IV ( $C_{11}H_{21}O_{10}CO_2$ )<sub>2</sub>Ca. III wurde in einem KJELDAHL-Dest.-App. mit Barytwasser bis zur Beendigung der  $NH_3$ -Entw. gekocht. Ca-Salz von IV: aus W.-Methanol Pulver. 60% Ausbeute. — *d-Gluconsäureamid* (VI). Durch Erwärmen von V in absol. Methanol mit  $1/10$ -n. Na-Methylat in Methanol. Aus W.-A. (1:6) Krystalle, F. 145–145,5°, 66% Ausbeute,  $[\alpha]_D^{18} = +31,11^\circ$  (W.). Beim Kochen von VI mit Alkaliäugen wurde 3,89<sup>0</sup>/<sub>10</sub>  $NH_3$  abgegeben. — *Pentaacetylgalaktosäureamid* (XIV),  $C_{15}H_{21}O_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ . VII, in Essigsäure gelöst, wurde mit HBr/Eisessig 4 Stdn. stehen gelassen. Aus A. Krystalle, F. 177–177,5°, Ausbeute 75<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. — Aus XIV mit  $POCl_3$  wieder VII. F. 134,5–135°, Ausbeute 88<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. — *Galaktosäureamid* (XV),  $C_5H_{11}O_5 \cdot CO \cdot NH_2$ . Durch Kochen von XIV mit Methanol/Na-Methylat während 20 Minuten. Aus wss. A. Krystalle, F. 170–171°, 87<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ausbeute,  $[\alpha]_D^{18} = +35,05^\circ$  (W.). — Ca-Salz der *Galaktosäure* (XVI),  $(C_5H_{11}O_5 \cdot CO_2)_2Ca$ . Durch Kochen von XV mit Barytwasser u. Überführung des Ba-Salzes von XVI in das Ca-Salz mit  $H_2SO_4/CaCO_3$ . Krystalle. — *Acetocyanollobiose* (IX),  $C_{27}H_{35}O_{17}N$ . VIII, AgCN u. trocknes Xylol wurden im Ölbad bis zum Sieden erhitzt. Aus A. Nadeln, F. 172,5°,  $[\alpha]_D^{20} = -6,25^\circ$  (Chlf.). — *Octaacetylcellobiose* (X). IX wurde mit Ag-Acetat/Essigsäureanhydrid 2 Stdn. auf dem W.-Bade erwärmt. Aus A. Nadeln, F. 194°,  $[\alpha]_D^{20} = -12,58^\circ$  (Chlf.). — Ca-Salz von XI,  $C_{26}H_{34}O_{22}Ca$ . Bis zur Beendigung der  $NH_3$ -Abspaltung wurde IX mit  $Ba(OH)_2$  gekocht. Nach Zusatz von  $H_2SO_4$ , dann  $CaCO_3$ , aus absol. A. Pulver. — *Heptaacetylcellobiosido-1-carbonsäureamid* (XII),  $C_{27}H_{37}O_{18}N$ . Eine Lsg. von IX in Essigsäure wurde 4 Stdn. mit HBr/Eisessig bei Zimmertemp. aufbewahrt. Aus A. Krystalle, F. 189°,  $[\alpha]_D^{19} = +0,84^\circ$  (Chlf.). — *Heptaacetylcellobiosido-1-carbonsäurethioamid* (XIII),  $C_{27}H_{37}O_{17}SN$ . Durch Einleiten von  $H_2S$  bei 70° während 1 Stde. in eine Lsg. von IX in absol. A./ $NH_3$ . Aus A. farblose Nadeln mit gelblichem Stich, F. 188–189°,  $[\alpha]_D^{22} = 0^\circ$  (Chlf.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 768–74. 6/4. 1938. Budapest, Techn. Hochschule.)

RESCHKE.

**Geza Zemplén, Árpád Gerecs und Hedwig Flesch**, *Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker*. XI. Mitt. *Synthese einiger Derivate der  $\beta$ -1-l-Rhamnosido-6-d-galaktose*. (X. vgl. C. 1935. I. 1245.) Die Kupplung von Acetobrom-l-rhamnose (I) mit  $\alpha$ -1-Chlor-2,3,4-triacetyl-d-galaktose (II) — aus 2,3,4-Triacetylgalaktosam (III) (vgl. MICHEEL, C. 1929. I. 2037) mit  $TiCl_4$  dargestellt (vgl. C. 1929. I. 2526) — in Ggw. von Hg-Acetat in Bzl.-Lsg. führte zu  $\alpha$ -1-Chlor- $\beta$ -6-l-rhamnosido-d-galaktose-[1,5]-hexaacetat (IV) (Formel A). Das Cl in IV wurde durch Einw. von Ag-Acetat/Methanol gegen Methoxyl ausgetauscht unter Bldg. von  $\beta$ -1-Methyl- $\beta$ -6-l-rhamnosido-d-galaktose-[1,5]-hexaacetat (V), das sich ident. mit einer Krystallfraktion von  $\beta$ -1-Methylrobinobiose-hexaacetat (VI) (vgl. C. 1936. I. 556) erwies.



**Versuche.** *1-Chlor-2,3,4-triacetyl-d-galaktose* (II),  $C_{12}H_{17}O_8Cl$ . Durch Kochen einer Lsg. von III in Chlf. mit  $TiCl_4$  unter Schütteln während 20 Min. auf dem W.-Bade unter Rückfluß. Aus PAe. Nadelchen. F. 132°.  $[\alpha]_D^{21} = +207,8^\circ$  (Chlf.). —  $\beta$ -1-Methyl- $\beta$ -6-l-rhamnosido-d-galaktose-[1,5]-hexaacetat (V),  $C_{25}H_{36}O_{16}$ . I (vgl. C. 1935. I. 1244), II u. Hg-Acetat in Bzl. wurden 20 Min. unter Schütteln bei 50° u. dann 4 Tage bei Zimmertemp. gehalten. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand mit  $Ag_2CO_3$ /Methanol am Rückfluß gekocht, dann mit Essigsäureanhydrid/Na-Acetat acetyliert. Aus Methanol Nadeln. F. 161,5–162,5°.  $[\alpha]_D^{17} = -39,21^\circ$  (Chlf.). — Vgl. von V mit der Krystallfraktion von VI: F. von VI 153,5–154,5°. Nach 9 Krystallisationen F. 159–161°. Misch-F. mit V 159–161°.  $[\alpha]_D^{20}$  von VI =  $-39,58^\circ$  (Chlf.). —  $\alpha$ -1-Chlor- $\beta$ -6-l-rhamnosido-d-galaktose-[1,5]-hexaacetat (IV),  $C_{24}H_{35}O_{15}Cl$ . I, II u. Hg-Acetat in Bzl. wurden 20 Min. bei 50° u. 4 Tage bei Zimmertemp. gehalten. Aus Chlf.-absol. A. Krystalle. F. 166,5–167,5°.  $[\alpha]_D^{21} = +67,59^\circ$  (Chlf.). — Durch Erwärmen von IV mit Essigsäureanhydrid/Ag-Acetat auf dem W.-Bade während 2 Stdn.  $\rightarrow$  *Heptaacetyl-rhamnosido-*



galaktose. Pulver. F. 84—85°. Sintern bei 71°.  $[\alpha]_D^{21} = -9,90^\circ$  (Chlf.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 774—76. 6/4. 1938. Budapest, Techn. Hochsch.) RESCHKE.

**Kurt Hess und Kan-Hou Lung**, *Zur Methylierung von Raffinose*. Bei der Hochmethylierung von Stärke bei Verwendung von Anisol wurde die Beobachtung gemacht, daß die Viscosität erheblich abfällt. Zur Aufklärung wurde ein Oligosaccharid bekannter Konst., u. zwar Raffinose methyliert, um festzustellen, ob durch Natrium-Ammonium Glucosidbindungen zwischen den Zuckergruppen angegriffen werden. Die Vormethylierung wurde durch einmalige Einw. von Dimethylsulfat unter gleichzeitiger Zugabe von 30%ig. NaOH (55°) auf das mit Pyridin-Essigsäureanhydrid leicht darstellbare Hendekaacetat durchgeführt. Bei der Nachmethylierung mit Natriumammoniumjodmethyl ergab sich eine Vervollständigung der Methylierung, ohne daß dabei eine Spaltung des Raffinosegemisches feststellbar war. Es ist zu folgern, daß keine Spaltung von Saccharidbindungen eintritt u. der starke Viscositätsabfall auch bei der Stärke nicht darauf zurückgeführt werden kann. *Hendekamethylraffinose*.  $\text{OCH}_3$ -Geh.: 51,96%, Kp.<sub>0,001</sub> 155—156°,  $[\alpha]_D^{20} = 124,1^\circ$  (W.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 827—29. 6/4. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) STENZEL.

**R. A. S. Bywater, W. N. Haworth, E. L. Hirst und S. Peat**, *Polysaccharide*. XXVI. *Xylan*. (XXV. vgl. C. 1937. II. 3464, sowie C. 1935 I. 1877.) Wie früher festgestellt, enthält das *Espartoxylan* eine Arabofuranosekomponente. Es gelang zwar mit  $\text{HNO}_3$  bei Konz.  $< 1/100$ -n. die Arabinose abzuspalten, ohne die Xylosekette zu zerstören, doch war die Spaltung nicht vollständig u. das so erhaltene *Xylan A* war noch arabinosehaltig. Dagegen glückte die völlige Entfernung der Arabinose durch 2-std. Erhitzen des Xylans mit 0,2%ig. *Oxalsäure* auf 100°. Das aus dem so bereiteten arabinosefreien *Xylan (B)* hergestellte *Dimethylxylan B* zeigte  $[\alpha]_D^{21} = -91,2^\circ$  (Chlf.) gegenüber —98,3° des nativen Xylans. Ferner ist die Viscosität des *Dimethylxylans B* nur etwa halb so groß wie die des nativen Dimethylxylans. Das Red.-Vermögen des *Xylans B* ist etwa doppelt so hoch wie das des nativen *Xylans*. Die Hydrolyse des *Dimethylxylans B* ergab etwa 7% *Trimethylmethylxylopyranosid* u. etwa ebensoviel *2-Methylmethylxylosid*, neben dem Hauptprod. *2,3-Dimethylmethylxylosid*. — Aus diesen Ausbeuten folgt, daß die Arabofuranosekomponente am Ende einer Xylangrundkette sitzt, die aus 17—18 Xyloseeinheiten besteht. Im *Xylan B* ist also die Endgruppe ein Xylopyranoserest, während im nativen *Xylan* an diesem Xylopyranoserest noch eine Arabofuranosegruppe als Endglied steht. Die Isolierung der 2-Methylxylose weist ferner darauf hin, daß im *Xylan* mehrere dieser Grundketten derart miteinander verbunden sind, daß die andere Xyloseendgruppe der einen Grundkette mit dem C-Atom 3 eines Xyloserestes einer anderen Grundkette verknüpft ist. Über die Natur dieser Bindung und über die Zahl der Grundketten, die nach diesem Prinzip miteinander zusammenhängen, läßt sich noch nichts aussagen. Diese Bindung scheint gegen alkalische Mittel ziemlich beständig zu sein, dagegen von Säuren schon unter den Bedingungen der *Xylan-B*-Bildung angegriffen zu werden. Ein Vgl. der Ergebnisse, die mit den möglichen Methoden zur Best. der Kettenlänge bei diesen *Xylanpräparaten* erzielt wurden, gibt folgendes Bild:

	Scheinbare Kettenlänge geschätzt auf Grund der Best., der		
	Jod-Z.	Viskosität	Trimethylpentose
Natives Xylan . . .	91	92	18—19
Xylan A . . . . .	77	88	18—20
Xylan B . . . . .	55	44	18—19

(Die Zahlen geben die Anzahl der Pentoseeinheiten pro Mol. an.) (J. chem. Soc. [London] 1937. 1983—88. Dez. Edgbaston, Univ.) OHLE.

**Hans Heinrich Schlubach und Werner Loop**, *Die Konstitution des Galaktogens*. I. Vff. untersuchen, ob das *Galaktogen* grundsätzlich ebenso aufgebaut ist wie das physiol. analoge *Glykogen*. Aus dem bei der Behandlung von Weinbergschnecken anfallenden Gemisch von *Glykogen* u. *Galaktogen* wurde das *Rohgalaktogen* über die Cu-Verb. abgetrennt u. Reste von *Glykogen* durch Behandlung mit Malzamyrase entfernt. Es zeigte eine tiefste Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = -17,6^\circ$  (W., c = 1). Zur weiteren Charakterisierung wird die Halbwertszeit der Säurehydrolyse unter Normalbedingungen bestimmt. Um die schon von MAY beobachtete Unstimmigkeit, daß die Drehung der invertierten Lsg. nicht dem Geh. an *Galaktose* entspricht, der sich aus dem Red.-Wert ergibt, wird



die Hydrolyse unter verschied. Bedingungen näher untersucht. Es erweist sich, daß Art u. Umfang der Reversionsprodd. die Unstimmigkeit zwischen Red.- u. Drehungswerten bedingen. — Da die direkte Durchmethylierung des Galaktogens undurchführbar ist, wurde der Umweg über die Acetylverb. eingeschlagen. Der theoret. Methoxylgeh. (45,6%) wurde jedoch nicht erreicht (41,4%), u. konnte durch Hochmethylierung nach HESS u. LUNG nur um 3% erhöht werden (44,7%). Das *Trimethylgalaktogen* dreht  $[\alpha]_D^{20} = -71,1^\circ$  (Chlf.,  $c = 2$ ). Bei der Spaltung wurde nach der Überführung in die Methylglucoside ein Gleichgewichtsgemisch der stereoisomeren Formen des Tetramethylmethylgalaktosids u. Dimethylmethylgalaktosids erhalten im Verhältnis 1 : 1, d. h. das Galaktogen hat den gleichen Bau, wie er beim Irisin von SCHLUBACH u. Mitarbeitern beobachtet wurde. Das Galaktogen ist in seiner Konst. von dem Glykogen völlig verschieden, da ja bei der Hydrolyse in der Hauptsache eine Trimethylglucose erhalten wurde. (Liebig's Ann. Chem. **532**. 228—35. 2/11. 1937. Hamburg, Chem. Staatsinst., Univ.) STENZEL.

**David James Bell**, *Glykogen*. VI. *Die Molekularstruktur von Glykogen aus Pferdemuskeln*. (V. vgl. C. **1937**. I. 3638.) Für Glykogen aus Pferdemuskeln wird nach der Endgruppenmeth. von HAWORTH u. MACHEMER (C. **1932**. II. 3222) aus dem Geh. an Tetramethylglucose eine Kettenlänge von 11—12 Glucoseresten berechnet. Die Anwesenheit von Dimethylglucose u. die nichtreduzierenden Eigg. des Glykogens werden durch die Annahme erklärt, daß am reduzierenden Ende der Ketten eine innermol. Anhydridbdg. eintritt (1:2, 1:3 oder 1:6 Anhydrid), u. daß durch Restvalenzen zwischen dem dadurch entstandenen cycl. Äther u. einer Hydroxylgruppe einer anderen Kette Mol.-Verbb. (molecular compounds) unbestimmter Größe entstehen.

Versuch e. Isolierung des Glykogens aus Pferdemuskeln nach YOUNG (C. **1937**. II. 1037), Reinigung nach BELL u. YOUNG (C. **1934**. II. 1939) durch Behandeln mit Essigsäure.  $[\alpha]_D = +197,5^\circ$  (W.;  $c = 0,61$ ). P (organ.)  $0,05\%$ . *Acetylierung* nach HAWORTH u. PERCIVAL (C. **1932**. II. 3223). Eigg. des Triacetats:  $[\alpha]_D = +167,2^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ;  $c = 2,0$ );  $45\%$   $\text{CH}_3\text{CO}$ . *Methylierung* nach HAWORTH u. PERCIVAL (C. **1932**. II. 3223). Nach 12 Methylierungen  $44,7\%$  Methoxyl. Reinigung durch Erwärmen der wss. Lsg. u. 3-maliges Ausfällen aus  $\text{CHCl}_3$ -Lsg. mit Petroläther.  $[\alpha]_D = +208^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ;  $c = 4,4$ );  $+207^\circ$  (W.;  $c = 2,0$ ); P (organ.)  $0,018\%$ . *Hydrolyse des Methyläthers* nach BELL u. Trennung durch fraktionierte Destillation. 30 g Ausgangsmaterial lieferten 3,048 g Tetramethylmethylglucosid, 21,87 g Trimethylmethylglucosid u. 4,732 g Dimethylmethylglucosid. (Biochemical J. **31**. 1683—91. 1937. Cambridge, Biochemical Labor.) HUSEMANN.

**Arthur R. Ling**, *Stärke*studien. *Die Natur einiger Hydrolysenprodukte*. (Vorl. Mitt.) „Isomaltose“ von LINTNER (1891) besteht nach neuen Verss. aus  $80\%$  Maltose u.  $20\%$  Dextrin. Die  $\beta$ -Glucosidomaltose von LING u. NANJI (1923) läßt sich durch Maltase in Maltose u. Glucose spalten, nicht, wie früher angegeben, durch Emulsin. Die Maltodextrine von MORRIS u. WELLS (1892) sind koordinative Anlagerungsprodd. aus Maltose u. nichtreduzierendem Dextrin. Ein ausführlicher Bericht über die Verss. wird angekündigt. (Chem. and Ind. [London] **56**. 346—48. 1937.) HUSEMANN.

**Kurt Hess und Kan-Hou Lung**, *Die Konstitution der Stärke im Lichte der Endgruppenbestimmung*. (IX. Mitt. über Stärke.) (VIII. vgl. C. **1937**. II. 777.) Vf. zeigen an den Endgruppenbestimmungen der Stärke engl. Autoren (HAWORTH, HIRST, IRVINE), daß der Geh. an Tetramethylglucose nach einem nicht vollkommenen Trennungsverf. ermittelt u. sek., hydrolyt. Einflüsse bei der Herst. der Stärke nicht ausgeschlossen wurden. Es wird über die Nachprüfung der Endgruppenfrage für Stärke berichtet, u. die sich daraus im Zusammenhang mit Viscositätsmessungen für Aufbau u. Lsg.-Zustand von Stärkepräpp. ergebenden Folgerungen werden besprochen. — Zur Verwendung kam Kartoffelstärke, die durch Ausschleimmen u. Waschen mit ausgekochtem dest. W. sowie schnelles Trocknen in warmem Luftstrom gewonnen war. Die Methylierung wurde ähnlich wie bei Cellulose im  $\text{H}_2$ -Strom mit Dimethylsulfat in  $45\%$ ig. NaOH vorgenommen (vgl. C. **1937**. II. 777). Um über Nachw. u. quantitative Best. der Endgruppen hinaus zu weiteren Einschränkungen in der Frage der Stärkekonst. zu kommen, wurden neben den mindermethylierten Präpp. ( $43\%$   $\text{OCH}_3$ ) auch hochmethylierte Stärken zur Spaltung herangezogen, die nach dem Anisolverf. (Na-Ammonium-Jodmethyl) hergestellt wurden. Bei der Trennung von Tri- u. Tetramethylmethylglucose wurde nach der Vorschrift von NEUMANN u. HESS gearbeitet. Die Verss. beweisen, daß natürliche Kartoffelstärke einen Endgruppengeh. von 1,88



bis 1,90% besitzt, was einem Polymerisationsgrad von 52—52,4% entspricht. Die Viscositätsmessungen der Methylstärke zeigen im Gegensatz zu STAUDINGER ( $[\eta] = 0,13—0,60$ ) wesentlich höhere Viscositäten,  $[\eta] = 2,30$ , was mit der geringeren chem. Einw. bei der Herst. in Zusammenhang stehen dürfte. Die Berechnung des Mol.-Gew. nach STAUDINGER ergibt ein 30—60-mal höheren Polymerisationsgrad als die Endgruppenbestimmung. Aus den Vers. folgt, daß die Ermittlung der Mol.-Größe auf Grund der Viscosität nicht möglich ist u. die darauf aufgebauten Anschauungen nicht gelten können. — Im Anschluß wird eine Prüfung der Kammformel durch die Best. mindermethylierter Spaltzucker vorgenommen. Ein 45,2% OCH<sub>3</sub> enthaltendes Stärke-methylat ergab bei der Hydrolyse 1,9% Tetramethylglucose u. 95,2% Trimethylglucose u. 2,9% eines nichtkryst. Spaltzuckers, der für Dimethylglucose gehalten wird. Die Kammformel würde 5% Dimethylglucose verlangen. Andererseits stimmt der gefundene Geh. an Dimethylglucose mit dem Geh. überein, der sich unter der Voraussetzung errechnet, daß der in der Methylstärke an dem angenommenen maximalen OCH<sub>3</sub>-Geh. fehlende Betrag ausschließlich auf unvollständige Methylierung zurückzuführen ist. Eine weitere Prüfung geschieht durch Vgl. von Endgruppengeh. u. Viscosität u. läßt die Kammformel ebenfalls als unbegründet erscheinen. Unter der Voraussetzung, daß die als Tetramethylglucose gefaßten Glucosegruppen der Stärke gleichmäßig verteilt sind, ist die Konst. der Stärke die einer Kette (nach HAWORTH), wobei die verschied. Viscosität durch Annahme eines verschied. Aggregationsgrades erklärt wird. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 815—26. 6/4. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

STENZEL.

**W. Philippoff und K. Hess**, *Das viscosimetrische Verhalten von Methylstärke-lösungen*. Nachdem in den vorst. Unters. (vgl. vorst. Ref.) über den Endgruppengeh. der Stärke festgestellt worden war, daß in den Lsgg. der verschied. hochviscosen Präpp. von Methylstärke wahrscheinlich Mol.-Aggregate verschied. Größe vorliegen, wurden die Viscositätseigg. der Präpp. durch Strömungsform, Fließkurve u. Konz.-Abhängigkeit von  $\eta_0$  festgestellt. Die Möglichkeit der Darst. der Viscositätsmessungen als Fließkurve zeigt, daß der mechan. Zustand dieser Lsgg. genau so wie für die Lsgg. von Cellulosederiv., Naturkautschuk, Buna u. Natriumoleatlsgg. dem einer nicht NEWTONSchen Fl. mit einer deutlich konstanten Anfangsviscosität entspricht. Trotz der großen Ähnlichkeit im Fließverh. zeigen Methylcellulose u. Methylstärke ein grundsätzlich verschied. Verh. in der Filmbildung. Es ergibt sich, daß Stärkepräpp. 100-mal schubspannungsempfindlicher sind als die entsprechenden Cellulosederivate. Wie aus Vers. an künstlichen Mischungen früher gefolgert werden konnte, wird durch eine Heterodispersität der Präpp. nur die Form der Fließkurve, nicht aber die Konz.-Abhängigkeit von  $\eta_0$  beeinflusst. Aus dem Verlauf der Kurven ist zu schließen, daß die Stärkepräpp. verhältnismäßig sehr heterodispers sind. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 841—47. 8/4. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

STENZEL.

**Erich Leckzyck**, *Zur Endgruppenfrage der Cellulose in Baumwollhaaren*. II. Mitt. *Zugleich 56. Mitt. über Cellulose*. (I. vgl. HESS u. NEUMANN, C. 1937. I. 4936 u. 54., C. 1937. I. 4937.) Vf. beschäftigt sich im Zusammenhang mit der Endgruppenfrage mit der Ausarbeitung einer empfindlichen Meth. zur Erfassung von Tetramethylglucose in dem Hydrolysenmisch aus Methylcellulose. Es wird die Aufgabe gestellt, eine vergleichende Best. des scheinbaren Endgruppengeh. bei verschied., möglichst genau definierten Vorbehandlungen der Faser zur Abgrenzung des wahren Endgruppengeh. einerseits gegenüber den begleitenden Nichtcellulosebestandteilen u. andererseits gegenüber sek. Rk.-Prodd. zu ermöglichen. Aus den Vers.-Ergebnissen über die Empfindlichkeit der Endgruppenbest. geht hervor, daß noch Kettenlängen bis zu 10 000 C<sub>6</sub> u. höher mit Sicherheit festgestellt werden. Die bei der Anwendung der Endgruppenmeth. erhaltenen Präpp. schwanken sowohl in ihrer Zus. als auch der Menge nach in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Faser bzw. den Methylierungsbedingungen. Bei Vermeidung der Bleiche sowie bei Ausschluß von Luftsauerstoff bei der Methylierung tritt keine Pentamethylglucose auf, dagegen eine größere Menge eines „Endgruppenpräp.“ mit einem Methoxygeh. von 14%, das den „Nichtcellulosebestandteilen“ entstammt. Im weiteren wird nachgewiesen, daß das auftretende „Endgruppenpräp.“ durch 9%ig. NaOH von der Faser völlig abtrennbar ist u. sich in den alkal. Extraktions-laugen wiederfindet. Die Unters. der bei Luftgegenwart erhaltenen „Endgruppenpräp.“ ergibt, daß in den Hydrolysenprodd. der Methylester einer Polymethoxycarbonsäure unbekannter Konst. vorliegt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 829—41. 6/4. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

STENZEL.



**I. Sakurada und S. Okamura**, *Untersuchung der Cellulosederivate durch Bestimmung des scheinbaren spezifischen Volumens der gequollenen Cellulose*. Ident. mit der C. 1938. I. 898 referierten Arbeit. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 424 B—25 B. Nov. 1937. Kioto, Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) ULMANN.

**S. Lee und I. Sakurada**, *Dielektrische Untersuchungen über Cellulosederivate in organischen Flüssigkeiten*. VIII.—XI. VIII. Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments von Cellulose-, Cellobiose- bzw. Glucoseacetat. IX. Über den Vergleich der dielektrischen Eigenschaften der Triacetylstärke und Triacetylcellulose. X. Dielektrische Untersuchung der Benzollösung der Tribenzoylcellulose. XI. Dielektrische Untersuchung der Benzollösung der Tripalmitylcellulose. (V.—VII. vgl. C. 1936. I. 2944.) Ident. mit den C. 1938. I. 2725 referierten Arbeiten. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 425 B—26 B. Nov. 1937. Kioto, Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) ULMANN.

**S. Lee und I. Sakurada**, *Dielektrische Untersuchungen über Cellulosederivate in organischen Flüssigkeiten*. XII.—XIV. Dielektrische Untersuchungen der Aceton-, Aceton-Hexan- und Äthylacetatlösungen der verschiedenen Nitrocellulosen und des Cellits. (VIII.—XI. vgl. vorst. Ref.) Inhaltlich ident. mit nachst. referierter Arbeit. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 460 B. Dez. 1937. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) ULMANN.

**S. Lee und I. Sakurada**, *Dielektrische Untersuchungen der Acetonlösungen der Nitro- und Acetylcellulosen*. (Vgl. C. 1938. I. 2725.) Da für Messungen von Lsgg. in Aceton wegen des Eigenleitvermögens solcher Lsgg. die gebräuchliche Schwebemeth. nicht anwendbar ist, verwenden Vf. zur Messung der DK. eine Resonanzapparatur. Zur Unters. gelangen Lsgg. von stabilisierten Nitrocellulosen verschied. Nitrierungsgrades u. verschied. Viscosität in Konz. von 1,2—11,7% in Aceton, Aceton-Hexan u. Äthylacetat, u. von Cellit L in Konz. von 2,5—11,0%. Gebracht werden Angaben über die D., die DK.  $\epsilon$  u. die spezif. Polarisation bei 20°, bzw. bei höher konz. Lsgg. bei 30°. Es zeigt sich, daß die scheinbare spezif. Polarisation der Nitrocellulose u. des Cellits in Aceton u. Äthylacetat fast unabhängig von der Konz. ist. Es liegt daher die Folgerung nahe, daß Nitro- bzw. Acetylcellulosen in stark polaren Lösungsmitteln so stark solvatisiert sind, daß weder Dipolassoziation noch Veränderung der Solvataion in einem ziemlich großen Konz.-Bereich stattfinden kann. Die scheinbare spezif. Polarisation der Nitrocellulosen in Aceton-Hexan ist konzentrationsabhängig. Daher scheinen Nitrocellulosen in einem solchen Lösungsm. zu assoziieren. Auffallenderweise stimmen die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werte der Molekularpolarisation mit den in reinem Aceton erhaltenen prakt. überein. Vom Nitrierungsgrad u. von der Viscosität ist die scheinbare spezif. Polarisation der Nitrocellulosen nur wenig abhängig; dabei scheint der Einfl. der Viscosität etwas größer zu sein. Das aus der scheinbaren spezif. Polarisation berechnete scheinbare Dipolmoment liegt in bezug auf das C<sub>6</sub>-Grundmol. zwischen 1,666 u. 1,791. Die DK. der Lsgg. ist schwach abhängig von der Wellenlänge; sie nimmt mit zunehmender Wellenlänge zu. Die Frequenzabhängigkeit der DK. ist bei verschied. viscosen Nitrocellulosen fast dieselbe. — Das scheinbare Dipolmoment des Cellits in Acetonlsg. stimmt in bezug auf das C<sub>6</sub>-Grundmol. annähernd mit dem der Triacetylcellulose in Chlf.-Lsg. überein. (Kolloid-Z. 82. 194—203. Febr. 1938. Kioto, Univ., Techn. chem. Inst.) ULMANN.

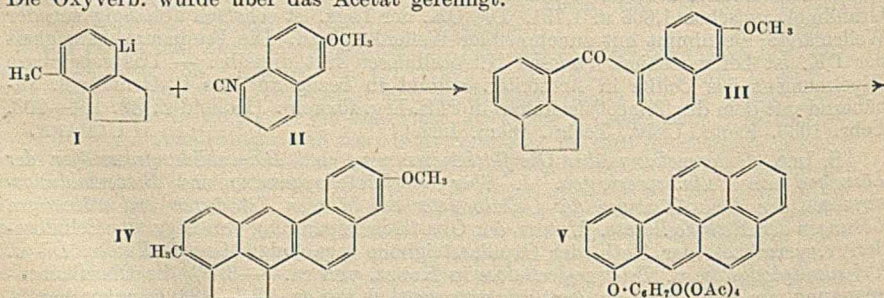
**S. Lee**, *Untersuchung über Oberflächenspannung und Blasenbildungsvermögen der Lösungen von Cellulosederivaten*. I. Über Oberflächenspannung und Blasenbildungsvermögen der Benzollösungen der Celluloseester der höheren Fettsäuren und wässrigen Lösungen der Methylcellulose. Unters. der Oberflächenspannung von Lsgg. der Cellulosederiv. vermittels der Meth. der Capillarsteighöhe ergab, daß *Laurylcellulose*, *Di-* u. *Tripalmitylcellulose* u. *Tristearylcellulose* in Konz. von ca. 1—3,7% die Oberflächenspannung von Bzl. (28,93 dyn/cm) nur unwesentlich auf ca. 28,4—28,0 dyne/cm herabsetzen. Dagegen setzt *Methylcellulose* in einer Konz. von 0,05 u. 0,3% die Oberflächenspannung des W. (71,52 dyn/cm) auf 56,63 u. 54,89 herab. Da nun sowohl die Lsgg. der Celluloseester der höheren Fettsäuren in Bzl., wie auch die wss. Lsgg. der Methylcellulose ein starkes Blasenbild.-Vermögen besitzen, folgert Vf., daß die Oberflächenspannung an sich für die Blasenbild. nicht verantwortlich ist. — Vergleicht man die Konz. der gelösten Substanz in der in Form von Blasen fortgeführten Lsg. mit der Konz. der Restlsg., so erkennt man deutlich, daß eine positive Adsorption an der Oberfläche stattgefunden hat. Das Blasenbild.-Vermögen ist daher wohl in erster Linie auf die positive Adsorption der gelösten Substanz zurückzuführen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 459 B. Dez. 1937. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) ULMANN.



**P. H. Hermans**, *Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratcellulose. IV. Über die Art des micellaren Aufbaues der Hydratcellulosefasern und die Vorgänge bei ihrer Deformation.* (III. vgl. C. 1938. I. 2725.) VI. entwickelt in Ergänzung der in den früheren Mitt. vorgetragenen Anschauungen u. auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials eine neue Theorie über die Feinstruktur u. den Deformationsmechanismus der *Hydratcellulose*. Nimmt man in den Hydratcellulosegelen stäbchenförmige Micellen (Elementarteilchen mit wenigstens zum Teil gittermäßiger Ordnung) an, dann zwingt die Tatsache, daß isotrope u. gut ausgerichtete Cellulosefäden in trockenem Zustand das gleiche spezif. Vol. aufweisen, zu der Annahme der Vorstellung einer Ordnung in kleinsten Bereichen, zumal in diesen beiden Gebilden die D. nahezu übereinstimmt mit der D. eines Körpers, der aus gleichförmigen Zylindern kristallisierter Hydratcellulose in dichtester Packung aufgebaut wäre. Im isotropen Gel ändert sich die Orientierung beim Fortschreiten im Raume von Micelle zu Micelle immer nur langsam u. stetig. In mkr. Bereichen sind aber alle Orientierungen wieder gleich oft vertreten. An den Enden (bzw. an allen Begrenzungsflächen) der kristallinen Micellbereiche ragen nicht gittermäßig geordnete Polycellobioseketten fransenartig hervor. Sie sind in unregelmäßiger Weise untereinander u. mit benachbarten Micellen durch VAN DER WAALSSCHE Kohäsionskräfte verbunden u. bilden in den gequollenen Gelen die Verb. zwischen den Micellen. Beim Quellen u. Entquellen findet ein regenschirmartiges Öffnen u. Schließen der Kettenbüschel statt. Die Quellung der Cellulose läßt sich daher überhaupt als eine Quellung der intermicellaren amorphen Bereiche deuten. Die Größe des maximalen Diameters der in gequollenen Hydratcellulosegelen einlagerungsfähigen Teilchen wird als Funktion des Quellungsgrades berechnet u. erweist sich mit anderen Porengrößenbestimmungen in guter Übereinstimmung. Anschließend wird der Verlauf der Kraft-Dehnungsdiagramme gequollener u. trockener isotroper Cellulosefäden diskutiert. (Kolloid-Z. 83. 71—83. April 1938. Breda-Ginneken.)

ULMANN.

**J. W. Cook** und **C. G. M. de Worms**, *Über Glucoside, die den krebserregenden Kohlenwasserstoffen verwandt sind.* Analog den wasserlöslichen Komplexen von carcinogenen KW-stoffen mit Natriumdesoxycholat nach FIESER u. NEWMAN (C. 1935. II. 3659) wurde in der vorliegenden Unters. die W.-Löslichkeit von carcinogenen Oxyverb. dadurch angestrebt, daß die Oxygruppe nach ROBERTSON (C. 1930. II. 2736) glucosidiert wurde. Leider stellte sich während der Synth. dieser Verb. heraus, daß die Ausgangsverb. nicht krebserregend waren. Von diesen wurde *3-Oxy-9-methylcholanthren* (IV) nach FIESER u. SELIGMANN (C. 1936. I. 2109) synthetisiert aus *4-Methylhydrindyl-7-lithium* (I) u. *6-Methoxy-1-naphthomitril* (II); das erhaltene *7-(6'-Methoxy-1'-naphthoyl)-4-methylhydrinden* (III) wurde nach ELBS dehydriert zu IV. Die Oxyverb. wurde über das Acetat gereinigt.



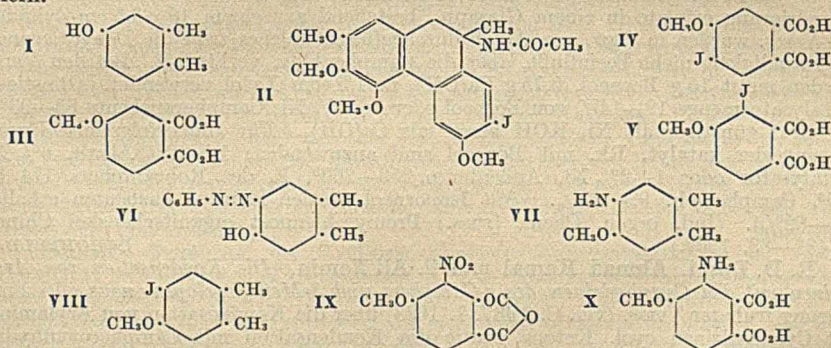
**Versuche.** II, erhalten durch Umsetzung von diazotiertem *6-Methoxy-1-naphthylamin* mit Nickelcyanid. Aus Lg. farblose Prismen vom F. 78—79°. — III,  $C_{22}H_{20}O_2$ , aus A. Prismen vom F. 86—87°. Zur Herst. wurde I, erhalten aus der *7-Bromverb.* u. Lithiumpulver in wasserfreiem Äther, mit II in benzol. Lsg. unter Rückfluß kondensiert u. das *Ketimin* mit sd., 10%<sub>ig</sub>. Salzsäure gespalten. — IV,  $C_{22}H_{18}O$ , strohgelbe Nadeln aus Bzl.-A. vom F. 165—166,5° (korr.), aus III durch Erhitzen auf 405° 20 Min. lang, Dest. bei 240—245°/0,3 mm; Reinigung über das *Pikrat*, purpurschwarze Prismen vom F. 178—179°. — *3-Oxy-9-methylcholanthren*,  $C_{21}H_{16}O$ , goldgelbe Blättchen vom F. 218,5—220° (korr.), 1,65 g IV wurden in 40 cem Eisessig mit Bromwasserstoffsäure ( $d = 1,48$ , 17 cem) 3 Stdn. zum Sieden erhitzt.



Fällung mit W., Umkrystallisieren aus Eisessig u. Reinigung über das *Acetyl*deriv.  $C_{23}H_{18}O_2$ , strohgelbe Rhomboeder vom F. 191—192° (korr.) aus Essigester. — 3-(*Tetracetyl- $\alpha$ -glucosidoxy*)-9-methylcholanthren,  $C_{35}H_{34}O_{10}$ , blaßgelbe Nadeln, F. 210 bis 211°. Herst. durch Kondensation der obigen Oxyverb. mit Tetracetyl- $\alpha$ -bromglucose bei Zimmertemp. in 2 Tagen. — 4'-(*Tetracetyl- $\beta$ -glucosidoxy*)-3:4-benzopyren (V),  $C_{34}H_{30}O_{10}$ , schwachgelbe Nadeln vom F. 184—185°, wurde analog dem Obigen erhalten u. über das *Acetyl*deriv. gereinigt. Das daraus durch Entacetylierung mit gesch., methylalkoh. Ammoniak erhaltene *Glykosid*  $C_{26}H_{22}O_6$  war ein grünlichgelbes, amorphes Prod. vom F. 270—273°. (J. chem. Soc. [London] 1937. 1825—28. Nov. London, Royal Cancer Hospital, Inst.)

WALLENFELS.

**Rudolf Grewe**, Über die *Jodmethoxyphthalsäure* aus *Colchicin*. Die von WINDAUS (Liebigs Ann. Chem. 439 [1924]. 59) bei der Oxydation von N-Acetyl*jodcolchinol*-methyläther (II) erhaltene *Jodmethoxyphthalsäure* ist nach der von WINDAUS aufgestellten Formel des Ausgangsmaterials wahrscheinlich als 5-Jod-4-methoxyphthalsäure (IV) anzusehen. Die 5-Stellung des J ist jedoch bisher nicht bewiesen; es wäre ebensogut eine Formel V denkbar. Da es bisher nicht gelungen ist, auf anderem Wege einfache Spaltstücke des Colchicins darzustellen, erscheint eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden Formeln wünschenswert. Vf. stellte daher die Säuren IV u. V synthet. dar; IV erwies sich als ident. mit der Säure aus *Colchicin*; die früher geäußerte gegenteilige Annahme (vgl. BURSIA, C. 1938. I. 3052) ist dadurch richtiggestellt. Die Synth. geht in beiden Fällen von asymm. o-Xylenol (I) aus; man erhält daraus IV über die Stufen VI, VII u. VIII, das Isomere V über III, IX u. X. Es ist damit bewiesen, daß  $OCH_3$  u. J in II entsprechend den von WINDAUS vorgeschlagenen Formeln die Stellen 6 u. 7 des Phenanthrenrings einnehmen. Allerdings würde eine Verb., in der die Stellungen von OH u.  $CH_3$  vertauscht sind, beim oxydativen Abbau ebenfalls IV liefern.



**Versuche.** 4-Methoxyphthalsäure (III), aus I-Methyläther u. alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. auf dem W.-Bad (vgl. MOSCHNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 33 [1900]. 743). *Anhydrid*, durch Erwärmen der Säure mit Acetylchlorid. Krystalle aus Eisessig, F. 95°. 3-Nitro-4-methoxyphthalsäureanhydrid (IX), durch Nitrierung von III nach CAIN u. SIMONSEN (J. chem. Soc. [London] 105 [1914]. 162); man erhitzt das Nitriergemisch zweckmäßig 2 Stdn. auf dem W.-Bad, zuletzt noch längere Zeit auf dem Drahtnetz. F. 138° aus Benzol. 3-Amino-4-methoxyphthalsäure (X), durch Red. von IX mit  $H_2$  u. Pd-Mohr in Eisessig u. Erwärmen des entstanden *Anhydrids*  $C_9H_7O_4N$  (gelbe Nadeln aus Eisessig, F. 182°) mit 1-n. NaOH. Nadeln, F. 152° (Zers.). 3-Jod-4-methoxyphthalsäure,  $C_9H_7O_5J$  (V), aus X durch Diazotieren u. Erwärmen mit KJ-Lsg. u. etwas Cu-Pulver. Gelbliche Nadeln aus W., F. 216° (Zers.). *Anhydrid*, Nadeln aus Bzl., F. 206°. — Benzol-azo-asymm.-o-xylenolmethyläther,  $C_{15}H_{16}ON_2$ , aus der Azoverb. VI (AUWERS, Liebigs Ann. Chem. 365 [1909]. 291) u. Dimethylsulfat in wss.-alkoh. KOH bei Siedetemperatur. Gelbe Nadeln aus wss. Pyridin, F. 67°. 5-Amino-4-methoxy-o-xytol,  $C_9H_{13}ON$  (VII), durch Red. von VI-Methyläther in sd. A. mit Hyposulfatlösung. Krystalle aus A., F. 91°. 5-Jod-4-methoxy-o-xytol (VIII), durch Diazotieren von VII u. Verkothen mit KJ-Lösung. Krystalle, F. 37°,  $Kp_{15}$  147°. 5-Jod-4-methoxyphthalsäure,  $C_9H_7O_5J$  (IV), aus VIII u. alkal.  $KMnO_4$ -Lösung. Nadeln aus W., F. 204° (Zers.). *Anhydrid*, durch Erwärmen mit Acetylchlorid, Krystalle aus Eisessig oder Bzl., F. 168°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 907—11. 6/4. 1938. Göttingen, Univ.)

OSTERTAG.



**Arthur Stoll und Ernst Burckhardt**, *Nachtrag zur Abhandlung „Ergocristin und Ergocristinin, ein neues Alkaloidpaar aus Mutterkorn“*. (Vgl. C. 1938. I. 1361.) Berücksichtigung von Prioritätsreklamationen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **251**. 287. 10/2. 1938. Basel.) **BEHRLE.**

**B. G. S. Acharya und T. S. Wheeler**, *Herstellung von Terpeneol aus Pinen*. Dest. von amerikan. Terpentin ergibt bei Kp. 158—160° die Pinenfraktion. Für die Umwandlung des *Pinens* in *Terpinhydrat* wurden durch systemat. Unters. folgende optimale Bedingungen (Temp., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Menge, Emulgator u. Schüttelzeit) festgestellt: Pinen (1 Teil) u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (22—25%ig; 1,75 Teile) werden 30—40 Stdn. lang mit 2—2,5% *Gelatine* (als Emulgator, der die Rk. beträchtlich beschleunigt) heftig geschüttelt. Hat man zu Beginn einige Terpinhydratkristalle hinzugeben, so kommt die Ausscheidung jetzt reichlich in Gang. Es wird abfiltriert u. das Filtrat nochmals 5—6 Stdn. mit 0,25 Teilen der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschüttelt. Das gesammelte Terpinhydrat wird mit W. gewaschen, mit verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. behandelt, filtriert u. getrocknet. Ausbeute 40,3% der Theorie. F. des reinen Terpinhydrates 117°. Zur Überführung von Terpinhydrat in *Terpeneol* wurde Oxalsäure am geeignetsten befunden. Man kocht Terpinhydrat mit dem zweifachen Gewicht 0,5%ig. Oxalsäurelsg. (vgl. ASCHAN, C. 1919. I. 284). Die obere, gelbe, ölige, das Terpeneol enthaltende Schicht wird abgetrennt u. die Fraktion vom Kp. 200—214° gesammelt. Ausbeute 89,4% der Theorie. Ausbeute an Terpeneol bezogen auf Ausgangsmaterial 36% der Theorie. (J. Univ. Bombay **6**. 134—35. Sept. 1937. Bombay, Royal Inst. of Science.) **PANGRITZ.**

**W. Tischtschenko und M. Grechnew**, *Gewinnung von Campher aus Borneol und Isoborneol auf katalytischem Wege*. Verss. der Camphersynth. aus Borneol u. Isoborneol unter Anwendung eines Ni- u. zum Teil eines Co-Katalysators, erhalten aus den auf Aktivkohle niedergeschlagenen Nitraten. Die Aktivkohle wurde mit der 50%ig. Nitratlsg. 3—3,5 Stdn. getränkt, getrocknet u. in H<sub>2</sub> 2 Stdn. bei 385—395° geglüht. Die Dehydrierung erfolgte in einem Glasapp., bestehend aus einem 18 × 3,5 cm-Zylinder. Die Verss. wurden in Ggw. von Alkali durchgeführt, welches zwar die Dehydrierungsgeschwindigkeit nicht beeinflusst, aber die Camphenbildg. verhindert. Bei den Verss. wurden meist 15 g Borneol, 0,75 g Ca(OH)<sub>2</sub> u. 1,5 ccm Xylol verwendet. Günstigste Katalysatormenge 12—14% von Borneol oder ca. 2% Ni; Campherausbeute 85—93%. Co wirkt günstiger als Ni, KOH besser als Ca(OH)<sub>2</sub>. Für die erfolgreiche Durchführung der katalyt. Rk. mit Borneol sind anzuwenden: 1,5—2% Alkali, 6% Ni-Katalysator oder 1—2% Ni, Außentemp. 250—260°, F. des Rohcamphers 174 bis 175°, Camphergeh. 92—97%. Mit Isoborneol wurden kleinere Ausbeuten erhalten (78—82%). (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlenost organitschenskoi Chimii] **3**. 481—83. 1937.) **SCHÖNFELD.**

**R. D. Desai, Ahmad Kamal und S. Ali Nomin**, *Die Kondensation von Arylaminen mit den Cyanhydrinen des r-Camphers und 3-Methylcyclopentanons*. In Fortführung früherer Verss. (vgl. C. 1937. I. 1683) über die Kondensation von Arylaminen mit Cyanhydrinen cycl. Ketone wurde die Kondensation mit Camphercyanhydrin untersucht, um festzustellen, ob hierbei cis-trans-isomere Verbb. entstehen. Mit Anilin, p-Bromanilin, p-Toluidin u. α- u. β-Naphthylamin wurden kryst. Prodd. erhalten, doch jedes nur in einer Form; o- u. m-Toluidin lieferten viscose Prodd., die auch keine festen Carbylderivv. ergaben, die aus den festen Cyanarylaminoamphanen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leicht erhalten wurden. Um über die Struktur der früher (vgl. C. 1937. I. 1136) erhaltenen zwei isomeren Formen der Arylaminoamphanmethylcyclohexane weitere Aussagen machen zu können, wurde die Kondensation des 3-Methylcyclopentanocyanhydrins mit Arylaminen untersucht, da erwartet wurde, daß sie zu einem, vom uniplanaren 5-Ring abgeleiteten Paar cis-trans-Isomere führen würde. Es wurde jedoch nur eine Form der 1-Arylamino-1-cyan-3-methylcyclopentane isoliert u. zwar lieferten Anilin, p-Bromanilin, p-Toluidin u. α- u. β-Naphthylamin feste Kondensationsprodd., während o- u. m-Toluidin gumöse Prodd. ergaben, die jedoch in feste Carbylderivv. überführbar waren. Der Beweis für einen cis-trans-Typ der Isomerie konnte also in keinem Fall erbracht werden.

**Versuche.** 1-Anilino-1-cyancamphan, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>, aus wss. KCN mit einem Gemisch von r-Campher u. Anilin in Eisessig, glänzende Platten aus Bzl., F. 152°; Carbylderivv., C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Prismen aus Bzl., F. 160°. — 1-p-Bromanilino-1-cyancamphan, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Br, analog mit p-Bromanilin, Prismen aus Bzl., F. 162°; Amid, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>, Nadeln aus Bzl., F. 189°. — 1-p-Toluidino-1-cyancamphan, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, wie vorige mit p-Toluidin, Nadeln aus Bzl., F. 143°; Amid, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>, Schuppen



aus A., F. 190°. — *1-β-Naphthylamino-1-cyancamphan*, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, mit β-Naphthylamin, Nadeln aus Eisessig, F. 165°; *Amid*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>, Schuppen aus Bzl., F. 182°. — *1-α-Naphthylamino-1-cyancamphan* wurde nicht in fester Form erhalten, das *Amid*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>, Nadeln aus Hexan, zeigte F. 112°. — *3-Methylcyclopentanon* wurde nach DESAI (vgl. C. 1931. II. 702) dargestellt; seine Kondensation mit Anilin u. KCN wurde bereits früher (C. 1937. I. 1683) beschrieben. — *1-p-Toluidino-1-cyan-3-methylcyclopentan*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, aus wss. KCN mit einem Gemisch von p-Toluidin u. vorigem in Eisessig, Platten aus PAe., F. 66—67°; *Amid*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, glänzende Platten aus verd. A., F. 126°. — *1-p-Bromanilino-1-cyan-3-methylcyclopentan*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Br, analog mit p-Bromanilin, seidige Nadeln aus PAe., F. 69—70°; *Amid*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>, glänzende Platten aus A., F. 163—164°. — *1-α-Naphthylamino-1-cyan-3-methylcyclopentan*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, mit α-Naphthylamin, Nadeln aus PAe., F. 94°. — *1-β-Naphthylamino-1-cyan-3-methylcyclopentan*, Platten aus PAe., F. 89°; *Amid*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, mikrokryst. Stoff aus A., F. 253°. — *1-o-Toluidino-1-cyan-3-methylcyclopentan* wurde nicht in fester Form erhalten; sein *Amid*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, kryst. aus verd. A. in Nadeln, F. 89°. — Das *Amid* aus *1-m-Toluidino-1-cyan-3-methylcyclopentan*, Nadeln aus verd. A., zeigte F. 85°. (J. Univ. Bombay 6. 85—88. Sept. 1937. Aligarh, Muslim Univ.) SCHICKE.

L. Ruzicka, *Die Architektur der Polyterpene*. Übersicht über die bei *Sesquiterpenen*, *Diterpenen*, *pentacycl. Triterpenen*, *Vitamin A* u. *Carotin* in erster Linie an Hand der „Isoprenhypothese“ u. der Dehydrierungsmeth. erzielten Forschungsergebnisse. (Angew. Chem. 51. 5—11. 8/1. 1938. Zürich, Eidgenöss. Techn. Hochschule.) WALLENFELS.

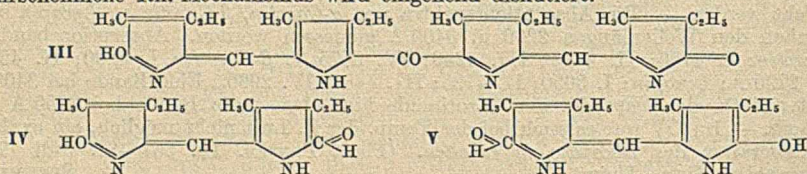
Elmer S. Miller, *Eine genaue Methode mit detaillierter Kalibrierung zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten; die quantitative Messung der Absorptionsspektren von α-Carotin, β-Carotin und Lycopin im Sichtbaren und im Ultraviolett*. Die beschriebene spektrophotoelekt. Meth. u. App. (vgl. Original) zielt vor allem auf eine Verminderung der Photooxydation während der Absorptionsmessung hin. Gleichzeitig sollen durch die detaillierte Kalibrierung übereinstimmende Ergebnisse bei verschied. Untersuchenden erreicht werden. — Die Absorptionsspektren von α-Carotin, β-Carotin u. Lycopin sind zwischen den Wellenlängen 2200 u. 3400 Å gemessen worden. Absorptionsbanden: α-Carotin: I. 4750; II. 4465; III. 4246; IV. 2675 Å; β-Carotin: I. 4800; II. 4525; III. 2790 Å; Lycopin: I. 5050; II. 4725; III. 4465; IV. 2960. Eine Bande bei 3400 Å weist auf Oxydationsprodd. der Carotinoide hin; ebenso die Bande bei 3650 Å bei Lycopin. — Im UV war es auch bei der Temp. der fl. Luft nicht möglich, ein exaktes Spektrogramm des Lycopins zu erhalten. (Plant Physiol. 12. 667—84. Juli 1937. Minneapolis, Minn., Univ.) SIEDEL.

Franziska Pruckner und A. Stern, *Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe (Pyrromethene und Bilirubinoide)*. Die Messung der Absorptionsspektren einiger *Pyrromethene* (3,5,3',5'-Tetramethylpyrromethen; 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diäthylpyrromethen; 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diäthylpyrromethenhydrobromid; 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diäthylpyrromethenperchlorat; 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diäthylpyrromethen-Zn-Salz; 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dicarbäthoxyppyrromethen; 4,5,4',5'-Tetramethyl-3,3'-dicarbäthoxyppyrromethen u. 5,5'-Dimethyl-3,3'-diphenyl-4,4'-dibenzoylpyrromethen sämtlich in Dioxan) nach der Meth. von G. SCHEIBE u. bei λ > 470 mμ mit dem Spektralphotometer von KÖNIG-MARTENS ergab ein für diese Verbb. charakterist. zweibandiges Spektrum. Bei Einführung von Alkylgruppen in das Syst. wurde Rotverschiebung der Banden beobachtet, ebenso bei Carbäthoxygruppen. Bei den letzteren ist die Rotverschiebung so stark von der Stellung der Carbäthoxygruppe abhängig, daß isomere *Dicarbäthoxyppyrromethene* auf Grund der Unterschiede zu erkennen sind u. die Lage der Carbäthoxygruppen festgestellt werden kann. Oxygruppen bewirken Blauverschiebung. — Die Salze u. Komplexsalze der *Pyrromethene* besitzen ebenfalls Absorptionsspektren mit zwei Banden. Diese sind jedoch gegenüber denen der freien Basen schärfer ausgeprägt u. wesentlich erhöht. Die Art der Säure, die zur Salzbdg. verwendet wurde, übt nur einen geringen Einfl. aus. Vergleichend stellen Vff. fest, daß die Hauptbande O der *Pyrromethen*-Spektren bei Substitution in ähnlichem Sinne verändert wird wie die der UV-Spektren der *Porphyryne* bei derartiger Substitution. Aus diesem gleichartigen Verh. der Hauptbande schließen Vff., daß die Hauptbande der *Pyrromethene* u. die UV-Bande der entsprechenden *Porphyryne* in sehr naher Beziehung stehen. — Weiter wurden die Absorptionsspektren einiger *Bilirubinoide* gemessen u. zwar solcher, in denen der maßgebende Chromophor eins oder mehrere nicht in Konjugation zueinander stehende *Pyrromethensysteme* sind. So wurde die Ab-



sorptionskurve von *Urobilin IX, α* als ähnlich der der Pyrromethene, nur nach Rot verschoben, festgestellt. Die Absorptionsbanden des *Mesobilirubin IX, α-dimethylesters* sind gegenüber denen des *Urobilins* nach Blau verschoben, infolge des Einfl. der beiden OH-Gruppen, die sich hier an *Pyrrolenin*-Kernen befinden. Bei Salzbdg. (*Urobilin IX, α-hydrochlorid*) werden die gleichen spektralen Änderungen beobachtet wie bei der Salzbdg. der *Pyrromethene*. Daraus geht das Vorhandensein der *Pyrrromethenstruktur* in den Grundsystemen des *Urobilins (Bili-en-syst.)* u. des *Mesobilirubins (Bili-dien-syst.)* hervor. Damit ist auch die durch den Rk.-Mechanismus bei der Synth. der *Mesobilirubine* bzw. *Urobiline* vorgegebene Doppelbindungsanordnung (vgl. W. SIEDEL, C. 1937. II. 79) bestätigt. Da *Glaukobilin (Glaukobilin IX, α-dimethylester)* ein Grund-syst. aus den *Pyrrroleninkernen* u. einem *Pyrrrolkern (Bili-trien-syst.)* besitzt, weist es auch ein dem Typ nach vollkommen verändertes Absorptionsspekt. auf, dessen Maxima gegenüber denen der Absorptionsspektren der Körper mit anderen Grundsystemen beträchtlich nach Blau verschoben sind. Somit können aus den Absorptionsspektren der *Bilirubinoide* wesentliche Schlüsse auf die Bindungsverhältnisse gezogen werden. (Z. physik. Chem. Abt. A. 180. 25—43. Sept. 1937. München, Techn. Hochschule.) SIEDEL.

**Hans Fischer und Karl Herrle, Einwirkung von Licht auf Porphyrine. I. Mitt. Überführung von Atioporphyrin I in bilirubinoide Farbstoffe.** Bei *Atioporphyrin I* wurde in Pyridinlsg. nach Zugabe eines geringen Überschusses von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  bei Belichtung schon nach wenigen Min. Umschlag der Farbe von Rot über Blau nach Grün beobachtet u. das Auftreten einer Absorptionsbande bei 636 m $\mu$  neben dem ursprünglichen Komplexsalzspektrum. Anwesenheit von  $\text{O}_2$  erwies sich als notwendig. Mittels der Meth. der HCl-Fraktionierung u. der Adsorptionsanalyse konnte neben einem *Porphyrin* mit 5—6 O-Atomen (I) ein *Atioglaukobilin (II)* isoliert werden, weiter ein Körper, dessen Rkk. u. Zus. für die Konst. des *Ketons (III)* sprechen, u. eine Verb., bestehend aus zwei *Pyrrrolkernen*. Die letztere scheint eine Mischung von (IV) u. (V) darzustellen. — Der wahrscheinliche Rk.-Mechanismus wird eingehend diskutiert.

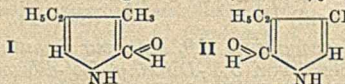


**Versuche.** Nach Abtrennung des Ausgangsmaterials mittels 7%ig. HCl wird aus der Rk.-Lsg. mit 12—15%ig. HCl das *Porphyrin (I)* ausgezogen. Es kryst. aus Ä. in sechsseitigen Tafeln, bei 320° Zers., Zus.  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_5(\text{a})\text{N}_4$ . Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 621,7; II. 581... 567,1; III. 540—530,8; IV. 510,9—491,9; E.-A. 439,4. — Die Aufarbeitung des mit der Restlsg. an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhaltenen Chromatogrammes ergab für die gelbe Schicht nach Extraktion mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  die Substanz IV, V in hellgelben Nadeln mit dem F. 180—190°, Zus.  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ . Kupplung mit Phenyl diazoniumchlorid zu einem violetten Farbstoff. — Aus der blauen Schicht wird mit Ä. *Atioglaukobilin (II)* isoliert; aus Ä.- $\text{CH}_3\text{OH}$  blaue Prismen, F. 238°, Zus.  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_4$ . — Aus der weinroten Schicht wird das *Keton (III)* isoliert; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  goldglänzende Prismen, F. 244°; Zus.  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{N}_4$ , Spektr. in Chlf.: I. 574,7—554,9; II. 530—514; E.-A. 414. Mit HCl Bdg. eines blauen *Hydrochlorids*, Spektr. in Chlf.: I. 646—627,5; II. 588,0—474; E.-A. 403. Nach Red. mit Na-Amalgam gibt die farblose Lsg. mit EHRLICH'S Reagens intensive Violettfärbung, bei Red. mit  $\text{Zn-CH}_3\text{COOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  entsteht gelber Farbstoff, der die GMELINSche Rk. vollständig gibt; mit Zn-Acetat: *Komplexsalz* ohne Fluoreszenz, Spektr. in A.: I. 659,5—638,5; II. 601,4—587,3; E.-A. 425. *Cu-Komplexsalz*, aus Ä. Oktaeder, aus Aceton blauschwarze Prismen, F. > 340°, Zus.  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cu}$ . Aus der hellroten untersten Schicht wurde mit Ä. ein *roter Farbstoff* extrahiert, der mit Zn-Acetat ein rotfluoreszierendes Komplexsalz mit den Banden I. 639,6—610,8; II. 583,2—567; E.-A. 434 gibt. — Die Darst. des *Atioporphyrin-Na-Komplexsalzes* wird beschrieben. Dieses Komplexsalz ist fast unlösl. in Bzl., leicht lösl. in Ä., Aceton u. Pyridin, mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder A. wird es zersetzt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 251. 85—96. 7/1. 1938. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

**Hans Fischer und Hans Höfelmann, Über Pyrroline, Opsopyrrolaldehyd und eine neue Synthese der Isonoxanthobilirubinsäure.** 17. Mitt. zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe.



(16. vgl. C. 1937. I. 3646.) Im Hinblick auf die Oxydationsergebnisse von *Chlorophyll-verb.* u. *Stercobilin*, die für das Vorhandensein von *Pyrrrolinkernen* sprechen, wurden *Krypto-* u. *Opsopyrroline* der Oxydation unterworfen. Es wurde jedoch keine Oxydationswrkg. beobachtet. Es gelang auch nicht, *Kryptopyrrolidin* mit *Kryptopyrraldehyd* zu einem *Pyrrromethen* umzusetzen; auch die Vers. zur Einführung der Formylgruppe in die *Pyrrroline* waren erfolglos. Die Darst.-Meth. der *Pyrrroline* wurde verbessert; ebenso die Reinigungsmeth. Die Verb. selbst wurden durch *Pikrate* u. *Styphnate* charakterisiert. Auch das *Kryptopyrrolidin* (vgl. GRASSMANN u. v. ARNIM, C. 1935. II. 3238) wurde rein dargestellt. Neu gewonnen wurde das *2,3-Dimethylpyrrrolin*. Bei *Opsopyrrolin* wurde ein Br-Umsetzungsprod. gefaßt. — Weiter gelang es, durch Abänderung der früheren Vorschrift, mittels HCN-HCl aus *Opsopyrrol* einen *Opsopyrraldehyd* in kryst. Zustand zu gewinnen (bis 80% Ausbeute). Er erwies sich als eine Mischung von *3-Methyl-4-äthyl-2-formylpyrrrol* (I) u. *3-Methyl-4-äthyl-5-formylpyrrrol* (II). Somit wurden die Befunde sowohl von H. FISCHER u. SCHORMÜLLER (C. 1929. II. 3142) wie von



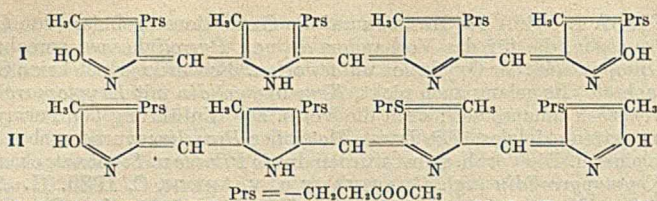
W. SIEDEL (C. 1935. II. 528) bestätigt, aus denen hervorging, daß bei *Opsopyrrol*  $\alpha$ - u.  $\alpha'$ -Stellung für die Formylsubstitution zugänglich sein mußten. Durch Extraktion des Gemisches mit PAe. konnte das *Pyrrrol* (I) abgetrennt werden. Durch Bromierung wurde daraus das *5-Brom-3-methyl-4-äthyl-2-formylpyrrrol* (III) erhalten, das mit *Opsopyrraldehyd* bzw. mit ihrem *Methylester* mittels HBr kondensiert das *5-Brom-3,3'-dimethyl-4-äthyl-4'-propionsäurepyrrromethenhydrobromid* bzw. dessen *Methylester* liefert, welche ihrerseits nach bekannter Vorschrift (C. 1935. II. 528) zu *Isonoxanthobilirubinsäure* umgesetzt werden konnten. Auch mit *Hämopyrrrol* ließ sich *Pyrrrol* (III) kondensieren (IV).

Versuche. *Kryptopyrrrolin*, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N, Kp.<sub>11</sub> 59°; *Pikrat*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus A. gelbe Rhomboeder, F. 166°; *Pikronolat*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus A. gelbe Prismen, F. 203°; *Styphnat*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 131° — *Kryptopyrrolidin*. *Pikrat*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus A. Nadeln, F. 135°; *Pikronolat*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 213°; *Styphnat*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 152° — *Opsopyrrrolin*, Kp.<sub>11</sub> 54°, farblose Fl.; *Pikrat*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus A. Rhomboeder, F. 158°; *Bromverb.* C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NBr<sub>2</sub>, aus Bzl. umkryst., F. 163°. — *2,3-Dimethylpyrrrolin*, Kp.<sub>11</sub> 42°; *Pikrat*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus A. gelbe Prismen, F. 160°. „*Opsopyrraldehyd*“ (I, II). Darst.: 5 g *Opsopyrrrol* werden in 5 cm CHCl<sub>3</sub> in 50 cm Ä. gegeben, der mit HCl gesätt. ist. Nach Zugabe von 5 cm HCN wird 12 Stdn. stehen gelassen. Ausgefallenes Prod. abgesaugt, mit Ä. gewaschen u. mit 100 cc W. + 100 cc 10%ig. Na-Acetatlg. 1 Stde. auf dem W.-Bad erhitzt. Nd. nach Abkühlen trocknen u. im Vakuum dest., Kp.<sub>11</sub> 140–150°, Destillat F. 50 bis 55°. — *3-Methyl-4-äthyl-2-formylpyrrrol* (I), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON, wurde aus dem *Rohaldehyd* durch 3-malige Extraktion mit der 10-fachen Menge PAe. isoliert, im Vakuum sublimiert, farblose Prismen, F. 84°. Es gibt red. *Hämopyrrrol*, während der *Rohaldehyd* red. eine Mischung von *Hämo-* u. *Kryptopyrrrol* liefert; *Aldazin*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 195°. — *5-Brom-3-methyl-4-äthyl-2-formylpyrrrol* (III), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ONBr, aus A.-W. farblose Nadeln, F. 136°. — *5-Brom-3,3'-dimethyl-4-äthyl-4'-propionsäurepyrrromethenhydrobromid*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Eisessig rotes Pulver; *Methylester*, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Eisessig goldgelbes Pulver, F. 198°. — *5-Brom-3,4,5'-trimethyl-4,3'-diäthylpyrrromethenhydrobromid* (IV), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Eisessig rote Krystalle, F. 229°, freie Base, F. 125°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 251. 187–97. 10/2. 1938. München, Techn. Hochsch.)

SIEDEL

Hans Fischer und Herbert Libowitzky, Überführung von *Koprohäm*in I in *Koproglaukobilin*. 18. Mitt. zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe. (17. vgl. vorst. Ref.) Durch Einleiten von O<sub>2</sub> in eine 55° warme Lsg. von 450 mg *Koprohäm*inester I u. 100 mg *Ascorbinsäure* in 50 cm Pyridin während 3 Min. wurde das entsprechende *Verдохämochromogen* erhalten. Nach Überführung desselben in CHCl<sub>3</sub> u. nachfolgender Umsetzung mit CH<sub>3</sub>OH-HCl wurde das *Fe-Komplexsalz* des *Koproglaukobilintetramethylesters* gebildet, das bei Behandlung mit NaOH in *Koproglaukobilintetramethylester* I,  $\alpha = 1',8'$ -Dioxy-1,3,5,7-tetramethylbilin-2,4,6,8-tetrapropionsäuremethylester (I) übergeht; C<sub>39</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, aus CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH blaue Nadeln, F. 214°. Zum Beweis der Gallenfarbstoffnatur von I wurde der isomere *Koproglaukobilintetramethylester-IV*,  $\gamma$  (II) durch Dehydrierung des *Koprobilirubins-IV*,  $\gamma$  mit Br u. nachfolgender Veresterung dargestellt. Zus. dieses *1',8'-Dioxy-1,3,6,8-tetramethylbilin-2,4,5,7-tetrapropionsäuremethylesters*: C<sub>39</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>; aus Chlf.-PAe. hellblaue Nadeln, F. 186°. I u. II sind in ihren Absorptionsspektren





außerordentlich ähnlich; in  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Zn}$ -Acetat geben beide Ester nach Zusatz von Jod intensive Rotfluoreszenz; red. mit Na-Amalgam geben sie *Leukoverbb.* mit positiver EHRlich'scher Rk. mit dem Absorptionsspektr. im Falle I: I. 575—544 . . . 520; II. 500—482  $\mu$ . F. von I u. II in Mischung: 180°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 251. 198—203. 10/2. 1938. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

**Hans Fischer und Herbert Reinecke**, *Über Hexapyrrene*. (19. Mitt. zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe.) (18. vgl. vorst. Ref.) Ausgehend von 3,3'-Dimethyl-5,5'-dibrommethyl-4,4'-dipropionsäurepyromethenhydrobromid (I) wurde durch Kondensation mit Neoxanthobilirubinsäure durch Kochen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  ein 1',12'-Dioxy-1,3,6,7,10,12-hexamethyl-2,11-diäthyl-4,5,8,9-tetrapropionsäure- $\beta$ , $\delta$ -tetrahydrohexapyrrenhydrobromid (II) gewonnen. Zus. des Tetramethylesters:  $\text{C}_{55}\text{H}_{69}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{Br}$ , schwarze glänzende Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 250°. Mittels  $\text{NH}_3$  ist die freie Base,  $\text{C}_{55}\text{H}_{68}\text{O}_{10}\text{N}_6$ , dargestellt worden. Resorcin-schmelze lieferte Neoxanthobilirubinsäureester; Kupplung mit Phenyl diazoniumchlorid führt zum Azofarbstoff der Neoxanthobilirubinsäure. Dehydrierung mit Luft in saurem Medium führt zu einem Farbstoffgemisch, aus dem Glaukobilindimethylester XIII,  $\alpha$  (F. 238°) isoliert werden konnte. Bei Einw. von Cu-Acetat in  $\text{CHCl}_3$  u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  auf die freie Base wird ein Cu-Salz von der Zus.  $\text{C}_{55}\text{H}_{65}\text{O}_{11}\text{N}_6\text{Cu}_2$  in Nadeln vom F. 296° erhalten. Nach Entkupferung der Verb. mittels  $\text{HCl}$  in  $\text{CHf.}$  kann das Rk.-Prod. aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Prismen vom F. 236° erhalten werden. Mol.-Gew.-Best. u. Analyse ( $\text{C}_{55}\text{H}_{66}\text{O}_{11}\text{N}_6$ ) zeigen, daß das 6-kernige Mol. erhalten geblieben, aber Dehydrierung eingetreten ist. Außerdem ist das Prod. um 1 O-Atom reicher als I. Es ist ident. mit dem aus der freien Base direkt durch Luftoxydation im neutralen Medium erhaltenen violetten Farbstoff. — Bei Umsetzung der freien Base mit  $\text{H}_2\text{NOH}\cdot\text{HCl}$  in Eisessig wurde ein violetter Farbstoff erhalten, der aus Pyridin- $\text{CH}_3\text{OH}$  in Nadeln von der Zus.  $\text{C}_{55}\text{H}_{66}\text{O}_{12}\text{N}_6$  kryst.; das HBr-saure Salz besitzt in  $\text{CHCl}_3$  das Spektr.: I. 691—669; II. 577—551  $\mu$ , die freie Base: I. 627—603; II. 542—533  $\mu$ . Katalyt. Red. u. nachfolgende Lufteinw. führt zu Porphyrin vom Atiotyp. — Weiter ist Neoxanthobilirubinsäure mit 3,3'-Dimethyl-4-äthyl-4'-propionsäure-5,5'-dibrommethylpyromethenhydrobromid zu einem 1',12'-Dioxy-1,3,6,7,10,12-hexamethyl-2,5,11-triäthyl-4,8,9-tripropionsäuremethyl- $\beta$ , $\delta$ -tetrahydrohexapyrrenhydrobromid,  $\text{C}_{55}\text{H}_{65}\text{O}_8\text{N}_6\text{Br}$ , F. 249°, kondensiert worden; freie Base,  $\text{C}_{53}\text{H}_{66}\text{O}_8\text{N}_6$ , F. 225—230° (unscharf). — Durch Kondensation von II mit 5-Oxy-3',4'-dimethyl-3,4'-diäthylpyromethen wurde 1',12'-Dioxy-1,3,6,7,10,12-hexamethyl-2,4,9,11-tetraäthyl-5,8-dipropionsäuremethyl- $\beta$ , $\delta$ -tetrahydrohexapyrrenhydrobromid,  $\text{C}_{51}\text{H}_{65}\text{O}_9\text{N}_6\text{Br}$ , F. 260°, erhalten; freie Base,  $\text{C}_{51}\text{H}_{64}\text{O}_9\text{N}_6$ ,  $\frac{1}{2} \text{CHCl}_3$ . — Kondensation von 5-Oxy-3,3'-dimethyl-4,4'-dipropionsäurepyromethen (= Koproneoxanthobilirubinsäure) (III) mit I führte zu 1',12'-Dioxy-2,3,6,7,10,11-hexamethyl-1,4,5,8,9,12-hexapropionsäuremethyl- $\beta$ , $\delta$ -tetrahydrohexapyrrenhydrobromid, dessen freie Base die Zus.  $\text{C}_{59}\text{H}_{72}\text{O}_{14}\text{N}_6$  besitzt. — Koproneoxanthobilirubinsäure (III),  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ , wurde aus dem 5-Brom-3,3'-dimethyl-4,4'-dipropionsäurepyromethenhydrobromid mittels  $\text{NaOCH}_3$  bei 150° dargestellt; aus Eisessig Nadelchen, F. 282°; Methyl-ester (IV),  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbe Rhomben, F. 198°; Azofarbstoff mit Benzoldiazoniumchlorid,  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl}$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadeln, F. 185°. — 5-Oxy-4,4'-dimethyl-5-formyl-3,3'-dipropionsäuremethyl-ester-pyromethen aus IV mittels  $\text{HCN}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkryst., F. 201°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 251. 204—17. 10/2. 1938. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

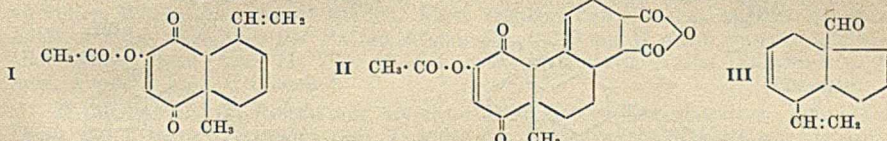
**Inga-Britta Eriksson-Quensel**, *Die Molekulargewichte von Phycoerythrin und Phycocyan.* I. Die Best. der Sedimentationskonstante des Phycoerythrins in dem



pH-Bereich 2—12 ergab, daß sie vom pH im Bereich 3—10 unabhängig ist. Der mittlere Wert in diesem Bereich ist 12,0. — Für das Mol.-Gew. vom *Phycocerythrin* ergab sich aus dem Sedimentationsgleichgewicht im Mittel 292 000, aus der Kombination von Sedimentations- u. Diffusionsmeth. der Wert 290 000. — Bei *Phycocyan* wurde für das undissoziierte Mol. als Sedimentationskonstante 11,4 u. für das dissoziierte Mol. 6,2 festgestellt. Aus dem Sedimentationsgleichgewicht wurde das Mol.-Gew. von 273 000 für das n. u. 146 000 für das dissoziierte *Phycocyan* berechnet. Kombination von Sedimentation u. Diffusion ergab die Werte 272 000 bzw. 131 000. Damit ist die frühere Annahme, daß bei Dissoziation das Mol. des *Phycocyan*s halbiert wird, bestätigt. (Biochemical J. 32. 585—89. März 1938. Uppsala, Univ.) SIEDEL.

T. R. Hogness, A. E. Sidwell jr. und F. P. Zscheile jr., Die Absorptionsspektren von den Sterinen verwandten Verbindungen. Es werden die Absorptionsspektren von Phenanthren, Phenanthrenchinon, Ergosterin, 7-Dehydrocholesterin, Östron, Androsteron, Androstendion-3,17, Cholestenon, „Cortical E“ (vgl. MASON, MYERS, KENDALL, C. 1936. II. 2739) u. o-, m-, p-Kresol gemessen. Das Vork. von Sexualhormonen im Urin genügt nicht, um diese spektroskop. zu bestimmen. Die weiblichen Sexualhormone haben ein dem p-Kresol (I) sehr ähnliches Absorptionsspekt., so daß auch in Konzentrat — obwohl eine gewisse Gesetzmäßigkeit zwischen Absorption u. Wirksamkeit besteht — die Meth. nicht anwendbar ist. I wurde aus Harnkonzentrat isoliert. (J. biol. Chemistry 120. 239—56. Aug. 1937. Chicago, Univ.) WALLENFELS.

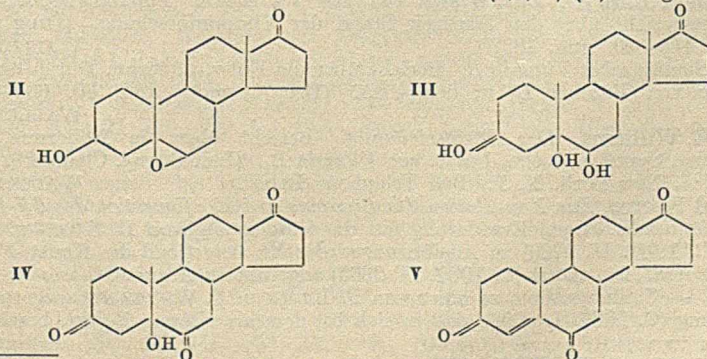
Lewis W. Butz, Diensynthese von Polycyclen mit oder ohne angulare Substituenten aus Hexatrien. 1,3,5-Hexatrien addiert sich an Diene unter Bldg. von Verb., die ein zweites Mol. eines Diens anlagern können; durch geeignete Variationen des Vf. sollte es möglich sein, natürlich vorkommende Verb. der Steringruppe synthet. zu erhalten. — Verb. C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (I), aus 1,3,5-Hexatrien u. 5-Acetoxy-p-toluchinon in A. bei 90—95°. Krystalle aus Bzl., F. 161—162° unter Umwandlung in ein gelbes Prod. vom F. 192 bis 195°. Verb. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (II), aus I u. Maleinsäureanhydrid in Bzl. bei 150—160°.



Krystalle aus Ä + Chlf., F. 225° (Zers.) im offenen Röhrchen. Aldehyd C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (III), aus 1,3,5-Hexatrien u. Cyclopenten-1-aldehyd in A. bei 90—95°, isoliert als (nicht rein erhaltenes) Semicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, F. 173—175°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 216—17. 11/1. 1938. Beltsville [Md.], National Agricultural Research Centre.) Og.

Eugeniusz Wertyporoch, Hormone. Allg. Übersicht. (Farmacja współczesna 6. 189—220. 1937. Warschau.) KAUTZ.

I. Ouchakov und A. I. Lutenberg, Dehydroandrosteronoxyl. Vff. bereiteten durch Oxydation des Dehydroandrosterons (I) mit Benzopersäure das Oxyd II (vgl. C. 1937. II. 3889), das in wss. Aceton mit wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Triol III übergeführt wurde. Die CrO<sub>3</sub>-Oxydation des III ergab Androstantrion-(3,6,17)-ol-(5) (IV), das in Chlf. durch Behandeln mit HCl in <sup>4,5</sup>-Androstantrion-(4,6,17) (V) übergeht.

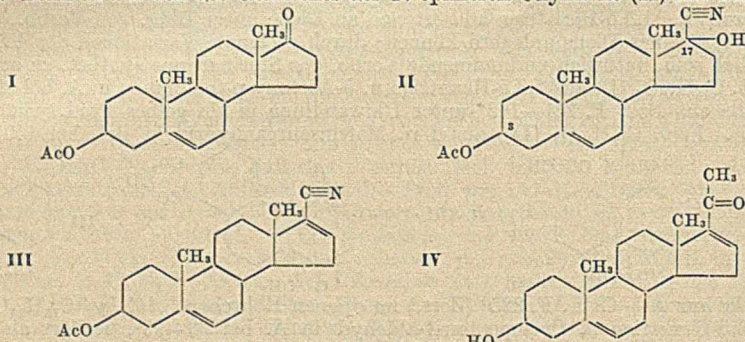


\*) Siehe auch S. 4675 ff., 4679; Wuchsstoffe siehe S. 4674.



Versuche. *Dehydroandrosteronoxyl* (II), C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>. 0,6 g I in 10 ccm Chlf. mit Überschuß an Benzopersäure in Chlf. 26 Stdn. bei Raumtemp. stehen lassen; Prismen aus Essigester, F. 227,5—228°, nach einigen Monaten ist der F. des II durch Hydrolyse auf 203° gefallen. — *Androstantriol-(3,5,6)-on-(17)* (III), C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. 0,23 g frisch bereitetes II in 17 ccm Aceton lösen u. mit 10 ccm W. u. 2—3 Tropfen 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 36 Stdn. bei Raumtemp. stehen lassen; aus A. lange Platten, F. 301—302° (Zers.). — *Androstantrion-(3,6,17)-ol-(5)* (IV). 80 mg III in 5,9 ccm Eisessig warm lösen, nach dem Erkalten zu 60 mg CrO<sub>3</sub> in 1,6 ccm Eisessig geben u. 17—18 Stdn. bei Raumtemp. stehen lassen, A. u. Eisessig bei 30° entfernen; aus Methanol umkryst., F. 244 bis 246° (Zers.). —  $\Delta^{4,5}$ -*Androsterion-(3,6,17)* (V). 70 mg IV in 7 ccm reinem u. trockenem Chlf. lösen u. trockenen HCl-Strom unter Eiskühlung 3 Stdn. lang durch die Lsg. leiten; Prismen aus A., F. 221—222°. (Alle FF. sind korr.) (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 1394—98. Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69) 1821—24. 1937. WOLZ.

**Adolf Butenandt und Josef Schmidt-Thomé**, *Ein Übergang von der Androsteron- in die Progesteronreihe*. Aus dem *Dehydroandrosteronacetat* (I) wurde durch Umsetzung mit KCN u. Eisessig in alkoh. Lsg. das *Cyanhydrin* (II) dargestellt. Es entstanden die beiden an C<sub>17</sub> epimeren Oxynitrile, die sich um 195 bzw. 203° unter Entw. von HCN zersetzen. Die Oxynitrile spalten leicht wieder Blausäure ab; Umsetzungen von II oder seinem 17-Acetat nach GRIGNARD führen zu den bekannten 17-Alkylandrosterendiolen. Beim Erwärmen des Gemisches der 17-epimeren Oxynitrile (II) mit Phosphor-



oxychlorid in Pyridin entsteht unter Dehydratisierung das 2-fach ungesätt. Nitril (III) vom F. 210° u. der Zus. C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N. Aus III entstand mit Methylmagnesiumjodid in absol. Ä. unter Ersatz der Cyangruppe durch eine Acetylgruppe u. gleichzeitiger Verseifung das  $\Delta^{5,16}$ -*Pregnadien-ol-3-on-20* (IV), das bei 178° (unkorr.) schm. u. eine UV-Absorption bei 234 m $\mu$  zeigt; Zus. C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Oxim, F. 215° unter Zersetzung. (Naturwiss. 26. 253. 22/4. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) WESTPH.

**Eugenius Wertyporoch**, *Vitamine*. Allg. Übersicht. (Farmacja wespółczesna 7. 3—14. 1938. Warschau.) KAUTZ.

**Richard Bliss jr.**, *Das Wissen von den Vitaminen*. Populärwissenschaftlicher Übersichtsbericht über den heutigen Stand der Vitaminforschung. (Drug Cosmetic Ind. 41. 188—90. Aug. 1937.) WALLENFELS.

—, *Synthetisches Vitamin B<sub>1</sub>*. Bericht über die Entw. u. techn. Durchführung der Synthese von Vitamin B<sub>1</sub> in den USA. (Drug Cosmetic Ind. 40. 660—62. Mai 1937.) WALLENFELS.

**R. R. Williams**, *Das Beriberivitamin*. Bericht über die Isolierung, Konst.-Ermittlung, Synth. u. techn. Darst. von Vitamin B<sub>1</sub>. (Ind. Engng. Chem. 29. 980—87. Sept. 1937. New York, N. Y., Bell Telephone Labor.) WALLENFELS.

**Paul Karrer**, *Zur Konstitution des Lycopins und Konfiguration des 6,7-Dimethyl-9-d-arabitylisoalloxazins*. Erwiderung auf die Entgegnung von R. KUHN u. GRUNDMANN (C. 1937. II. 3760) zu Ausführungen des Vf. betreffend die Konst.-Forschung über *Lycopin*. Die zuerst (C. 1937. II. 2365) angeführten Argumente werden aufrecht erhalten. — Stellungnahme zu einer von R. KUHN u. F. WEYGAND ausgesprochenen Vermutung (C. 1937. I. 4792), daß es sich bei dem als vitamin-B<sub>2</sub>-akt. beschriebenen

\*) Siehe auch S. 4679 ff., 4730.



(EULER, KARRER, MALMBERG, C. 1936. I. 1630) 6,7-Dimethyl-9-d-arabitylisoalloxazin (I) um ein nach AMADORI zu 6,7-Dimethyl-9-d-ribitylisoalloxazin umgelagertes Prod. handle, da die Vitaminwirksamkeit für I nicht bestätigt werden konnte. Die Identität von I wird erneut festgestellt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. 2565—66. 1/12. 1937. Zürich, Univ.)

WALLENFELS.

**Richard Kuhn** und **Gerhard Wendt**, *Über das antidermatitische Vitamin der Hefe*. GYÖRGY (C. 1935. I. 3303. 3305) beschrieb einen Faktor, dessen Mangel bei der Ratte zu einer pellagraähnlichen Dermatitis führt. Es handelt sich dabei um eine niedrig mol., leicht dialysierbare hitze- u. alkalibeständige Verb., das *Vitamin B<sub>6</sub>*. — In der Hefe kommt B<sub>6</sub> in hochmol., nicht dialysierbarer, hitze- u. alkaliempfindlicher Form vor. Bei der Dialyse von LEBEDEW-Saft vermag die Hauptmenge des Wirkstoffes die Membran nicht zu durchdringen, was sich aus dem physiol. Test an der Ratte ergab (Angaben über deren Nahrung im Original). Für die hochmol. Verb. wird der Name *Adermin-Protein* vorgeschlagen. Aus diesem läßt sich ohne Verlust der Vitaminwirksamkeit die prothet. Gruppe durch Erhitzen in Freiheit setzen. Diese ließ sich in das in CHCl<sub>3</sub> lösl. kryst. *Acetyladermin* (I) überführen. Kp.<sub>10-4</sub> 85—90°. Durch Einw. von Salzsäure auf I erhielten Vf. *Aderminchlorhydrat* (II), das aus verd. HCl mit Aceton in schneeweißen, oft zu Drusen vereinigten Prismen herauskommt. Beim Eindunsten des salzsauren Acetons erhält man II in gefiederten Rosetten, F. 204—205° unter Braunfärbung. — 10 γ des kryst. II pro Tag u. Ratte sind zur Heilung der Dermatitis erforderlich; einen dauernden Gewichtsanstieg erreicht man aber nur, wenn das als „*Filtratfaktor*“ bezeichnete Vitamin der Kost zugesetzt wird. Dieses Vitamin kommt auch in der Hefe als hochmol., nicht dialysierbare Verb. vor. — Es wird — entgegen den Anschauungen von KARRER u. Mitarbeitern — festgestellt, daß bei der angewendeten Grundkost *Lactoflavin-5-phosphorsäure* nicht die geringste Wrkg. auf die pellagra-ähnliche Dermatitis zeigt. — Nach EULER u. Mitarbeitern können Ratten, die neben den Vitaminen B<sub>1</sub> u. B<sub>2</sub> noch den „*Filtratfaktor*“ erhalten, mit 1 mg *Cozymase* je Tag zu vollem Wachstum gebracht werden. Verss. ergaben, daß 1,0—1,25 mg davon keinen Einfl. auf die Akrodyne der Ratten zeigen, also 0,010 mg II nicht ersetzen können. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 780—82. 6/4. 1938. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forsch.; Inst. f. Chemie.)

JERCHEL.

**H. Müller** und **T. Reichstein**, *Synthese der 6-Desoxy-l-ascorbinsäure*. Durch die Darst. der 6-Desoxy-l-ascorbinsäure (I) sollte der Einfl. der Seitenkette auf die antiskorbut. Wirksamkeit untersucht werden. Die Synth. von I gelang aus 2,3-Monoaceton-l-sorbomethyllose (II) (vgl. C. 1938. I. 4641) über folgende Zwischenprodukte: II durch vorsichtige Oxydation → 2,3-Monoaceton-l-sorbomethylsionsäure (III) durch alkoh. Salzsäure über die freie Osonsäure → I. Da I sich als stark wirksam erwies, muß für die Wirksamkeit eine OH-Gruppe in der Seitenkette ausreichend sein.

**Versuche.** III, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. II in wss. KOH wurde mit KMnO<sub>4</sub> unter Rühren bei 0° versetzt u. der entstandene Sirup mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Aus Aceton-Bzl. Nadeln. F. 160—160,5° (korr.). Nach dem Sublimieren bei 150°/0,002 mm F. 161° (korr.). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +13,5 ± 1° (W.; c = 2) etwa 15 Min. nach dem Lösen → [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +18,3 ± 1° nach 1 Stunde. — *Methylester*. Durch Einw. von äther. Diazomethanlg. auf III in Ä. bis zur bleibenden Gelbfärbung. Aus Ä.-Pentan Nadeln. F. 87—88°. Nach dem Sublimieren bei 80°/0,001 mm F. 88°. — I, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Durch Kochen von III mit 1,5%<sub>i</sub>ig., absol. alkoh. Salzsäure. Krystalle aus Essigester nach Zusatz von Impfkristallen. F. 167—168° (korr.). [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +36,7 ± 2° (0,01-n. wss. Salzsäure; c = 1). Reinigung von I über das Bleisalz (IV). Durch Zusatz von methylalkoh. Pb-Acetatlg. zu I in absol. Alkohol. IV wurde mit H<sub>2</sub>S zerlegt. Aus Essigester Körner. F. 167—168° (korr.). (Helv. chim. Acta 21. 273—77. 15/3. 1938. Zürich, Eidg. Techn. Hochsch.) RESCHKE.

**E. Fernholz**, *Die thermische Zersetzung von α-Tocopherol*. Beim Erhitzen von α-Tocopherol (I) beginnt bei 350° eine Zers., u. es wird ein kryst. Sublimat (II) u. ein öliges Destillat erhalten. Das leicht zu reinigende II hat F. 230° u. erweist sich als *Durohydrochinon*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Es wird zur Sicherstellung der Identität in das *Diacetat*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, F. 201°, u. in das *Chinon*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, F. 111° übergeführt. Es wird angenommen, daß I ein Monoäther von II ist. Nach einer Mitt. von O. H. Emerson ähnelt das UV-Spekt. von I dem des Hydrochinons sehr. Die Unlöslichkeit von I in Alkalien u. seine sonstigen Eigg. stehen mit der obigen Annahme in Einklang. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1154—55. 5/6. 1937. Rahway, N. J., MERCK & Co., INC., Unters.-Labor.)

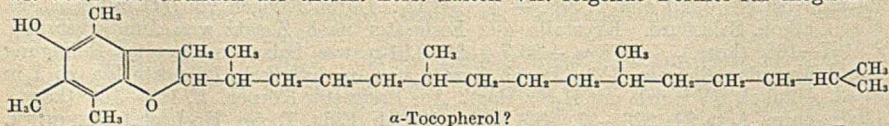
H. ERBE.



**P. Karrer, H. Salomon und H. Fritzsche, Bestandteile von Pflanzenkeimlingen.** II. *Neotocopherol*, ein Bestandteil des Weizenkeimlingsöls, sowie andere Bestandteile des Öls. (I. vgl. C. 1937. II. 80.) Es werden die Eigg. einiger Bestandteile des Weizenkeimlingsöls beschrieben.  $\alpha$ -Tritisterin (I), C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O (vgl. dazu Mitt. I, C. 1937. I. 80), das auch im Öl von Reiskeimlingen vorkommt, ist ein sek. Alkohol; Oxidation mit CrO<sub>3</sub> oder Al-Isobutylat liefert ein Keton, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O, F. 103°, farblose, flache Nadeln; — Ozim, F. 184°. Dihydro- $\alpha$ -tritisterin, C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O, aus I mit PtO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>, F. 131°. In Chlf. nimmt I 1 Mol Br auf; das Bromtritisterin zeigt mit Tetranitromethan Gelbfärbung. Triticol (II), C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>OH oder C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>OH, wird ein weiterer Bestandteil genannt, es ist ein aliph. ungesätt. Alkohol; — Allophanat, C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> oder C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 74°. II besitzt keine Vitamin E-Wrkg., vielleicht ist es ident. mit einer Substanz aus Reiskeimlingsöl von TODD, BERGEL, WALDMANN u. WOKK, C. 1937. II. 2703. *Neotocopherol* (III), C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> oder C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>, in großer Menge im Unverseifbaren vorhanden, ist verwandt dem  $\beta$ -Tocopherol u.  $\gamma$ -Tocopherol von EVANS u. EMERSON, C. 1936. II. 999; OLCOTT u. EMERSON, C. 1937. II. 3686, doch zeigt sein Allophanat einen höheren F.; — Allophanat (IV), C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> oder C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 143—144°,  $[\alpha]_{537}^{18} = +67^\circ$  (Chlf.). III red. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. beim Kochen, besitzt 1 akt. H-Atom. III u. IV nehmen bei Atmosphärendruck mit PtO<sub>2</sub> kein H auf, aus den Absorptionsspektren (s. Original) u. Gelbfärbung mit Tetranitromethan ist aber auf FF zu schließen. Einige Eigg. von III haben Ähnlichkeit mit Vitamin E-Konzentraten von DRUMMOND u. Mitarbeiter, C. 1935. I. 3564. *Durohydrochinon* (vgl. FERNHOLZ, vorst. Ref.) besitzt ein von III verschied. Spektrum. (Helv. chim. Acta 20. 1422—26. 1/12. 1937. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

SOREMBA.

**P. Karrer, H. Salomon und H. Fritzsche, Zur Kenntnis des Vitamins E.** Vff. beschrieben *Neotocopherol* (I) aus Weizenkeimlingsöl (vgl. vorst. Ref.). Wahrscheinlich ident. Prodd. erhielten JOHN (C. 1938. I. 3927) — *Cumotocopherol* — u. EMERSON, EMERSON, ALI MOHAMMAD, EVANS —  $\beta$ -Tocopherol. Vff. isolieren auch Fraktionen von Tocopherolallophanat, die bei 137—138° u. bei 135—136° schm., glauben daher, daß Weizenkeimlingsöl außer I u.  $\alpha$ -Tocopherol (II) mindestens noch eine dritte Verb. enthält, deren Allophanat ähnlich dem von I lösl. ist. *Cumotocopherol* u.  $\beta$ -Tocopherol stimmen in ihrer Vitamin E-Wrkg. mit I darin überein, daß ihre wirksame Dosis im Rattenvers. größer sein muß, als die bei Verwendung von II. — *Durohydrochinonmonophytolätherallophanat* (III) (F. 176°, Absorptionsmaximum bei 269 m $\mu$ ) u. sein Verseifungsprod. (Maximum der Absorption bei 255 m $\mu$ ) sind gegen II (Maximum bei 295 m $\mu$ ) spektral verschied.; I u. II reduzieren im Gegensatz zu vorgenannten Verb. neutrale AgNO<sub>3</sub>-Lösung. Ganz analog verhält sich *Durohydrochinonmonodihydrophytolätherallophanat* (IV) (F. 178—180°, Absorption: Maximum bei 267 m $\mu$ , Minimum bei 248 m $\mu$  in A.). — Bei der erschöpfenden Oxidation mit AgNO<sub>3</sub> von II ergeben sich eine oder mehrere Substanzen mit II gleicher oder nahezu gleicher C-Atomzahl. Dosen davon bis zu 20 mg besitzen keine Vitamin E-Wirkung. *Durohydrochinon*teil u. KW-stoffrest in II sind durch O- u. d durch C-Bindung zusammengehalten. Das ergibt sich aus dem Verh. von II gegenüber HJ u. HJ-Eisessig. Mit letzterem Gemisch entsteht nach Verseifung des Allophanatrestes neben kleinen Mengen jodierten KW-stoffes ein KW-stoff mit dem Atomverhältnis C<sub>29</sub>H<sub>50</sub> (C:H ebenso wie bei II). Aus diesen, wie auch aus Gründen der therm. Zers. halten Vff. folgende Formel für möglich:



Mindestens 6 C-CH<sub>3</sub>-Gruppen ließen sich in I nachweisen. Die Bldg. von *Durochinon* bei der therm. Zers. der Tocopherole kann durch Abreißen der aliph. Kette erklärt werden. Die Entstehung wäre aus Dimethyl- bzw. Trimethylhydrochinon bzw. -chinon zu denken. Eine synthetisierte Modells substanz — 2-Methyl-5-oxycumaran (V) — ähnelt in der Red.-Wrkg. u. der Absorption den Tocopherolen. (Helv. chim. Acta 21. 309—13. 15/3. 1938. Zürich, Univ.)

JERCHEL.

**Walter John, Über die Identität von Cumotocopherol und  $\beta$ -Tocopherol.** 2. Mitt. über Antisterilitätsfaktoren (Vitamin E). (1. vgl. C. 1938. I. 3927.) Vf. gibt zunächst einen Überblick über einige Arbeiten der Vitamin E-Gruppe. Er beschließt ihn mit der Feststellung, daß auf Grund der bisherigen Arbeitsergebnisse Tocopherole keineswegs der Verb.-Klasse der Sterine angehören können. — Es gelang, die Einheitlichkeit u.



Reinheit des *Cumotocopherols* (I) zu beweisen, u. seine Formel durch Analysen zu sichern. Das wurde zuerst durch Reinigung des *Cumotocopherylallophanats* (II) mittels wiederholter Krystallisation u. durch den Vers. der chromatograph. Aufteilung erreicht. II ließ sich weiterhin in den p-Nitrobenzoesäureester überführen, der nach chromatograph. Reinigung u. Verseifung in das Allophanat II rückverwandelt wurde. — II erwies sich als ident. mit dem  $\beta$ -*Tocopherylallophanat* von EVANS. Das ergab sich aus dem Vgl. der FF., der Drehwerte, der K-Werte der UV-Absorption u. des biolog. Testes an der Ratte. Auch sind das  $\beta$ -*Tocopherylallophanat* von TODD, BERGEL u. WOK (C. 1938. I. 4470) u. wahrscheinlich das *Neotocopherylallophanat* von KARRER, SALOMON u. FRITZSCHE (vgl. vorvorsteh. Ref.) ident. mit I. — Im Folgenden geht Vf. auf die Ansicht von KARRER u. Mitarbeiter über die Verschiedenheit des UV-Absorptionsspektr. des *Durohydrochinons* von demjenigen der Tocopherole ein. Bei seinen Arbeiten ergab sich dagegen weitgehende Ähnlichkeit der Spektren. Er erklärt diese Widersprüche durch die Eigenart des Durohydrochinon, leicht oxydiert zu werden, u. die Verwendung der entstehenden Gemische zur Absorptionsmessung von KARRER u. Mitarbeitern. — Die Ansicht, daß I das nächst niedere Homologe von  $\alpha$ -*Tocopherol* darstellt, ließ sich weiter belegen. Der Unterschied zwischen beiden Verb. zeigte sich bei der Chromsäureoxydation nach KUHN-L'ORSA. Die beobachtete Wertedifferenz entspricht ziemlich gut der angenommenen Differenz einer Methylgruppe in phenol. Syst. der Tocopherole, was mit den früheren Befunden auf Grund der opt. Eigg. übereinstimmt.

Versuche. *Cumotocopherylallophanat* (II),  $C_{30}H_{56}N_2O_4$ , F. 144° erstes Sintern; 145,5° Zusammenfließen; 146,5° Klarpunkt.  $[\alpha]_D^{18} = 6,7^\circ$  in  $CHCl_3$ . — *Cumotocopheryl-p-nitrobenzoat*,  $C_{23}H_{31}NO_5$ . Darst. aus I durch Verseifung u. folgende Umsetzung mit p-Nitrobenzoylchlorid in absol. Pyridin. Nach chromatograph. Reinigung, aus Aceton + absol. A. citronengelbes, sandiges Krystallpulver. F. 38–40°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 252. 201–07. 6/4. 1938. Göttingen, Univ.) JERHEL.

W. John, E. Dietzel und Ph. Günther, *Über die Jodwasserstoffspaltung der Tocopherole*. 3. Mitt. über Antisterilitätsfaktoren (Vitamin E). (2. vgl. vorst. Ref.) FERNHOLZ (vgl. viertvorsteh. Ref.) fand bisher die einzige Rk., die zu kryst. Abbauprodukt der Antisterilitätsfaktoren führte. Jedoch sind diese Bedingungen der therm. Spaltung so energ., daß Schlüsse über das Vorhandensein des *Durohydrochinons* (I) im ursprünglichen  $\alpha$ -*Tocopherol* (II) u. von *Pseudocumolhydrochinon* (III) im *Cumotocopherol* (IV) nur vorsichtig gezogen werden dürfen. Aus dem UV-Absorptionsspektr. von II u. IV, u. auch aus dem Verh. dieser Verb. u. ihrer Ester gegen Oxydationsmittel darf auf ein I u. III eng verwandtes phenol. Syst. im Mol. der genannten Naturstoffe geschlossen werden. Zur Feststellung des zweiten O-Atoms der Tocopherole, welches wohl ätherartig verknüpft vorliegt, wurden folgende Unters. ausgeführt: 1. Synth. der Monoäther von I u. III mit beliebigen Alkylteilen u. Vgl. mit den Tocopherolen. 2. Mit den gebräuchlichen Ätherspaltungsmethoden wurde die Spaltung der Tocopherole versucht. Die Synth. der Monoäther von I gelingt leicht in alkal.-alkohol. Lsg. in indifferenten Atmosphäre. Daneben bilden sich die betreffenden Diäther. Ebenso entstehen die Monoäther von III. Bei genauem Vgl. dieser Modelläther mit den Tocopherolen ergibt sich ein deutlicher Unterschied; nur bei der therm. Spaltung verhalten sich synth. u. natürliche Prodd. ähnlich. — Die Monoäther von I lassen sich glatt durch Kochen mit HBr-Eisessig spalten, bei II u. IV tritt unter diesen Bedingungen nur geringe Spaltung auf. Daher wurde konz. HJ in einem Gemisch von Eisessig u. Essigsäureanhydrid angewandt. So erhielt man aus II ein kryst., dem *Isopseudocumol* (V) (1-Oxy-2,3,5-trimethylbenzol) ident. Prod. in 15–20%ig. Ausbeute. Aus IV wurde eine mit dem synth. p-Xylenol (VI) (1-Oxy-2,5-dimethylbenzol) in allen Eigg. übereinstimmende Verb. erhalten. Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch mit denen von FERNHOLZ. 3 Möglichkeiten zur Deutung gibt es: 1. Bei der therm. Spaltung tritt aus dem Alkylteil der Tocopherole eine Methylgruppe in den Phenolteil über im Gegensatz zur n. verlaufenen HJ-Spaltung. 2. Bei der HJ-Spaltung wird eine Methylgruppe abgespalten, während die therm. Spaltung nach bekannten Beispielen vor sich geht. 3. Therm. kann eine Seitenkette in eine Methylgruppe übergeführt werden, mit HJ wird dieselbe vollständig abgespalten werden. — Für die erste Deutung ließen sich keine Anhaltspunkte finden. Der 2. Fall läßt sich durch HJ-Behandlung der synthet. Modelläther überprüfen. Es ließ sich die Abspaltung einer Hydroxylgruppe, jedoch keiner Methylgruppe feststellen. Die 3. Möglichkeit konnte nur mangelhaft durch Experimente belegt werden. Ein abschließendes Urteil über die Art der phenol. Bindung kann nicht gewonnen werden; die Formulierung als einfache Äther ist sehr wahrscheinlich unzu-

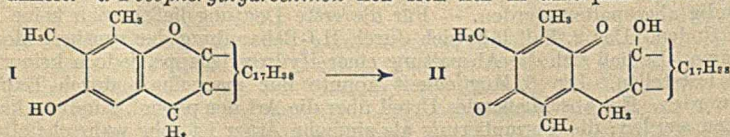


treffend, vielleicht liegt ein kompliziertes substituiertes phenol. Syst. im Sinne der 3. Möglichkeit vor. Weiterhin werden die UV-Spektren der Tocopherole mit denen der Modelläther eingehend verglichen. Dadurch wird bewiesen, daß neben qualitativer weitgehender Ähnlichkeit quantitativ jedoch ein erheblicher Unterschied besteht. Diese Ergebnisse führen zu der Frage, wie die genannten Modellsbstanz abgeändert werden müssen. Zuerst wird die Einführung einer längeren Seitenkette diskutiert. Als weitere wahrscheinlichere Möglichkeit wird die des Anschlusses eines weiteren Ringsyst. — vielleicht ähnlich dem Chroman oder Cumarin — erwogen. — Die Anwesenheit eines sek. oder tert. Alkylteiles bewirkt, wie sich an synthet. Monoisopropyläther von I feststellen ließ, nur unwesentliche Änderung des Absorptionsspektrums. — Wesentliche Unterschiede zwischen den Modelläthern u. den Tocopherolen zeigen sich im Verh. gegen Chromsäure.

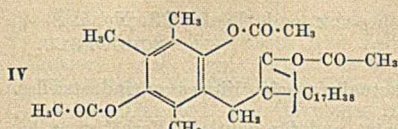
Versuche. *Durohydrochinonmonocetyläther* (VII), C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>. F. 99,5°. Kryst. aus Aceton oder Alkohol. Darst. aus I mit Cetyl bromid. Trennung von dem sich auch bildenden Diäther durch die Löslichkeit in Aceton. Reinigung durch Chromatographie. — *Durohydrochinondicetyläther* (VIII), C<sub>42</sub>H<sub>78</sub>O<sub>2</sub>. F. 90,5°. — *Allophanat* von VII, C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. F. 208°. In der Kälte in allen Lösungsmitteln außer CHCl<sub>3</sub> sehr schwerlöslich. — *Durohydrochinonbenzyläther* (IX), C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. F. 133°. — *Durohydrochinon dibenzyläther* (X). F. 143°. — *Durohydrochinonmonododecyläther* (XI), C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>. F. 98°. — *Durohydrochinondidodecyläther* (XII), C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>O<sub>2</sub>. F. 83°. — *Durohydrochinonmonoisopropyläther* (XIII), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Aus verd. A. in feinen Nadeln. F. 90—91°. Sublimation im Hochvakuum bei 60—70°. — *Pseudocumolhydrochinonmonocetyläther* (XIV), C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>. F. 89°. — *Pseudocumolhydrochinondicetyläther* (XV), C<sub>41</sub>H<sub>76</sub>O<sub>2</sub>. F. 60,5°. — *Allophanat* von XIV, C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. F. 180°. — HBr-Spaltung von XI: In Eisessig mit HBr am Rückfluß kochen. Nach chromatograph. Reinigung wurde *Durochinon* (F. 110°) erhalten; daneben Öl, welches nach Umesterung u. Verseifung einen A. von F. 22° ergab. Bei dessen Oxydation mit CrO<sub>3</sub> wurde *Laurinsäure* erhalten. — HJ-Spaltung von II: In Eisessig u. Essigsäureanhydrid mit HJ im Einschlußrohr erhitzen. Man erhält ein farbloses Öl, das nach Sublimation u. Umkrystallisieren aus verd. A. lange Nadeln mit phenol. Geruch ergibt. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O. F. 93°. Misch-F. mit V: 95°. Bromid analog dem synthet. mit F. 152°. — HJ-Spaltung von IV: Man bekommt kryst. Substanz mit F. 71° nach zweimaliger Sublimation. Mit synthet. VI (F. 74°) keine Depression. Dinitrobenzoesäureester des Spaltungsprod. von IV, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. F. 131°. Mit dem Dinitrobenzoat des VI (F. 134°) keine Depression. Neben diesem erhält man noch ein Spaltungsprod., dessen Dinitrobenzoat bei 142° schmilzt. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. — HJ-Spaltung der Modelläther: Aus VII ergibt sich *Durenol*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. F. 115—116°. Das bei der Rk. erhaltene Cetyljodid läßt sich leicht in Cetylalkohol oder Palmitinsäure überführen. Aus XIV läßt sich Cetyljodid u. *Isopseudocumol* (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O, F. 93°) erhalten. Letzteres entsteht auch bei der Spaltung von III. — Therm. Spaltung der Modelläther: VII wurde im Metallbad unter N<sub>2</sub> auf 350—380° erhitzt. Krystallnadeln von F. 225° — ident. mit I — sublimieren nach 3—4 Stunden. Auf dieselbe Weise wurde aus XIV III mit F. 165° erhalten. — Chromsäureoxydation der Modelläther: Mit überschüssiger Chromsäure aus VII in Eisessig wurde *Durochinon* u. Palmitinsäure isoliert. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 252. 208—21. 6/4. 1938.)

JERCHER.

Walter John, *Notiz über die Konstitution des α-Tocopherols*. (Vorl. Mitt.) Durch Oxydation von α-Tocopherol (I) (vgl. dazu vorst. Ref.) unter sehr milden Bedingungen erhielt Vf. ein neues kryst. Abbauprodukt. Als Oxydationsmittel wurden Silbernitrat oder Eisenchlorid verwendet. In fast quantitativer Ausbeute entsteht ein gelbes Öl mit Chinoneigg. (II). Bei dessen chromatograph. Reinigung ergab sich eine einheitlich gelbe Zone, die in allen Teilen die Zus. C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> besitzt. Maximum der Absorption bei 265 mμ. Im Spektr. u. auch chem. ähnelt II dem *Durochinon* (III). Mit Red.-Mitteln läßt sich α-Tocopherylichinon (II!) wie III reduzieren u. zeigt in alkal. Lsg. dieselben Verfärbungen. Auch verschwindet dabei die hohe Absorptionsbande, u. es tritt eine neue Bande bei 290 mμ auf, die in ihrem Verlauf derjenigen von *Durohydrochinon* ähnelt. α-Tocopherylichinon ließ sich nur in amorpher Form erhalten.







Durch reduzierende Acetylierung von II ergaben sich in Ausbeute von 50–60% feine, weiche, weiße Krystallnadeln, von  $\alpha$ -Tocopherylhydrochinontriacetat, C<sub>35</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub> (IV), F. 75°. Zwei Hydroxylgruppen müssen dem Hydrochinonsyst. angehören; die Absorptionsspektren von IV u. von Durohydrochinon decken sich fast vollständig. — Analog zu der Lsg. der Ätherbrücke bei der Bldg. von II verlaufen die Zerlegungen von Durohydrochinonmonocetyläther in Durochinon u. Cetylalkohol u. von Pseudocumolhydrochinonmonocetyläther in Pseudocumochinon u. Cetylalkohol. — Die Oxydationsvers. zeigen, daß bei I keine Spaltung in zwei Moll. eintritt. Es ist wohl in I dem Durochinonsyst. ein weiterer Ring durch Ätherbrücke angegliedert, I ist also strukturell ein Chroman- oder Cumaranderivat. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **252**. 222–24. 6/4. 1938. Göttingen, Univ.)

JERCHEL.

**Je. D. Doinkowa**, *Der derzeitige Stand der Forschung über die Nucleoproteide*. Zusammenfassende Darst. über den chem. Aufbau der Nucleoproteide, sowie der Hefe- u. der Thymusnucleinsäuren u. über ihre Verbreitung im Tier- u. Pflanzenreich. (Advances mod. Biol. [russ.: Usspechi ssowremennoi Biologii] **7**. 264–75. 1937. Moskau.)

KUTSCHER.

**Karel Wenig** und **Otto Jirovec**, *Über die polarographische Reaktion der mit ultraviolettem Licht bestrahlten Eiweißstoffe*. In ammoniakal. Lsgg. von Co<sup>++</sup> u. Ni<sup>++</sup> erhält man bei Ggw. von Eiweißstoffen ein typ. Polarogramm, das neben der „Schwermetallstufe“ zwei charakterist. „Eiweißstufen“ bei etwa 1,2 V aufweist. Die Stufen sollen durch eine Herabsetzung der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Überspannung durch die Sulfhydryl- bzw. Disulfidgruppen des Proteins entstehen. UV-Bestrahlung führte bei menschlichem Serum u. Lsgg. von Hühnereiweiß zu starken Veränderungen in der Höhe der Eiweißstufen. Gegen Ende der Bestrahlung (Hanauer Quarzlampe, 2500 HK, Abstand 25–46 cm, Schichtdicke der Eiweißlg. etwa 1 cm, durch Kühlung Temp. 8–12°) nach 90 Min. ist eine große Menge denaturierten Eiweißes ausgefallen. (Biochem. Z. **295**. 405–13. 11/3. 1938. Prag, Karls-Univ., Inst. f. allg. Zoologie.)

HAVEMANN.

**A. G. van Veen** und **J. K. Baars**, *Über das Toxoflavin, ein Isomeres von 1-Methyl-xanthin*. Inhaltlich ident. mit der C. **1938**. I. 4057 referierten Arbeit; ausführlicher wiedergegeben werden die dort beschriebenen Versuche. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**. 248–64. 15/3. 1938. Batavia, Geneskundig Labor.)

SCHICKE.

**Henri Marcelet**, *Über einen Aldehydalkohol mit 18 Kohlenstoffen aus den Rückständen der Olivenölpressung*. Bei der Extraktion der Rückstände mit Ä. oder Trichloräthylen wurde ein weißes Pulver gewonnen; nach Waschen mit viel Ä. u. Krystallisation aus Ä. ergab sich ein amorphes Pulver: F. 246°, freie Fettsäure (als Ölsäure berechnet) 5,59%, VZ. 34, JZ. (HANUS) 40, AZ. 137. Folgende Deriv. wurden erhalten: Acetat, F. 195°; Benzoat, F. 170°, Quecksilberverb. (nach DENIGÈS), F. 211°; Bromid, F. 205°; Hydrazon, F. 241°; Oxim, F. 200°. Mol.-Gew. kryoskop. 320, ebullometr. 317. Auf Grund der Elementaranalyse liegt ein 3-wertiger Aldehydalkohol der Formel C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, vielleicht ein Kohlenhydrat-Zwischenprod. vor, für welches der Name *Aldoleol* vorgeschlagen wird. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **206**. 529–30. 14/2. 1938.) WITTKA.

**George N. Pulley**, *Die Löslichkeit von Naringin in Wasser*. Da es wünschenswert ist, aus Pampelmusentrümmern Naringin (C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub>·2H<sub>2</sub>O) darzustellen, wurde dessen Löslichkeit in W. untersucht. Fast unlösl. bei Temp. bis 40°, dann steiler Anstieg zwischen 45° u. 83° F. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 360. 15/9. 1936.)

STUMMEYER.

**M. Podolskaja**, *Umwandlungen des roten Gossypols in Öl und organischen Lösungsmitteln*. (Vgl. C. **1937**. I. 3567.) Bei Lösen des roten Gossypols in Öl oder organ. Mitteln findet Übergang in gelbes Gossypol statt; hierbei verschwinden im sichtbaren Teil des Spektrums die Absorptionsstreifen, u. die Farbe der Lsg. schlägt von Rot nach Gelb um. Die Umwandlung erfolgt bei Raumtemp. u. wird durch Wärme beschleunigt. Am raschesten ist die Umwandlung in Ä., am langsamsten in CHCl<sub>3</sub>. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt ab in der Reihe: Ä., techn. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Öl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp. 83–84°, Chloroform. In Öl-Lösungsmittelgemischen nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit ab in der Reihe: Öl + techn. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Öl + Bzn., Öl + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp. 83–84°, Öl + CHCl<sub>3</sub>. Die Umwandlung ist auf 2 Vorgänge zurückzuführen: Übergang des roten in gelbes Gossypol u. weitere Umwandlung der gelben



Modifikation. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 13. Nr. 5. 8—9. 1937.) SCHÖNFELD.

Emile F. Terroine, Créatine et créatinine. Coll. actualités scientifiques et industrielles. Nr. 600. Paris: Hermann et Cie. (44 S.) 12 fr.

Organische Synthesen [Organic Syntheses]. Übersetzt und für deutsche Verhältnisse bearbeitet von Richard Asmus. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn. (586 S.)

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E<sub>1</sub>. Allgemeine Biologie und Biochemie.

C. F. Krafft, *Leben ein Wirbelphänomen*. Vf. entwickelt eine Arbeitshypothese über das *Leben*, nach der in der lebenden Materie die Polypeptidketten spiralförmig gebaut u. polare Systeme vorhanden sind, die elektr. Felder erzeugen. Diese Lebenseinheiten sind der Sitz elektr. Wirbelströme, die einen konstanten Ionenstrom verursachen u. aufrechterhalten, u. so zu Wachstum u. Teilung befähigt. (Biodynamica Nr. 18. 6 Seiten. 1936. Washington.) MAHN.

W. W. Lepeschkin, *Die „Vitaide“*. Eine Theorie über die Grundsubstanzen der lebenden Materie. Vf. bespricht seinen Begriff der „Vitaide“ (Abkürzung für Vita-proteide), der Grundsubstanz der lebenden Materie. (Biodynamica Nr. 19. 6 Seiten. 1936. Wien, Univ., Physiol. Inst.) MAHN.

T. Thunberg, *Biologische Aktivierung, Übertragung und endgültige Oxydation des Wasserstoffes*. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. 39. 76—116. 1937. Lund.) PFLÜCKE.

S. Ja. Salkind, *Der heutige Stand des Problems der mitogenetischen Strahlung*. I. Übersicht. (Advances mod. Biol. [russ.: Usspechi ssowremennoi Biologii] 7. 50—66. 1937. Leningrad.) KLEVER.

Angelo Drigo und Arrigo Barbieri, *Über die Feststellung mitogenetischer Strahlung mit physikalischen Mitteln*. Sammelbericht über eigene u. fremde Vers. mittels des Photoelektrometers. (Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2] 8. II. 116—17. 31/7. 1937. Padua.) GRIMME.

B. J. Luyet und P. M. Gehenio, *Ultraviolettabsorption in lebenden und toten Zellen*. Ultraviolettphotograph. Aufnahmen (Wellenlängen 2749, 2573 u. 2313 Å) von Zwiebelepidermis ergaben eine Mosaikstruktur von absorbierenden (lebenden) u. durchscheinenden (toten) Zellen. Die Absorption der lebenden Zellen ist recht beträchtlich. Die UV-Aufnahme ist eine recht brauchbare u. direkte Meth. zur Ermittlung von Zelltod. (Biodynamica Nr. 11. 8 Seiten. 1936. St. Louis, Univ., Dep. Biol., u. Normandy, Miss., Biodyn. Labor.) MAHN.

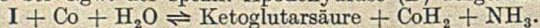
W. Wilbrandt, *Die Permeabilität der Zelle*. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. 40. 204—91. 1938. Bern.) PFLÜCKE.

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

Otto Meyerhof, *Über die Intermediärvorgänge der enzymatischen Kohlenhydrat-spaltung*. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. 39. 10—75. 1937. Heidelberg.) PFLÜCKE.

E. Adler, N. B. Das und H. v. Euler, *Versuche zur enzymatischen Synthese der Glutaminsäure*. Das System (1) Glutaminsäure + DCO  $\rightleftharpoons$  Iminoglutarsäure + D—CoH<sub>2</sub>, (2) Iminoglutarsäure + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  Ketoglutarsäure + NH<sub>3</sub> sollte auf Grund seiner Umkehrbarkeit die Möglichkeit einer enzymat. Synth. der l (+)-Glutaminsäure (I) mit Hilfe der Cozymase (Co)-spezif. Dehydrase (D) der Leber bieten. Dem spektrometr. festzustellenden Schwund von CoH<sub>2</sub> (Gleichung 1) geht tatsächlich die Bldg. von I einher: auf Grund der VAN SLYKE-Best. wird etwa 50% der berechneten Menge Amino-N gefunden. Im System: 20 mg Ketoglutarsäure, 20 mg NH<sub>4</sub>Cl, 8% A., 2 mg Co, Alkoholdehydrase aus Hefe, I-Dehydrase aus Leber sind nach 60 Min. 5 mg I gebildet. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B 12. Nr. 40. 5 Seiten. 1937.) ALBERS.

Erich Adler, *Enzymatischer Abbau und Aufbau der Glutaminsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Das die l (+)-Glutaminsäure (I) dehydrierende Enzym der Leber ist Cozymase (Co)-spezifisch. Der Mechanismus der enzymat. Rk., die ein Verhältnis von verzehrtem O<sub>2</sub> zu gebildetem NH<sub>3</sub> wie 1 : 0,9 aufweist, wird durch spektrograph. Unters. der Primärrk. zwischen I u. Co bei Ggw. der spezif. Apodehydrase (D) aufgeklärt:





Die Umkehrbarkeit der Rk. wird durch die Bldg. von I (Best. des Amino-N nach VAN SLYKE) nachgewiesen. Die Zellsysteme der reduktiven Desaminierung werden diskutiert. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B 12. Nr. 42. 7 Seiten. 1938.) ALBERS.

**E. Adler, H. Hellström und H. v. Euler, Zur Kenntnis der Reduktion von Cozymase.** Die Red. von Cozymase (I) wird unter verschied. Bedingungen mit Hilfe der Best. der Gärungsaktivität, sowie durch Unters. der spektroskop. Eig. der Lsgg. (spektrograph. UV-Aufnahmen u. lichtelektr. Messungen im Doppelmonochromator) verfolgt. Die Red. in bicarbonatalkal. Lsg. oder in Phosphatpuffer ( $pH = 7,6$ ) mit Hydrosulfit liefert *Dihydro-Cozymase* (II), die mit dem enzymat. Red.-Prod. ident. ist. Die auf dem einen oder dem anderen Wege hergestellte Verb. II vermag in Gw. von Alkoholapodehydrase  $CH_3CHO$  zu hydrieren. II wird durch Ansäuern auf kongosaure Rk. zu 80% inaktiviert, während 20% zu n. I reoxydiert werden. Die säurebehandelte Lsg. zeigt eine wenig ausgeprägte Bande mit dem Maximum bei 300  $m\mu$ ; das der Absorptionsbande von II liegt bei 340  $m\mu$ . Die spontane Reoxydation von II zu I bei längerem Stehen der Lsg. ist vom  $pH$  abhängig; das Optimum liegt bei  $pH = 6$ . Im  $pH$ -Bereich von 7—8 ist II am beständigsten; in stärker saurem Medium geht neben der Reoxydation zu I eine mit fallendem  $pH$  zunehmende irreversible Zerstörung einher. Bei 30-minütigem Erhitzen in 0,1-n. NaOH auf 100° ist II völlig beständig. Aus diesem Vers. wird geschlossen, daß die Hydrierung von I an der alkalilabilen Stelle des Mol., wahrscheinlich an der C=N-Doppelbindung, einsetzt. Eine Möglichkeit der Atomgruppierung an der Verknüpfungsstelle zwischen der Pyridingruppe u. dem Rest des Mol. wird besprochen. Die Alkalistabilität von II zeigt, daß außer der alkaliempfindlichen Verknüpfungsstelle in I keine weitere alkalilabile Bindung vorliegt, wenigstens keine, die die Gärungsaktivität mitbedingt. Es wird deshalb die Annahme einer pyrophosphatartigen Brücke für die Verb. der beiden Kohlenhydratphosphatreste abgelehnt u. eine relativ alkalistabile Bindung zwischen der Phosphorsäuregruppe der einen Nucleotidhälfte u. einem Kohlenhydrathydroxyl der zweiten angenommen. — Durch Red. von I mit Hydrosulfit in 0,1-n. Alkali entsteht ein *gelbes Rk.-Prod.* (III), das von II verschied. ist. Das Absorptionsspekt. der gelben Stufe zeigt ein Maximum bei 360  $m\mu$ , das also um 20  $m\mu$  gegenüber der charakterist. Bande von II verschoben ist. Beim Ansäuern oder Neutralisieren der alkal. Lsg. wird III quantitativ in I oder wenigstens einen Stoff mit unveränderter Cozymaseaktivität zurückverwandelt. III ist bei Zimmertemp. in 0,1-n. Alkali viel beständiger als I, wird aber bei 3 Min. langem Erhitzen in 0,02-n. NaOH auf 100° völlig inaktiviert. III steht also in der Alkalistabilität zwischen I u. II. Bzgl. der Natur von III werden ähnliche Überlegungen angestellt wie bei II. Bei anaerober Pufferung der alkal. Lsg. von III auf  $pH = 7-6$  tritt Entfärbung ein; damit geht ein Verschwinden der Bande bei 360  $m\mu$  u. das Neuauftreten eines starken Absorptionsmaximums bei 315  $m\mu$  einher, das bei Luftzutritt schnell verschwindet. Zur Deutung dieser Erscheinungen wird angenommen, daß in der alkal. Lsg. ein Gleichgewicht zwischen III u. Sulfit besteht. Die Übereinstimmung der 315- $m\mu$ -Bande mit der von  $Na_2S_2O_4$ -Lsgg. stimmt mit der Zerstörung des Hydrosulfits bei Luftzutritt zur gepufferten Lsg. zusammen. Ferner wird das Verh. von II u. III als Red.-Mittel untersucht. Während I Methylenblau nicht red., red. mit Hydrosulfit hydriertes I den Farbstoff in saurer Lsg.; die gelbe Stufe red. Methylenblau direkt, ebenso  $AgNO_3$ , das von II nur sehr langsam angegriffen wird. — Die Einw. von Zn-Staub auf I in 1-n. NaOH führt zu einem gelben Farbstoff; die Lsg. zeigt die halbe Gärungsaktivität einer unbehandelten Vgl.-Lsg., die sie beim Ansäuern gleichzeitig mit der Farbe verliert. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 242. 225—49. 1936. Stockholm, Univ.) H. ERBE.

**Erich Adler und Hans von Euler, Cozymase und Dihydrocozymase in lebenden Zellen.** Auf Grund früherer Arbeiten (vgl. C. 1936. II. 110. 111. 4129. 1937. I. 1173) gelangen Vf. zu der Ansicht, daß in der lebenden Zelle stets ein Gleichgewicht zwischen der nichthydrierten Form (I) u. der dihydrierten (II) der Cozymase, herrschen muß, das von der „Stoffwechsellage“ der Zelle (Konz. des Substrates, der Apodehydrasen u. der Wasserstoffacceptoren) abhängig ist. Es wird zur Best. des Quotienten I/II in der Zelle eine bes. Meth. ausgearbeitet, die auf dem verschied. Stabilitätsverh. von I u. II gegen Säuren u. Alkalien (vgl. MYRBÄCK u. EULER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 136 [1924]. 6; ADLER, HELLSTRÖM u. EULER, vorst. Ref.) beruht. Alkal. hergestellte Extrakte sind cozymasewirksam, wenn das Ausgangsmaterial II enthält, was im Falle von Bäckerhefe (Extraktion mit 0,05-n. NaOH bei 85°) gezeigt wird. In der gleichen Substanz wird der Quotient I/II zu 17,5:9 gefunden. Bei Extraktion



mit W. wird erheblich weniger II gefunden; die möglichen Gründe dafür werden besprochen. Falls beim Auskochen mit W. unter dem Einfl. unbekannter Katalysatoren II einer Reoxydation unterlegen hat, muß damit gerechnet werden, daß der im alkal. Extrakt gefundene Quotient I/II höher ist als der wahre Wert in der lebenden Zelle. In Trockenunterhefe liegt der größte Teil des Enzyms in Form I (I/II = 18—19) vor. Der Mercerationssaft von Unterhefe enthält dagegen sehr viel II; es wird angenommen, daß bei der Merceration unter der Einw. der Eigendonatoren der Hefe Red. eingetreten ist. (Svensk kem. Tidskr. 48. 221—26. 1936.) H. ERBE.

**P. Karrer und Werner Straus**, *o-Dihydropyridinverbindungen als Aktivatoren des Kathepsins*. (Vgl. C. 1937. II. 1013.) Nach ADLER u. v. EULER (vgl. vorst. Ref.) dargestellte Dihydrocozymase erwies sich ebenso wie — in geringerem Maße — N-Glucosido-o-dihyronicotinsäureamid u. N-Methyl-o-dihyronicotinsäureamid als Aktivator gegenüber inakt. Kathepsin. Als Ursache für diese Aktivatorwrkg. wird von Vff. die Einstellung eines bestimmten, für die Kathepsinwrkg. notwendigen Redoxpotentials angesehen. Cozymase selbst besitzt keine für Kathepsin stimulierende Wirkung. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg. Ser. chim 22. 255—60. 1938. Zürich, Univ.) HEIMHOLD.

**Hans von Euler und Ragnar Vestin**, *Versuche über enzymatische Umwandlung der Codehydrase I in Codehydrase II*. (Vgl. C. 1937. II. 598 u. 599; 1938. I. 2734.) Die Fehlermöglichkeiten bei der enzymat. Best. der Umwandlung Codehydrase I (= Cozymase, I) → Codehydrase II (II) werden eingehend erörtert. Neue Ergebnisse über die Umwandlung I → II werden mit jenen Vorbehalten mitgeteilt, die in den erörterten Schwierigkeiten begründet sind (Einzelheiten vgl. im Original). Das Phosphat von Adenosintriphsphat wird auf I umgeestert unter der Einw. von Apozymase, es bildet sich die an ihren Wirkungen kenntliche II. Das günstigste p<sub>H</sub> der Umwandlung I → II liegt um den Neutralpunkt. Lebedewsaft bewirkt ebenfalls die Umwandlung; dialysierter, in seiner Aktivität verminderter Saft kann durch Mn<sup>++</sup>-Zusatz reaktiviert werden. Alkaliinakt. I wird nicht mehr in II umgewandelt. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B 12. Nr. 44. 9 Seiten. 1938.) ALBERS.

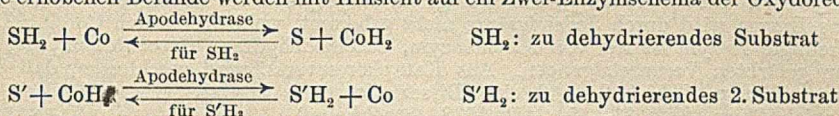
**Hans von Euler und Erich Adler**, *Über die gegenseitige enzymatische Umwandlung von Codehydrase I und Codehydrase II*. (Vgl. vorst. Ref.) Auf Grund ihrer ähnlichen Strukturen ist schon aus verschied. Ergebnissen auf die Umwandlung Codehydrase I (= Cozymase, I) → Codehydrase II (II) geschlossen worden. Aus Glucose, Apozymase, I, Phosphatpuffer u. (wenig) Hexosediphosphat bildet sich im gärenden Syst. II, u. zwar schon während der Induktionsperiode, um schließlich 10—20% der eingesetzten Menge I zu erreichen. Die Ausbeute steigt bis auf 50%, wenn nur Hexosediphosphat verwendet wird. Aus Hemmungen mit Jodessigsäure oder mit Natriumfluorid kann geschlossen werden, daß die II-Bldg. mit einer oxydoreduktiven Umsetzung der Triosephosphorsäure verknüpft ist. Die Prüfung der Umsetzung I → II geschieht im THUNBERG-Test mit Hilfe der II-spezif. Robisonesterapodehydrase u. einem Kochsaft des oben genannten Syst. als Co-Ferment. — Umgekehrt kann die Umwandlung II → I im Gärvers. nachgewiesen werden, der statt mit I mit II beschickt wurde: langsam setzt eine n. Gärung ein. — Die dem Umwandlungsmechanismus zugrunde liegenden Rkk. werden erörtert. Nach Verss. von Bauer kann die folgende Rk. als wahrscheinlich gelten: Dihydro-II + Adenosindiphosphat → Dihydro-I + Adenosintriphsphat. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 252. 41—48. 24/2. 1938. Stockholm.) ALBERS.

**T. H. Quibell**, *Über die Komponenten der Dehydrasesysteme. XVII. Zur Kenntnis der Glucosedehydrase und der Alkoholdehydrase aus Leber*. (XVI. vgl. ADLER u. Mitarbeiter, C. 1938. I. 2734.) Die Glucose (I)-Dehydrase der Leber ist spezif. sowohl auf Cozymase (II) als auch auf Codehydrase II (III) eingestellt (vgl. die früheren Untersuchungen). Die nunmehr untersuchte A.-Dehydrase der Leber ist spezif. nur auf II eingestellt, III ist wirkungslos. II wird durch das Syst. I + I-Apodehydrase hydriert zur spektrograph. an der Bande bei 334 m $\mu$  leicht kenntlichen Dihydro-II. Die Leberextrakte enthalten außer einer I- u. einer A.-Dehydrase noch II-spezif. Dehydrasen für Hexosediphosphat, Citronensäure u. Glutaminsäure. Dabei ist bemerkenswert, daß die Glutaminsäure-Dehydrase der Hefe auf III spezif. eingestellt ist (vgl. EULER, ADLER u. ERIKSEN, C. 1938. I. 2733). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 251. 102 bis 108. 10/2. 1938. Stockholm.) ALBERS.

**E. Adler, H. v. Euler und W. Hughes**, *Über die Komponenten der Dehydrasesysteme. XVIII. Glycerophosphatdehydrase. — Oxydoreduktion im Muskel*. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Vff. erhalten durch Fraktionierung von Rattenmuskelextrakten unlösl. Proteinfractionen, die als Cozymase (Co)-spezif. Apodehydrasen Milchsäure zu de-



hydrieren vermögen. In den unlösl. Fraktionen findet sich neben der obigen Dehydrase eine ebenfalls Co-spezif. Apodehydrase für Glycerophosphat. Die enzymat. Red. der I zur Dihydro-Co kann spektrograph. nachgewiesen werden. Im *Thunberg-Vers.* sind die Dehydrasen der lösl. Fraktionen unwirksam; es fehlt ihnen eine Komponente, die den H der Dihydro-Co auf Methylenblau zu übertragen vermag. In den unlösl. Fraktionen hingegen ist diese Komponente enthalten, sie ist *nicht mit Flavinenzym identisch*. Eine Oxydred. zwischen Glycerophosphat u. Brenztraubensäure ist nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Glycerophosphat- u. Lactico-Dehydrase möglich. Die erhobenen Befunde werden mit Hinsicht auf ein Zwei-Enzymschema der Oxydred.:



erörtert, für die obige Rk. wird dieses Schema als zutreffend erachtet. Die für die Rk. von GREEN, NEEDHAM u. DEWAN (C. 1938. I. 1594) angenommene Mutastheorie wird abgelehnt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 252. 1—23. 24/2. 1938. Stockholm.) ALBERS.

**H. v. Euler, E. Adler und G. Günther, Vergleichende Studien über Dehydrase-systeme im Muskel und Jense Sarkom der Ratte.** Vff. untersuchen die enzymat. Hydrierungs-Dehydrierungsgleichgewichte (Donator-Acceptorsysteme) im Kohlenhydratabbau der Tumoren am Beispiel der *Milchsäuredehydrase* (I) u. der *Äpfelsäuredehydrase* (II). Das Syst. der II ist analog I (vgl. EULER, ADLER, GÜNTHER u. HELLSTRÖM, C. 1937. I. 4650) ein ausgesprochenes Acceptorsyst. mit Cozymase als Co-Ferment: Oxalessigsäure + D — CoH<sub>2</sub> ⇌ Äpfelsäure + D — Co. Dieses Syst. ist in Zusammenhang zu bringen mit der von SZENT-GYÖRGYI aufgestellten Hypothese der Fumarsäurekatalyse bei der Zellatmung: Die Äpfelsäure steht (über die Fumarase) mit Fumarsäure im Gleichgewicht; die Fumarsäure wird dehydriert zu Oxalessigsäure unter Übertragung des H auf das WARBURG-KEILIN-System. — Die in Extrakten aus Jense Sarkomen vorkommende I sowie die II weisen dasselbe charakterist. Gleichgewicht auf wie im Muskel. Der Quotient I:II scheint jedoch im Jense Sarkom größer zu sein als im Muskel. — Die Systeme werden spektrometr. durch die Messung der für Dihydrocozymase charakterist. Bande bei 334 mμ untersucht. Für den Vgl. der Konz. der I u. II werden die Anfangsgeschwindigkeiten der Dihydrocozymasebildg. benutzt (spektrometr. gemessen). Der Quotient I:II ergibt sich für Tumor u. Muskel zu etwa 6,5. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 247. 65—78. 4/5. 1937. Stockholm.) ALBERS.

**Erich Adler, Hans v. Euler und Harry Hellström, Zur Kenntnis der enzymatischen Wasserstoffüberträger im Muskel.** In Verss., aus Rattenmuskelextrakt Apodehydrasen zu fraktionieren, gelingt es, einen Faktor festzustellen, der die Stelle des sonst für Cozymase-spezif. Dehydrierungen notwendigen Flavinenzyms einnimmt. Dieses neuartige Syst. vermag den Wasserstoff der Dihydro-Cozymase nicht direkt auf O<sub>2</sub> zu übertragen, es unterscheidet sich damit grundsätzlich vom Flavinenzym. Die Bedeutung u. der mögliche Wrkg.-Mechanismus werden diskutiert. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B 12. Nr. 38. 7 Seiten. 1937.) ALBERS.

**Hans von Euler und Harry Hellström, Zur Kenntnis der enzymatischen Wasserstoffüberträger im Muskel.** II. (Vgl. vorst. Ref.) In einzelnen Fraktionen eines Rattenmuskelextrakts konnte früher ein Enzym (l. c.) nachgewiesen werden, welches im Cozymase (I)-α-Glycerophosphatdehydrase-Syst. den H von der hydrierten I auf Methylenblau oder auf Cytochrom zu übertragen vermag. Das neue Enzym wird durch die Rk.:



bestimmt. Die Rk.-Geschwindigkeit ist der Enzymkonz. proportional. Die notwendige Dihydrocozymase (CoH<sub>2</sub>) wird durch Einw. von Hydrosulfit auf I u. Fällung des Sulfits mit BaCl<sub>2</sub> im Überschuß dargestellt. — Die Enzympräpp. sind bei 0° recht gut haltbar; bei pH = 9 u. 10-minütigem Erhitzen auf 53° geht die Aktivität auf 30% der ursprünglichen zurück. Im sauren Medium ist das Enzym empfindlich, im alkal. ist es beständig. Es wird zweckmäßig aus Schweine- bzw. Ochsenherz hergestellt. Nach dem Entfernen von Fett u. Bindegewebe wird der Herzmuskel gemahlen u. mit Sand verrieben. 180 g Herzmuskelbrei werden abwechselnd mit W. u. 2%ig. NaCl-Lsg. gewaschen, bis die M. fast farblos ist. Dann wird mit 155 ccm 1/2-mol. sek. Phosphat verrieben, auf 600 ccm aufgefällt u. zentrifugiert. Lsg. (700 ccm) auf 0° abkühlen u. unter CO<sub>2</sub>-Einleiten



mit Ä. (0°) fällen. Nd. abzentrifugieren, Lsg. erneut mit 175 ccm Ä. fällen. Beide Fraktionen enthalten Enzym. Nd. in 0,1-n-NH<sub>3</sub> lösen, Lsg. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zu 10–20%<sub>0</sub>ig. Sättigung fällen. Nd. in der Hälfte des ursprünglichen Vol. 0,1-n. NH<sub>3</sub> lösen, zentrifugieren, Lsg. mit gleichem Vol. 0,1-n. NH<sub>3</sub> verdünnen. Nun wird in der Kälte kurze Zeit CO<sub>2</sub> eingeleitet, wobei das pH nicht unter 7 fallen darf. Nd. schnell abzentrifugieren, aus der Lsg. durch weiteres Einleiten von CO<sub>2</sub> das Enzym fällen. — Die gereinigten Präpp. zeigen ein Absorptionsmaximum bei 260–270 m $\mu$ . Sie sind spezif. auf die hydrierte I als Substrat eingestellt, hydrierte Codehydrase II wird nicht dehydriert. Die Aktivitäts-pH-Kurve zeigt ein ausgesprochenes Maximum bei pH = 10. Das Enzym wird durch Jodessigsäure nicht gehemmt, wohl aber durch CuSO<sub>4</sub>. Das gereinigte Enzym ist frei von Flavinzym, Succinodehydrase, Cytochromoxydase u. von gefärbten Verunreinigungen. Aus Kataphoreseverss. wird geschlossen, daß das Enzym im pH-Gebiet 9,5–10 eine Dissoziationsstufe besitzt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 252. 31–40. 24/2. 1938. Stockholm.) ALBERS.

**P. Ostern, J. A. Gutke und B. Umschweif, Enzymatische Phosphorylierung von Stärke.** Die im Muskelextrakt aufgefundene direkte enzymat. Übertragung von Phosphorsäure auf Glykogen, bei der Hexosemonophosphorsäure entsteht, ist nicht für dieses Polysaccharid spezifisch. Stärke ist dieser Phosphorolyse gleichfalls zugänglich, nicht aber Mono- u. Disaccharide. Die Rk. wird durch geringe Mengen Inosinsäure gefördert. (Enzymologia 3. 5–9. 1937. Lemberg [Lwów], Univ. Lwów, Inst. f. med. Chemie.) HOFSTETTER.

**A. B. Corkill und A. H. Ennor, Cholinesterase bei Myasthenia gravis.** Histaminesterase ist im Blut von 2 Kranken mit Masthenia gravis nicht erhöht gefunden worden. (Med. J. Austral. 24. II. 1121–23. 25/12. 1937. Melbourne, Austral., Alfred Hospital, Baker Inst. f. med. Forsch.) H. J. SCHMIDT.

**Bent Andersen, Eine titrimetrische Pepsinbestimmungsmethode.** Die von LINDERSTRØM-LANG (C. 1928. I. 1796) zur Best. von Aminostickstoff ausgearbeitete Titration wurde für schnell auszuführende Reihenbestimmungen mit geringem Substanzaufwand angepaßt. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg Ser. chim. 22. 36–41. 1938. Kopenhagen, CARLSBERG Labor.) NORD.

**B. J. Luyet und C. F. Frei, Über die spezifische Wärme lebender und toter Hefe.** Von toten u. lebenden Hefezellen wurde die spezif. Wärme ermittelt. Die spezif. Wärme der toten Zellen lag eine Kleinigkeit höher. Diese Unterschiede begründen die Vff. mit der Biokondensationshypothese. (Biodynamica Nr. 12. 3 Seiten. 1936. St. Louis, Univ., Dep. Biolog.) MAHN.

**Grace C. Kimball, Das Wachstum der Hefe in einem magnetischen Feld.** Bei alten Hefezellen verzögert ein magnet. Feld die Sprossung um 20–30%. Wird zwischen Magnet u. Hefe Glas oder Paraffin gebracht, so wird die Wrkg. des Feldes nicht beeinflusst, wohl aber durch Abschirmen mit Eisen. Nur heterogene Felder haben eine Wirkung. Eine Erklärung für diesen Effekt wird gegeben. (J. Bacteriology 35. 109–22. Febr. 1938. Ithaca, Univ., Coll. of Agricult., Labor. of Bacteriol.) SCHUCHARDT.

**G. Mezzadrolì und V. Vicentini, Einfluß einiger Verbindungen, die die Sulfhydrylgruppe enthalten (Cystein, Cystin und Glutathion), auf die Zellvermehrung von Saccharomyces cerevisiae.** Cystein hemmt das Wachstum u. fördert die Gärung der Hefe, während Cystin neben einer geringen Gärungserniedrigung eine Stimulation der Zellvermehrung bewirkt. Glutathion wirkt stärker als Cystin. (Bull. Ass. Chimistes 54. 929–35. Dez. 1937.) SCHUCHARDT.

**Niels Nielsen und Fang Sing-Fang, Vergleichende Untersuchungen über Wachstumswirkung auf verschiedene Arten von Hefe und Schimmelpilzen.** (C. R. Trav. Lab. Carlsberg. Ser. physiol. 22. 141–54. 1937. — C. 1938. I. 625.) ERXLBEN.

**Leon Sternfeld und Felix Saunders, Die Verwendung verschiedener Zucker und ihrer Derivate durch Bakterien.** Der Zusammenhang zwischen Gärung u. Konfiguration wurde bei verschied. Bakterien u. Hefen untersucht. Am leichtesten werden 5- u. 6-C-Zucker angegriffen. 7- u. 8-C-Zucker u. eine Reihe anderer Verbb. wurden nicht abgebaut. Nonose wurde durch wenige Organismen vergoren, ferner l- $\alpha$ -Rhamnohexose u. Aldonsäuren von Zuckern mit mehr als 7 C-Atomen. Die opt. Enantiomorphen von Ribose u. Arabinose wurden verglichen. Die natürlich vorkommende Form jeden Zuckers wurde durch mehr Organismen abgebaut als die synthetische. Im allg. machten die Organismen aber keinen Unterschied zwischen den d- u. l-Formen. — Die Substitution einer Carbonyl- oder prim. Alkoholgruppe durch eine Carboxylgruppe hemmte etwas den Abbau. Mucinsäure wurde von vielen Mikroben verwendet. Es konnte in



manchen Fällen benutzt werden, um zwischen nahe verwandten Bakterien zu unterscheiden. Glykosidbildung, verminderte den Zuckerabbau, nicht aber Substitution einer OH-Gruppe am C-Atom 2 durch eine NH<sub>2</sub>-Gruppe. Jede Abweichung von der Struktur des natürlich vorkommenden Zuckers machte den betreffenden Zucker weniger verdaulich. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2653—58. Dez. 1937. Chicago, Univ., Dep. of Biochem.) SCHUCHARDT.

**Virgilio Bolcato**, *Untersuchungen über Lactomannitfermente. V. Über die Unverdaulichkeit von Milchsäure, Lactaten und Mannit durch Lactomannitfermente.* (IV. vgl. C. 1937. I. 1707.) Entgegen den Angaben von NELSON u. WERKMAN (C. 1936. II. 1187) konnte Vf. bei seinen Gärverss. mit Mannitlactobacillus weder aus freier Milchsäure, noch aus deren Na- u. Ca-Salzen Essigsäure erhalten. (Ann. Chim. applicata 27. 393—98. Aug. 1937. Parma.) GRIMME.

**Otto Rahn und C. P. Hegarty**, *Zusätzliche Faktoren bei der Milchsäuregärung.* Verss. mit *Streptococcus lactis* (gewaschen) in 50 ccm Phosphatpuffer mit 2% Glucose u. Titration der gebildeten Säure. Die stark anregende Wrkg. von zugesetztem Pepton ist offenbar nicht auf eine günstige Veränderung des Redoxpotentials zurückzuführen, sondern auf dessen Geh. an einem zusätzlichen Gärungsfaktor. Verschiedene dahingehende Verss. waren ohne Erfolg (Adenin, NH<sub>4</sub>Cl, Asparagin, Alanin u. a.). Mg zeigte einige Wirkung. Ascorbinsäure u. Nicotinsäure wirkten erheblich anregend, u. zwar erstere auf geschädigte u. erschöpfte Zellen, letztere auf solche u. auf n. Zellen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 38. 218—22. 2/4. 1938. Ithaca, Univ., Coll. Agricult.) SCHWABOLD.

**Ralph P. Tittsler**, *Die Gärung von Acetylmethylcarbinol durch die Escherichia-Aerobactergruppe und ihre Bedeutung bei der Voges-Proskauer-Reaktion.* Bei 175 Stämmen der *Escherichia-Aerobactergruppe* wurde die Fähigkeit, *acetylmethylcarbinol* (I) zu vergären, untersucht. Ungefähr die Hälfte der *Aerobacter aerogenes*- u. *Aerobacter oxytocum*-Stämme vergoren I, nicht aber Stämme von *Aerobacter cloacae*, *Aerobacter levans* oder Vertreter der *Escherichia*-art oder der *Escherichia-Aerobacter*-Zwischengruppe. Stämme, die I vergoren, bildeten auch Säure aus ihm u. gaben negative VOGES-PROSKAUER-Rk. in CLARK- u. LUB-Medium, wenn die Kulturen über 3—5 Tage bebrütet wurden. (J. Bacteriology 35. 157—62. Febr. 1938. Rochester, Univ., Dep. of Bacteriol., and School of Med. and Dentistry.) SCHUCHARDT.

**Yukio Tomiyasu**, *Über die Acetylmethylcarbinol- und 2,3-Butylenglykolbildung durch Mikroben.* III. (II. vgl. C. 1937. I. 2283; vgl. auch C. 1938. I. 2595.) Bericht über erstmalige Isolierung des Acetoin in reinem Zustand aus einem Gärmedium mit *Bacillus lactis Aerogenes*. Das Vakuumdestillat des Gärgutes wurde nach Zusatz von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zweimal ausgezogen u. der Auszug im CO<sub>2</sub>-Strom abdestilliert. Dann wurde der Rückstand nach Trocknung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zuerst im Vakuum, dann bei gewöhnlichem Druck fraktioniert u. bei Kp. 140—142° 2 g reines Acetoin aus 10 l Gärgut gewonnen: Das Prod. red. FEHLINGSche Lsg. schon kalt sehr stark, zeigte bei gewöhnlicher Temp. Jodoformrk. u. F. des p-Nitrophenylsazons bei 323°, des Semicarbazons bei 184°. Es erzeugte fast quantitativ Diacetyl bei Oxydation mit FeCl<sub>3</sub> u. zeigte die gleichen Farbrkk. wie synthet. Acetoin. Die Farbrk. mit Nitroprussidnatrium war dieselbe wie bei Aceton, doch färbt Aceton sich in sehr verd. Lsg. (0,001%) mit Salicylaldehyd rot, Acetoin nicht. Acetoin färbt sich schon in 0,001%ig. Lsg. mit schwefelsaurem Vanillin oder mit Sulfanilsäure u. NaNO<sub>2</sub> violett. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 13. 100—101. Nov. 1937. Kaiserl. Hyushu-Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) GROSZSFELD.

**Yukio Tomiyasu**, *Über die Acetylmethylcarbinol- und 2,3-Butylenglykolbildung durch Mikroben.* IV. *Über den Bildungsmechanismus beider Verbindungen.* (III. vgl. vorst. Ref.) (Bull. agric. chem. Soc. Japan 14. 1. Jan. 1938. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) GROSZSFELD.

**O. L. Osburn, R. W. Brown und C. H. Werkman**, *Die Butylalkohol-Isopropylalkoholgärung.* Die n. Endprod. der Gärung von Glucose durch *Clostridium butylicum* DONKER sind *Butyl-* u. *Isopropylalkohol*, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u. etwas Essig- u. Buttersäure. Bei Ggw. von Natriumbicarbonat wird die Alkoholbildung entweder vollkommen unterdrückt oder auf ein Viertel der n. Butylalkoholmenge reduziert. Die Bildung von Isopropylalkohol wird stärker zurückgedrängt als die von Butylalkohol. *Ameisen-, Essig-, Butter-, Milch- u. Brenztraubensäure* werden gebildet, wenn relativ große Konz. NaHCO<sub>3</sub> vorhanden sind. *Methylglyoxal, Brenztraubensäure u. Milchsäure* werden isoliert u. identifiziert. (J. biol. Chemistry 121. 685—95. Nov. 1937. Ames, Iowa State Coll., U. S. Agricult. By-Products Labor. and Dep. of Bacteriol.) SCHUCHARDT.



**Ernst Hueber**, *Zur Physiologie einiger Arten von Aspergillus*. In Würze zeigen sämtliche Pilze das beste Wachstum. Von synthet. Nährlsgg. gibt Maltose als C-Quelle die besten Resultate. Die Pilze (*Asp. luchnensis*, *giganteus*, *clavatus*, *glaucus* u. *ostianus*) verursachen u. vertragen ziemlich hohe Säuregrade. Alle Pilze bilden Riesenzellen. Die meisten Pilze bilden in geeigneten Nährlsgg. lösl. Stärke. Sie erzeugen in wechselnden Mengen *Citronensäure*, am meisten *Asp. luchnensis*, ferner *Asp. clavatus* u. *luchnensis* *Gluconsäure*. Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden. — *Asp. luchnensis* zeigt auf Milchzucker submerse Konidienbildung. Bei demselben Pilz hemmt Zn Wachstum u. Konidienbildg., während B u. Mn die Konidienbildg. u. Fe u. Mn das Wachstum stimulieren. Die höchste Aktivierung des Wachstums zeigt Kiefernmistel, dann Tannenmistel, Senf, Kiefer, Tanne, Hefe. Die Wrkg.-Grenze der Auszüge liegt zwischen 0,007 bis 0,7 mg Trockensubstanz/20 cem. Die Konidien keimen auch ohne *Wuchsstoff* u. bilden reichlich Mycel. Wuchsstoffzugabe führt zu einer Wachstumssteigerung. Da der Pilz aber selbst Wuchsstoff bildet (in den Konidien, etwas auch im Mycel), holt er nach einiger Zeit Kulturen, denen Wuchsstoff zugesetzt wurde, auf. Die gebrauchte Nährlsg. enthält einen Hemmkörper für das Wachstum. (Beih. bot. Cbl. Abt. A 58. 173—222. Jan. 1938. München, Techn. Hochschule, Botan. Inst.) SCHUCHARDT.

**G. Rossi und G. Scandellari**, *Über den Einfluß einiger Substanzen auf die Entwicklung von Aspergillus niger und auf seinen Gehalt an Stickstoffsubstanzen*. Bericht über Kulturverss. mit *Aspergillus niger* in WEHMERScher Lsg. in Ggw. steigender Mengen Asparagin, Chininchlorhydrat u. Strychninchlorhydrat. Von ersterem betrug der Zusatz 0,84—1,96 g auf 100 cem Nährlsg., von den beiden letzteren 0,01—0,1 g. Bestimmt wurden Pilzgewicht u. N-Geh. desselben. Im allg. erhöhten die Zusätze die Mycelbildg. u. den N-Geh. mit steigender Konz., doch zeigte sich bei jedem Zusatz eine optimale Konz., bei deren Überschreitung eine gewisse Abnahme stattfindet. (Biochim. Terap. sperim. 22. 81—86. 1935. Bologna.) GRIMME.

**G. Rossi und G. Scandellari**, *Einfluß der verschiedenen Salze der Wehmerschen Nährlösung auf die Invertasemenge, welche von Aspergillus niger in dieser Lösung gebildet wird*. WEHMERSche Lsg. enthält im Liter 100 g Glucose, 2,8 g NaNO<sub>3</sub>, 1,4 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. 0,7 g MgSO<sub>4</sub>. Vff. führten Kulturverss. mit *Aspergillus niger* durch unter Weglassung von je 1 Bestandteil obiger Zusammensetzung. Die Wirksamkeit wurde an der Menge der gebildeten CO<sub>2</sub> gemessen. Die Verss. zeigten, daß MgSO<sub>4</sub> ohne Einfl. auf die Entw. des Pilzes ist, während die anderen Bestandteile der Lsg. unbedingt notwendig sind. Mit steigender Konz. steigt auch generell die Entw. des Pilzes. (Biochim. Terap. sperim. 22. 87—91. 1935. Bologna.) GRIMME.

#### E<sub>4</sub>. Pflanzenchemie und -physiologie.

**J. Mikšić und Lj. Sladović**, *Die Pentosen der Maispflanze*. Pentosengeh. der einzelnen Teile der Pflanze in Abhängigkeit vom Alter. Methylpentosane sind am reichlichsten in den Fortpflanzungsorganen u. im Korn enthalten. Mit zunehmender Reife sinkt der Pentosengeh. der Maishaare von 26,3 auf 20,4%. Die Stengel (ohne Mark u. Knoten) enthalten ~ 20% Pentosan. An Pentosen wurden Arabinose u. eine nicht identifizierte Methylpentose, an Hexosen außer Glucose d-Galaktose gefunden. Der Pentosengeh. der Blätter steigt während des Wachstums (10% Pentosane, 1,2% Methylpentosane in 1 Monat alten Proben), nimmt im Herbst aber wieder ab. Das Verhältnis von Pentosanen zu Methylpentosanen ändert sich von 8:1 bei jungen in 25:1 bei alten Blättern. (Veterin. Arch. 8. 226—37. 1938. Agram [Zagreb], Jugoslawien, Univ. [Orig.: serbokroat.; Ausz.: dtsh.] Sep.) NEUMANN.

**Gabriel Bertrand und Georges Brooks**, *Untersuchung und Zusammensetzung von verholzten pflanzlichen Geweben, Stroh, Fasern, Schalen usw.* Untersucht wurden Hafer-, Gersten-, Roggen- u. Weizenstroh, die Fasern Alfa, Annarana, Hanf, Cocos, Fourcroya, Guaxima, Jute, Piassave, Ramie u. Raphia, sowie Fruchtschalen von Aprikosen, Nüssen u. Cocosnüssen, sowie Reisspelzen. Die Werte sind in zahlreichen Tabellen niedergelegt. Bes. hingewiesen sei auf die Zusammenstellung über den Geh. an durch Säurehydrolyse entstehender Xylose u. die Ausbeute an Cellulose. (Ann. Office nat. Combustibles liquides 12. 905—21. Annales Fermentat. 3. 511—27. 1937.) GRIMME.

**G. Mackinney**, *Absorptionsspektren von Blattextrakten*. Gegen die ZSCHELEsche Annahme einer dritten Chlorophyllkomponente (vgl. C. 1934. II. 2084) sprechen die Adsorptionsverss. an Inulin; die Dichloräthanverss. aber sprechen dafür, so daß eine endgültige Entscheidung bisher noch nicht möglich ist. (Plant Physiol. 13. 123 bis 140. Jan. 1938. Berkeley, Cal., Univ.) LINSER.



**V. M. Albers** und **H. V. Knorr**, *Absorptionsspektren einzelner Chloroplasten in lebenden Zellen im Bereich von 664—704 m $\mu$* . Mittels eines in der Hauptsache aus einem Mikroskop u. einem HILGER E<sub>3</sub>-Spektrographen bestehenden App. wurden in der Region der Rotbande (704—664 m $\mu$ ) einzelne Chloroplasten der Algen *Protococcus*, *Spirogyra* u. *Zygnema* untersucht. Entgegen den Angaben älterer Autoren wurden in den meisten Fällen mehrere Maxima bei den Absorptionsspektren beobachtet (698, 687—88, 681—84, 673—76, 667—69). Auf Grund dieser Befunde nehmen Vf. an, daß das *Chlorophyll a* in die Photosynthese in mehreren Stufen eintritt, unter Bldg. von Rk.-Prodd. mit verschied. Absorption u. daß somit der Unterschied zwischen der Absorptionsbande des reinen *Chlorophylls a* (in Lsg.) u. im lebenden Blatt nicht durch die opt. Eigg. des Blattgewebes hervorgerufen wird. (Plant Physiol. 12. 833—43. Juli 1937. Ohio, Yellow Springs Antioch College.) SIEDEL.

**Marius Chadefaud**, *Die Platten und die Stärkebildung bei den Dasycladaceen (Grünalgen, Siphonales)*. Vf. untersuchte verschied. *Dasycladaceen* (*Dasycladus*, *Acetabularia crenulata*, *Neomeris dumetosa*, *Acetabularia mediterranea*) u. stellte fest, daß die Fähigkeit der Platten zur Stärkeblgd. in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. Die erstgenannte Art bildet echte Stärkekörner, die mittleren koll. Stärke, die letzte ist auch hierzu nicht mehr instande. Die Befunde bilden einen Beweis für die Homogenität der *Dasycladaceen* auch in cytolog. Hinsicht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 206. 362—64. 31/1. 1938.) ERXLÉBEN.

**Johannes Bärner**, *Abhängigkeit des Gehaltes an ätherischem Öl von der Kalium-, Stickstoff- und Phosphordüngung bei Labiaten und Kompositen*. Mit der besseren Entw. der Pflanzen ist im allg. auch eine prozentuale Steigerung des Geh. an äth. Ölen verbunden, doch zeigten verschied. Mangelreihen (Rainfarnblüten, Salbei) zum Teil noch größere Ölgehh. als die n. gedüngten. Der Bedarf an künstlichen Düngemitteln ist darum für Familien u. Gattungen von Fall zu Fall nachzuprüfen. (Angew. Bot. 20. 62—69. Jan./Febr. 1938. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanstalt.) LINSER.

**H. K. Archbold**, *Physiologische Studien über Pflanzenernährung*. VII. *Die Rolle der Fructosane beim Kohlenhydratstoffwechsel der Gerste*. I. *Angewandte Materialien und Methoden der Zuckeranalyse*. (Vgl. C. 1936. II. 317.) Die Zuckeranalysen wurden getrennt an den Blättern, Stengeln u. Ähren einer reinen Gerstenrasse ausgeführt. Da die Fructosane in 80%ig. Alkohol nicht lösl. waren, wurde das Material nach der Heißextraktion mit Alkohol einer Kaltextraktion mit W. unterworfen. Die Rohextrakte wurden durch Fällung mit Bleiacetat oder Adsorption an Tierkohle von Stoffen befreit, die die Werte für freie reduzierende Zucker um etwa 5% erniedrigen konnten. Die verschied. Methoden zur Best. der Zucker u. zur Hydrolyse der Saccharose, Fructosane usw. werden beschrieben. Aus dem Geh. an Fructosanen u. Saccharose u. dem nach Hydrolyse mit 0,1-n. Säure oder Invertase bestimmten Verhältnis von Fructose zu Glucose ging hervor, daß neben dem bekannten Fructosan der Gerste noch ein zweites mit höherem Glucosegeh. in den Pflanzen anwesend sein mußte. Durch entsprechende vergleichende Analysen wurden sowohl die method. Fehler als auch die durch das Material bedingten Abweichungen bestimmt. (Ann. Botany [N. S.] 2. 183—202. Jan. 1938. London, Imp. Coll. of Sci. and Techn. Res., Inst. of Plant Physiol.) ERXLÉBEN.

**S. Doimi di Delupis**, *Physiologische Untersuchungen über die Phosphaternährung der Pflanzen*. Verss. mit Weizen, roten Rüben u. anderen Pflanzen in Topfkulturen u. auf mit Ca gesätt. Permutit. Die P-Ernährung der Pflanzen steht in engem Zusammenhang mit ihrem Stoffwechsel. Auch die Ca-Assimilation durch die Wurzeln ist diesem Vorgang untergeordnet. Der Pflanzenstoffwechsel reguliert mittels der polaren Aktivität die P-Ernährung u. die Ca-Aufnahme. Eine Vermehrung des lösl. P in den Pflanzen bewirkt eine Verschiebung des p<sub>H</sub> in den Koll. nach der alkal. Seite (von p<sub>H</sub> = 6,6 nach 7,3). Die polare Aktivität beruht auf der Neigung der Pflanzen, einen Austausch der in den Koll. adsorbierten Ca-Ionen gegen die von ihnen produzierten H-Ionen vorzunehmen, wobei die H-Ionen in die Koll. wandern u. das Ca bei Ggw. von CO<sub>3</sub>-Ionen als Carbonat gefällt wird. Physiol. betrachtet wird der P aus der unlösl. Form in die lösl. überführt, das Ca aus der adsorbierten in die unlösliche. Gleichzeitig wird das elektrostat. Gleichgewicht durch Anhäufung von H-Ionen in den Koll. verändert. Diese Vorgänge erfordern einen Energieaufwand seitens der Pflanzen. (Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti 96. II. 603—19. 1936/37. Rovigo, R. exp. Ackerbau-station.) GEHRKE.

**Ott**, *Einfluß der Düngung auf die biologische Qualität verschiedener Pflanzen*. Übersichtsbericht. (Z. Volksernähr. 13. 110—12. 20/4. 1938. Darmstadt.) SCHWAIB.



**Harry F. Clements** und **Charles J. Engard**, *Aufwärtstransport anorganischer Substanzen bei Ringelung*. Ringelungsverss. an *Populus tremulus*, *Salix* sp., *Cornus stolonifera*, *Sorbus americana*, *Caragana arborescens*, *Syringa* vulg., *Lonicera* sp. u. *Pirus malus* zeigten, daß die Mineralstoffe (Aschensubstanzen, N) zum größten Teil ungehindert die Ringelungsstelle passieren, was beweist, daß sie vorwiegend im Xylem geleitet werden. Die anatom. Folgen der Ringelung werden im Hinblick auf die Transportfähigkeit der Gewebe diskutiert. (*Plant Physiol.* 13. 103—22. Jan. 1938. Univ. of Hawaii u. Univ. of Chicago.)

LINSER.

\* **B. Lustig** und **H. Wachtel**, *Über biochemische Beeinflussung der Keimung und des Wachstums der Cardaminesamen*. I. Mitt. *Einfluß der äußeren Faktoren und der Salze*. Vff. haben eine Meth. ausgearbeitet, um die Beeinflussung der Keimung (nach 16—18 Stdn.) u. des Wachstums (nach 3—4 Tagen) bei Cardaminesamen („Brunnenkresse einfach“) zu bestimmen. Die Keimung ist von manchen Faktoren (z. B. Licht, einigen anorgan. Salzen) unabhängiger als das Wachstum. Anorgan. u. organ. Salze, Aminosäuren, Kohlenhydrate bewirken erst in  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ -mol. Konz. Keimungshemmung, ihr Einfl. auf den Wachstumsvorgang ist sehr verschieden. Pflanzliche Wuchsstoffe (*Heteroauxin*, *Mesoinosit*,  $\beta$ -Alanin) sind in niedrigen Konz., die das Wachstum fördern u. auch in hohen, wachstumshemmenden (1—5 mg) ohne Wrkg. auf die Keimung. Die auffallendste Keimungshemmung besitzt von den untersuchten Stoffen *Indol* (50  $\gamma$ ), während seine Derivv. mit Seitenkette, vor allem in  $\beta$ -Stellung, weniger wirksam sind. (*Biochem. Z.* 296. 13—27. 25/3. 1938. Wien, Pearson-Stiftung; Krakau, Radiuminst.)

ERXLEBEN.

\* **I. E. Amlinsky**, *Der Einfluß von Thyreocrin und Jod auf die Entwicklung von Grünalgen*. Verss. an *Cladophora fracta* u. *Oedogonium capillare* zeigen, daß hohe Dosen (200 mg Thyreocrin auf 300 ccm W. mit 5—6 g Pflanzenmaterial) tox. wirken, das Wachstum hemmen, aber bei *Cladophora fracta* die Entw. der Fructifikationsorgane stimulieren. Mittlere Dosen (50—60 mg) hemmen das Wachstum etwas u. stimulieren die Reifung der Zoosporangien, weniger die Bldg. von Oogonien bei *Oedogonium capillare*. Mit kleinen Dosen (0,5—5 mg) erzielt man nur eine geringe Wachstumssteigerung. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden mit Jod erhalten. (*Bull. Biol. Méd. exp. URSS* 3. Nr. 1. 41—42. Jan. 1937. Moscou, Labor. de biologie générale de l'Inst. clinique.)

BOHLE.

**E. G. Mulder**, *Over de betekenis van koper voor de groei van planten en micro-organismen, in het bijzonder een onderzoek naar de oorzaak der ontginningsziekte*. Wageningen: H. Veenman & Zonen. 1938. (VIII, 133 S.) 8°. fl. 3.50.

### E<sub>3</sub>. Tierchemie und -physiologie.

**L. Révol** und **R. Paccard**, *Über den Gesamtschwefel der Milch (Frauen- und Kuhmilch)*. Vff. bestimmten den S-Geh. nach C. 1938. I. 4699 u. wandten bei Frauenmilch 4 ccm u. bei Kuhmilch 2 ccm an, die Veraschung dauert 2 Stunden. Der vorhandene P, der störend auf die Best. einwirkt, wird nach Überführung in Orthophosphat als  $Mg \cdot (NH_4)_2 \cdot PO_4$  gefällt. Der Geh. schwankt bei Frauenmilch zwischen 82 u. 202 mg/l u. bei Kuhmilch zwischen 270 u. 440 mg/l. Vergleichende Unterss. über N u. S in derselben Milchart zeigen gewisse Beziehungen zueinander. (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées* 126. 25—26. 1937. Paris.)

BAERTICH.

**A. Leulier**, **L. Révol** und **R. Paccard**, *Das Kalium in der normalen Frauenmilch*. Der K-Geh. von Frauenmilch beträgt 0,50—0,54 g pro Liter (Best. nach LEULIER, VELLUZ u. GRIFFON). Er wird durch das Alter der Milch nicht beeinflusst. Die tageszeitlichen Schwankungen sind gering. (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées* 124. 1114—15. 1937.)

ABDERHALDEN.

**E. Montignie**, *Das Vorkommen der Sterine in den Korallen*. Nachdem die Ggw. von Sterinen in Algen nachgewiesen ist (C. 1936. I. 4584), war zu erwarten, daß sie auch in Korallen vorhanden sind. Durch alkoh. Extraktion wurde eine Lsg. bereitet, aus der durch Fällung mit W. ein unverseifbarer Anteil abgetrennt wurde, der die n. Sterinrk. zeigte. (*Bull. Soc. chim. France* [5] 4. 2086—87. Dez. 1937. Dukerque, Tourcoing.)

WALLENFELS.

**Claude Rimington**, *Identifizierung von Protoporphyrin in der Schafleber*. Das n. in der Schafleber vorhandene Protoporphyrin ist isoliert u. in ein Mesoporphyrin (F. des Methylsters: 211—213<sup>o</sup>) umgewandelt worden, das sich mit Mesoporphyrin IX als ident. erwies. Da es sich somit von den Porphyrinen der Reihe III ableitet, kann es



nicht die Quelle des *Koproporphyrins I* sein, das in Spuren im n. Schafharn vorkommt. (Biochemical J. 32. 460—61. März 1938. London.) SIEDEL.

**W. Schlenk jr. und H. Kahmann**, *Die chemische Zusammensetzung des Spermaliquors und ihre physiologische Bedeutung. Untersuchung am Forellensperma*. Es wird untersucht, warum die Spermatozoen der Forelle im unverd. Sperma unbeweglich sind u. bei Verdünnung des Spermas mit W. in Bewegung geraten. Für die spezif. Wirkungen des Liquors (Hemmung der Bewegung u. Aufrechterhaltung der Bewegungsbereitschaft) sind die anorgan. Inhaltsstoffe des Liquors maßgeblich. Die Bewegungshemmung ist nicht durch das  $pH$  bedingt; es beteiligen sich daran auch die nichtdissoziierten, ionogenen Wasserstoff enthaltenden Moll. bzw. Mol.-Reste (z. B.  $H_2PO_4'$ ). Die Analyse des Glührückstandes aus Spermaliquor ergab 0,1334 Milliäquivalente Na, 0,0202 Milliäquivalente K, 0,1302 Milliäquivalente HCl, 0,0099 Milliäquivalente  $H_2SO_4$  u. 0,0012 Milliäquivalente  $H_3PO_4$ /ccm Liquor. Für die Unterdrückung der Bewegung im Liquor ist die Ggw. des spezif. wirkenden *Kaliums* verantwortlich, für die Aufrechterhaltung der Bewegungsbereitschaft die Gesamtsalzkonzentration. Im Anschluß an den bei Vermischung des Spermas mit W. erfolgenden Bewegungsablauf findet eine morpholog. Destruktion der Geißeln statt, deren Eintreten oder Ausbleiben durch die Höhe der Gesamtkonz. der anwesenden Salze bedingt ist. Der Ruhezustand wird durch Annahme eines Konz.-Gleichgewichtes von K-Ionen zwischen Geißel u. Umgebung, das Einsetzen der Bewegung bei der Verdünnung des Spermas mit W. als Folge einer Verminderung des K-Geh. der Geißeln gedeutet. Diese Arbeitshypothese wird durch Verss. gestützt. (Biochem. Z. 295. 283—301. 11/3. 1938. Berlin, Univ., Chem. Inst.) SCHUCHARDT.

**J. Needham**, *Stoffe, die normales und anomales Wachstum bewirken*. (Advances mod. Biol. [russ.: Usspechi ssowremennoi Biologii] 6. 499—511. 1937. Cambridge. — C. 1937. I. 112.) KLEVER.

\* **J. Martinus**, *Über Hormone*. (Vgl. C. 1937. II. 1388.) Fortsetzung der Übersicht. (Pharmaz. Ztg. 82. 829—31. 848—51. 860—63. 1207—11. 1937. Braunschweig.) WESTPH.

**Joseph Needham**, *Biochemie morphogener Hormone oder Organisatoren*. Übersicht, mit Abbildungen. (Chem. Weekbl. 35. 299—307. 16/4. 1938. Cambridge, England, Univ.) WESTPHAL.

**Wera Dantschakoff**, *Gewebeplastik, Hormone und Geschlecht*. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. 40. 101—63. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.) PFLÜCKE.

**Josef Schmidt-Thomé**, *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet östrogenen Wirkstoffe (Follikelhormone)*. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. 39. 192—251. 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) PFLÜCKE.

**S. I. Jerschow**, *Hat der Uterus eine innere Sekretion?* Eingehende Besprechung der einschlägigen Literatur mit dem Ergebnis, daß eine innersekretor. Funktion des Uterus verneint wird. (Problèmes Endocrinol. [russ.: Problemy Endokrinologii] 2. 252—63. 1937. Moskau, Inst. f. experim. Endokrinol.) KUTSCHER.

**Ch. Champy und A. Dreyfus**, *Gibt es einen Nervenendmechanismus bei Hormonwirkungen?* (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 124. 640—42. 1937. Paris, Faculté de médecine, Labor. d'histologie.) ZIPF.

**H. Mommsen**, *Über Hormonbehandlung im Kindesalter*. Übersicht über klin. Erfahrungen u. therapeut. Erfolge mit verschied. Wirkstoffpräparaten. (Fortschr. d. Therap. 13. 575—80. Okt. 1937. Frankfurt a. M.) E. DANNENBAUM.

**R. Courrier und G. Cohen-Solal**, *Über die Beziehungen des männlichen und weiblichen Keimdrüsenhormones (Testosteron und Follikulin) zueinander. Quantitativer Vergleich ihres Antagonismus*. Am kastrierten Tier wirken beide Wirkstoffe einander entgegen. Testosteronacetat wirkt nicht nur nicht östrogen, sondern kann sogar die Wirkungen des Dihydrofollikulins auf das Vaginalepithel abschwächen, ähnlich wie Progesteron. Diese antiöstrogene Wrkg. wird schon dann deutlich, wenn das Testosteron in der 0,5-fachen Menge des Follikelhormons anwesend ist, doch ist eine viel größere Menge nötig, um den Östrus völlig zu unterdrücken, nämlich etwa das Tausendfache. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 124. 925—28. 1937. Alger, Fac. de méd., Labor. d'histologie.) H. DANNENBAUM.

**R. Courrier und G. Cohen-Solal**, *Quantitative Messung der antiöstrogenen Wirkung des Progesterons mit Hilfe der beiden kristallisierten Hormone*. Das Progesteron wirkt der brunsterregenden Eig. des Östrons antagonist. am kastrierten Tier entgegen; allein es bedarf der 200-fachen Gewichtsmenge, um eine deutliche Hemmung, u. der 400-fachen



Gewichtsmenge, um eine völlige Unterdrückung der Brunstrk. an der kastrierten weiblichen Ratte hervorzurufen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 124. 961—64. 1937. Alger, Fac. de méd., labor. d'histologie.) H. DANNENBAUM.

**R. Wasicky**, *Die Hypophyse und die aus ihr hergestellten Präparate*. Übersicht über die Hormone des Hypophysenvorderlappens. (Pharmaz. Mh. 19. 21—27. 41—45; Scientia pharmac. 9. 23—28. 32—36. 1938. Beil. zu Pharm. Presse.) BOHLE.

**A. N. Lukjanowa**, *Über das Blutcalcium bei hypophysektomierten Hunden*. Nennenswerte Veränderungen im Ca-Geh. des Blutes wurden nicht festgestellt. (Problèmes Endocrinol. [russ.: Problemy Endokrinologii] 2. 170—73. 1937. Moskau, Inst. f. experim. Endokrinologie.) KUTSCHER.

**H. Tuchmann**, *Änderungen in der histologischen Struktur der Hypophyse des normalen und kastrierten Meerschweinchens nach Hormoninjektionen*. Beim n. Tier tritt Steigerung, beim kastrierten Abschwächung der Eosinophilie des Vorderlappens nach Zufuhr männlicher oder weiblicher Hormone ein. Histolog. Studie, deren Einzelheiten im Original eingesehen werden müssen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 125. 635—38. 1937. Paris, Fac. de méd., Lab. d'histologie.) H. DANNENBAUM.

**O. Steppuhn und S. Buchtejew**, *Methode zum Studium der hormonalen Stoffwechselfunktion des Hypophysenvorderlappens und des Pankreas mittels Fettbelastungen*. Um zu entscheiden, ob das Fettstoffwechsellhormon u. der das Leberglykogen mobilisierende Stoff des Hypophysenvorderlappens ident. sind, injizieren die Vff. den Ratten Serum von Personen im nüchternen Zustand u. von solchen nach Fettbelastung. Anschließend werden die Acetonkörper im Blut u. das Glykogen in der Leber bestimmt. Nach Injektion beider Serumarten nahm das Leberglykogen nach Ablauf von 15 Min. ab, um innerhalb der nächsten 2 Stdn. bis über den Ausgangswert wieder anzusteigen. Bei den Tieren, welche das Serum von Personen mit Fettbelastung erhalten hatten, war diese Abnahme etwas stärker. Nach Injektion von Diabetikerserum dauerte die Abnahme des Leberglykogen über 2 Stunden. Die Zunahme der Acetonkörper im Blut ist nach Nüchternserum gering, nach Serum mit Fettbelastung stark, während das Serum von Diabetikern in beiden Fällen zu einer Steigerung führte. Aus diesen Ergebnissen wird der Schluß gezogen, daß eine Fettbelastung beim Menschen eine Vermehrung sowohl des Fettstoffwechsellhormons, wie des auf das Leberglykogen wirkenden Stoffes verursacht. (Problèmes Endocrinol. [russ.: Problemy Endokrinologii] 2. 357—62. 1937. Moskau, Kreml-Krankenhaus.) KUTSCHER.

**M. L. Birjukow**, *Veränderungen des Hypophysenvorderlappens bei Hirntumoren und einigen anderen Erkrankungen des Zentralnervensystems*. Das mittlere Gewicht der Hypophyse nimmt bei Kranken mit Hirntumoren zu u. erreicht bei Männern 0,77 g. Die Gewichtszunahme ist zum Teil bedingt durch eine venöse Hyperämie, größtenteils aber auf hypertroph. Prozesse zurückzuführen, die in einem Übergang der Hauptzellen in basophile u. in einer Hypertrophie der letzteren bestehen. Daneben werden auch andere Veränderungen beobachtet: eine Atrophie der acidophilen Zellen, atroph. Sklerose u. Nekrosen. Bei Fällen mit schnell wachsenden Tumoren überwiegen die hypertroph. Veränderungen. Der venösen Hyperämie kommt eine große Bedeutung für das Verständnis der Entstehung der atroph. Veränderungen zu. (Problèmes Endocrinol. [russ.: Problemy Endokrinologii] 2. 271—85. 1937. Moskau, Neurochirurg. Inst. d. Volkskomm. f. Gesundh.) KUTSCHER.

**Henry E. Never**, *Experimenteller Beitrag zur Behandlung der hypophysären Ausfallerscheinungen durch die Hormone des Hypophysenvorderlappens*. Nach totaler oder fast totaler Hypophysektomie konnten zwei Hunde über 4 Jahre am Leben erhalten werden. Sie zeigten als Ausfallerscheinungen struppiges, rauhes, glanzloses Fell, Teilnahmslosigkeit, Fettsucht u. herabgesetzten Grundumsatz. Durch enterale u. parenterale Zufuhr von Hypophysensubstanz bzw. -extrakt gelang es, die Ausfallerscheinungen zu beheben. Eine Antihormonbdg. wurde trotz länger dauernder Zufuhr von Hypophysenextrakten nicht beobachtet. Die histolog. Unters. der übrigen inneren Drüsen ergab einen n. Befund, u. bei dem total hypophysektomierten Hund Zeichen einer Funktionssteigerung von Schilddrüse u. Nebennierenrinde. (Klin. Wschr. 16. 1785—89. 18/12. 1937. Hamburg, Univ., Kinderklinik.) ZIPF.

**F. Höglner und F. Zell**, *Präphyson und Zuckerstoffwechsel*. Die durch intravenös injiziertes Präphyson beim Kanichen hervorgerufene Hyperglykämie wird durch Hirnstammnarkose oder Blockade des Sympathicus aufgehoben. Durch Exstirpation des Großhirns u. des Corpus striatum bzw. Thalamus wird die hyperglykäm. Wrkg. des Präphysons nicht regelmäßig, durch Blockade des Parasympathicus oder des reticulo-



endothelialen Syst. nicht gehemmt. Insulin hebt die Präphysonwrkg. auf. Pyramidon-hyperglykämie wird durch Präphyson nicht, Adrenalinhyperglykämie nicht regelmäßig beeinflußt. (Z. ges. exp. Med. 102. 15—22. 17/12. 1937.) BOHLE.

**F. Högler und F. Zell**, *Über den Einfluß des Prähormons auf den Zuckerstoffwechsel*. Das aus Schwangerenurin gewonnene Prähormon wirkt beim Kaninchen stark hyperglykämisch. Diese Hyperglykämie kann durch Narkose mit Chloralhydrat oder besser Veronalnatrium verhindert werden, die Wrkg. des Prähormons scheint demnach über den Hirnstamm zu gehen. Auch durch Exstirpation von Großhirn + Corpus striatum oder durch Blockade des Sympathikus mittels Ergotamin kann die Hyperglykämie aufgehoben werden, ebenso durch größere Gaben von Insulin. Ausschaltung des Parasympathikus mittels Atropin oder Blockade des retikuloendothelialen Syst. mit Cuprokollargol hemmen die Hyperglykämie nicht. Das Prähormon ist ohne Einfl. auf die durch Adrenalin, Pyramidon oder  $MgSO_4$  hervorgerufene Hyperglykämie. (Z. ges. exp. Med. 102. 8—14. 17/12. 1937. Wien, Kaiserin-Elisabeth-Spital, 1. Med. Abt.) BOHLE.

**S. Thaddea**, *Nebennierenrinde und Leukocytenregulation*. (Med. Welt 12. 123—26. 22/1. 1938. Berlin, Charité.) PFLÜCKE.

**Dorothea Schurian**, *Untersuchungen über die histologischen Änderungen der Nebennierenrinde unter der Wirkung des corticotropen Hormons*. Das corticotrope Hormon vergrößert die Zona fasciculata der Nebennierenrinde um ein Drittel innerhalb 6 bis 24 Stunden. (S.-B. Abb. naturforsch. Ges. Rostock [3] 6. 45—57. 1936.) OFFE.

**R. C. Bodo, E. W. Cotui und A. E. Benaglia**, *Untersuchungen über den Mechanismus der Morphinhyperglykämie. Die Rolle der Nebennieren*. Bei n. Hunden führen 10 mg Morphinsulfat pro kg, bei Katzen 8 mg pro kg zu ausgeprägter Hyperglykämie. Diese bleibt nach Ausschaltung der Nebennieren aus oder fällt schwächer aus. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 61. 48—57. 1937. New York, Univ., Coll. of Med., Dep. of Pharmacol. and Exper. Surgery.) ZIFF.

**A. Tournade, Ch. Sarruy und M. Chevillot**, *Acetylcholin und die Adrenalinsekretion*. Nach den Verss. an Hunden besitzt *Acetylcholin* selbst nur eine „Muscarin“-Wirkung. Tritt „Nicotin“-Wrkg. ein, so ist diese auf die durch das *Acetylcholin* ausgelöste *Adrenalin*sekretion zurückzuführen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 124. 5—7. 1937.) MAHN.

**W. Falta**, *Aus der Schilddrüsenpathologie*. Übersicht. (Vortrag.) (Schweiz. med. Wschr. 67. 1013—16. 23/10. 1937. Wien.) E. DANNENBAUM.

**Adam Atnan, Egon Fenz und Karl Uiberrak**, *Über das Verhalten des Blutzuckers und des Blutcholesterins nach Schilddrüsenresektion*. Nach Schilddrüsenoperationen kann man eine Hyperglykämie von charakterist. mehrgipfligem Verlauf der Blutzuckerkurve beobachten. Ursache hierfür ist wohl nicht die Narkose, sondern die mechan. bedingte Auspressung von Schilddrüsensekret während der Operation. Ein gleichzeitig auftretender starker Rückgang des Blutcholesterins u. eine Steigerung der Blutwerte sind als Stützen für diese Deutung zu betrachten. (Wien. Arch. inn. Med. 31. 23—32. 31/7. 1937. Wien, Kaiserin Elisabeth-Spital, 1. med. Abt.) E. DANN.

**B. A. Schatzillo**, *Über den hormonalen Einfluß der Optone der Schilddrüse, der Nebenniere und des Thymus auf das Wachstum der Süßwassermuschel Limnaea*. Einmalige frühzeitige Zuführung des Optons der Schilddrüse förderte das Wachstum der Mollusken in 60% aller Fälle; wurde das Opton erst 5 Wochen nach dem Ausschlüpfen der jungen Mollusken gegeben, so blieb es wirkungslos, ebenso wie das Opton der Nebenniere. Eine Wachstumshemmung wurde beobachtet bei 2-maliger Darreichung des Schilddrüsenoptons (nach 1 Woche u. 5 Wochen nach dem Ausschlüpfen) sowie nach Zuführung des Optons der Thymusdrüse. Letzteres Präparat war aber wirkungslos, wenn es nach vorhergehender frühzeitiger Anwendung des Schilddrüsenoptons gegeben wurde. (Problèmes Endocrinol. [russ.: Problemy Endokrinologii] 2. 342—50. 1937. Odessa, Med. Inst.) KUTSCHER.

**B. A. Schatzillo, I. Ė. Kornmann, F. L. Schpanir, I. J. Fidowski, E. I. Tschertkova, R. F. Rosenzvit und S. G. Gering**, *Über den Einfluß der Schilddrüse und der Geschlechtsdrüsen auf den Verlauf der experimentellen Tuberkulose*. Entfernung der Schilddrüse oder der Geschlechtsdrüsen bei männlichen Kaninchen hat eine ungünstige Wrkg. auf die experimentelle Tuberkulose von Tieren, welche mit Bacillen Typus Vallée infiziert wurden. Zuführung des Thyreoidin erteilt dem tuberkulösen Prozeß einen gutartigen Charakter. (Problèmes Endocrinol. [russ.: Problemy Endokrinologii] 2. 351—56. 1937. Odessa, Tuberkuloseforschungs-Inst.) KUTSCHER.



**G. W. Kastein**, *Die Behandlung von Schizophrenie mit Insulin und Corvis*. I. Glucosebelastungskurve vor, während und nach der Insulinkur. II. Desensibilisierung des Organismus gegen Insulin. (Vgl. C. 1938. I. 3489 u. früher.) In der Blutzuckerkurve nach Glucosebelastung wird der Nüchternwert während der Insulinkur immer höher. Die Kurven werden im Verlaufe der Insulinkur immer mehr „diabet.“ — Die Insulintoleranz nimmt während der Kur immer mehr zu (Desensibilisierung). Nach einer Pause ist die Insulintoleranz bis zu einer Insulinzahl gefallen, die unter der anfänglichen Comadosis liegt (Sensibilisierung). Zur Erklärung wird Bestehen eines relativen Hypoinsulinismus als Folge einer vermehrten Produktion von antiinsularen Hormonen angenommen, wobei weniger die Nebenniere (Markhormon) oder die Schilddrüse, als die Hypophyse im Spiel ist. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 82. 1446—53. 26/3. 1938. Leiden, Univ.)

GROSZFEELD.

**Ernst Gabriel**, *Zur Behandlung von psychasthenischen und Depressionszuständen mit Hormonen*. Das beigebrachte Material aus der Praxis des Vf. bietet gute Erfolge bei der Behandlung selbst schwerer Neurosen u. Depressionszustände mit *Hormogland* (Kombination von Schilddrüsen-, Nebennieren-, Keimdrüsen- u. Hypophysenhormonen; Firma RICHTER, Budapest). (Wien. med. Wschr. 87. 1232—33. 20/11. 1937. Wien, Heil- u. Pflegeanstalt „Am Steinhof.“)

E. DANNENBAUM.

**Wallace Marshall**, *Histaminphosphat bei manisch-depressivem Irresein*. Vf. bespricht kurz die pharmokol. Wrkg. des Histaminphosphats. In Tiervers. findet Vf. Anstieg der Leukocyten nach Histamingabe. — Es wird die Theorie der Psychoallergie erörtert. Der Erfolg der Behandlung mit Histaminphosphat ist gut, ungefährlicher u. einfacher als die Insulinschockbehandlung. (Clin. Med. Surgery 45. 57—60. Febr. 1938. Appleton, Wis.)

JUZA.

**I. Marcou, E. Athanasu-Vergu, D. Chiricéanu, G. Cosma, N. Gingold und C.-C. Parhon**, *Über die physiologische Rolle des Histamins*. Vff. berichten über Verss. über den Bluthistaminspiegel bei verschied. Tieren u. beim Menschen. Die Histaminbildung in tätigen Organen wird als notwendig zur besseren Durchblutung aufgefaßt. Bei Graviden sinkt mit Beginn der Wehen der Histamingeh. des Blutes. Es wird über dem Histamingeh. des Blutes während der Atmung berichtet, seine Verteilung zwischen Blutkörperchen u. Serum. (Presse méd. 1938. 371—74. 9/3. Bukarest, 1. medicin. Klinik der medicin. Fakultät, Krankenhaus Filantropia, klin.-med. Inst.)

H. J. SCHMI.

**Jerome E. Andes, Erlene J. Andes und Victor C. Myers**, *Guanidinähnliche Substanzen im Blut*. III. *Blutguanidin bei normaler Schwangerschaft, Schwangerschaftstoxämie und bei Zirrhosis der Leber*. (Vgl. C. 1938. I. 1147.) (J. Lab. clin. Med. 23. 9—18. Okt. 1937. Cleveland, Ohio, Western Res. Univ., Dep. Biochem. and Obstetrics.)

MAHN.

**Carl-Olof Oldfelt**, *Die Glucoseverteilung im Menschenblut und Glykolyse bei der Bereitung von eiweißfreien Filtraten nach der Methode Folins mit nicht hämolysiertem Blut*. Die Verss. des Vf. zeigten, daß Glucose (I) auch in den Blutkörperchen des zirkulierenden Blutes enthalten ist, u. das Verhältnis des I-Geh. in diesen u. im Plasma wurde mit 0,8 bestimmt. Die Blutentnahme erfolgte bei verschied. Tempp. mit oder ohne Heparinisierung der Vers.-Person. Eine Glykolyse bei der Bereitung von eiweißfreiem Filtrat nach FOLIN ist nach 10 Min. noch nicht nachweisbar, sondern erreicht erst später, je nach den Bedingungen, meßbare Werte. (Biochem. Z. 289. 67—72. 1936. Stockholm, Karolin. Inst.)

RESCHKE.

**Syōgo Tokuyama**, *Der Phenolgehalt des normalen Blutes*. In 100 ccm arteriellen Blutes beträgt die Menge freien Phenols bei Kröten 1,13 mg, bei Kaninchen 1,69 mg, in 100 ccm venösen Blutes bei Kröten 0,9 mg u. 1,4 mg bei Kaninchen. Die Bestimmungen werden mit der THEIS-BENEDICT-Meth. durchgeführt. Vf. bespricht die physiol. Bedeutung des Phenols für den Organismus. (J. Biochemistry 27. 119—40. Jan. 1938. Fukuoka, Japan, Kyushu Imp. Univ., Inst. of Physiol. [Orig.: engl.]

BAERTICH.

**José Zozaya**, *Eine physikochemische Studie an Blutseren*. II. *Analysen von fünf-hundert Fällen*. (Vgl. C. 1936. I. 3551.) Die auf Grund der physikochem. Unters. eingeteilten Gruppen entsprechen den Rkk. der Organismen auf äußere Einw. u. Krankheit. Die Unterschiede in den chem. Ergebnissen lassen auch auf Unterschiede in der Konst. der Individuen schließen. (J. physic. Chem. 42. 191—207. Febr. 1938. Gladwyne, Pennsylvania Res. Labor.)

KANITZ.

**J. Roche, J. Olmer und L. Samuel**, *Proteine im Schweiß und Serumproteine*. In den meisten Unters. ist das Verhältnis Albumin/Globulin im Schweiß größer als



im Serum (I). Bei Löslichkeitsvers. in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  enthält I entsprechend mehr lösl. Proteine. Der Überschuß der in 45% gesätt.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  lösl. Proteine besteht in der Hauptsache aus Albuminen u. einer kleinen Menge Globulin. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 125. 154—56. 1937. Strasbourg, Univ., Labor. de chim. biol. Fac. de méd. et de pharm. et Service de clin. méd. de l'Hôtel-Dieu.) BAERTICH.

**Paavo Suomalainen**, *Der Magnesium- und Calciumgehalt von Igelserum während des Winterschlafes*. Im Herbst vor Beginn des Winterschlafes zeigt das Igelserum einen Mg-Geh. von durchschnittlich 3,20 mg/‰ u. einen Ca-Geh. von 10,6 mg/‰. Zu Beginn des Januar, inmitten des tiefsten Schlafes steigt der Mg-Geh. auf 5,43 mg/‰, während der Ca-Geh. unverändert auf 10,2 mg/‰ gehalten wird. Nach den Verss. beträgt der Mg-Wert im tiefsten Winter 170% gegenüber demselben im Herbst. Die Beobachtungen des Vf. decken sich mit denen von LUSTIG, ERNST u. REUSS bei *Helix pomatia* gefundenen (C. 1937. II. 4347). (Nature [London] 141. 471. 12/3. 1938. Helsingfors, Biochem. Inst.) BAERTICH.

**L. Révol und L. Trouillas**, *Der Schwefel in seinen verschiedenen Formen in therapeutischen Seren. Einfache Ausführung der Bestimmung des mineralischen Schwefels*. Die untersuchten Seren waren Antidysenterie-, Antidiphtherie- u. Antitetanusserum. Der Gesamt-S liegt um den Wert 1 g/l (zwischen 980—1060 g/l), der Nichtprotein-S (im Trichloressigrefiltrat) ist ungefähr 170—210 g/l u. der S aus Sulfaten liegt um 64—72 mg/l Serum. Die verschied. Formen des S sind bedingt durch die Natur des Serums. Im Vgl. zum menschlichen Serum enthält das Serum des Pferdes weniger Gesamt-S, dagegen ist mehr Nichtprotein-S u. mineral. S vorhanden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 24—25. 1937. Paris.) BAERTICH.

**Robert W. Culbert, D. J. McCune und A. A. Weech**, *Verdampfungswert des Serums zur Messung von Dampfdruck, osmotischem Druck und der Konzentration gelöster Stoffe*. Nach dem Verf. von HILL wurden die Dampfdruckäquivalente von 53 Serumproben bestimmt. Sie betragen ausgedrückt in g-% NaCl 0,767—1,0859. Ebenso wurden in diesen Proben Gesamtbasen, Protein u. Nicht-Protein-N ermittelt u. aus diesen Werten wurde eine Gleichung entwickelt, die erlaubt, aus gefundenen Werten des Druckäquivalents, des Proteins u. des Nicht-Protein-N die Gesamtbasen mit einem Fehler von  $\pm 2,1$  Milliäquivalenten pro Liter zu berechnen. Ähnliche Gleichungen erlauben auch die Errechnung der anderen Variablen von 3 experimentell ermittelten Werten. (J. biol. Chemistry 119. 589—606. Juli 1937. New York, Columbia Univ.) SCHNITZER.

\* **H. Schwiegk**, *Der heutige Stand der Vitamintherapie in der inneren Medizin*. (Med. Welt 12. 151—56. 29/1. 1938. Berlin, Charité.) PFLÜCKE.

\* **W. Rust**, *Über den derzeitigen Stand der Vitamin- und Hormontherapie in der Gynäkologie*. Med. Welt 12. 156—62. 29/1. 1938. Berlin, Charité, Univ.-Frauenklinik.) PFLÜCKE.

**I. M. Heilbron**, *Pigmente, die im Fettgewebe von Pflanzen und Tieren vorkommen*. (Vgl. C. 1937. II. 79.) (Proc. Roy. Instn. Great Britain 29. 531—47. 1937. Manchester, Univ.) WALLENFELS.

**M. S. Lewinsson, T. T. Gluchenki und W. M. Kuschko**, *Die Konzentration des Carotins im Blut und seine Verteilung in den Organen je nach der Art der Einführung des Lösungsmittels und der Dosis*. Verss. an Meerschweinchen, Kaninchen u. Ratten ergaben, daß sowohl nach langdauernder peroraler Einführung von Carotin in Öl, als auch nach Fütterung mit Möhren keinerlei Anzeichen von A-Hypervitaminose festzustellen waren. Die intravenöse Zufuhr einer koll. Carotinlg. wurde ebenso vertragen, wie eine 10 Tage lang fortgesetzte Injektion von 0,5 cm einer Öllösung. Für den Menschen sind 2—3 cm einer Öllsg., intravenös verabfolgt, unschädlich. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medicina] 15. 1096—1104. 1937. Rostow a. D.) BERSIN.

**John B. Youmans, Marvin B. Corlette, Mildred G. Corlette und Helen Frank**, *Die Unzulänglichkeit von Bindehautabstrichen für die Diagnose von leichtem Vitamin A-Mangel bei Erwachsenen*. Eingehende Unterss. derartiger Abstriche von 25 n. Personen u. 9 solcher mit vermutlichem A-Mangel ergaben das Vork. großer Mengen verhornter Epithelzellen. Bei aufeinanderfolgenden Abstrichen u. solchen von jedem Auge wurden jedoch starke Schwankungen festgestellt, sowie keine bestimmten Veränderungen nach Behandlung mit Vitamin A. Die Ggw. auch großer Mengen von verhornten Zellen in solchen Abstrichen kann demnach für sich allein nicht als Beweis für beginnenden A-Mangel angesehen werden. (J. Lab. clin. Med. 23. 663—70. April 1938. Nashville, Univ., School Med., Dep. Med.) SCHWAIBOLD.



**P. L. Pavcek, W. H. Peterson und C. A. Elvehjem**, *Der Einfluß von Wachstumsbedingungen auf die Ergiebigkeit und den Gehalt an Vitamin B<sub>1</sub> der Hefe*. Es wird ein App. für Wachstum u. Gärung der Hefe beschrieben. Unterr. über die Beeinflussung des Wachstums u. Vitamin-B<sub>1</sub>-Geh. der Hefe in Glucose, Melasse u. Bierwürze. Würze zeigt die größte Steigerung des Wachstums (40%). Best. des Vitamin B<sub>1</sub> im Hühner-test ergibt für Würzehefe 10 I. U. pro g Trockenhefe, für Glucosehefe 3 I. U. Gewöhnliche Bäckerhefe enthält von 5 I. U. an Vitamin B<sub>1</sub>, Bierhefe bis 40 I. U. pro g Trockenhefe. (Ind. Engng. Chem. 29. 536—41. Mai 1937. Madison, Wis., Univ. Wisconsin.)

H. J. SCHMIDT.

**Werner Lungwitz**, *Zur Therapie und Indikation des Vitamin B<sub>1</sub>*. (Fortschr. d. Therap. 14. 144—47. März 1938. Bernau, Dr. WIENERS Nervenheilanst.) PFLÜCKE.

**Rudolf Grewe**, *Das Aneurin (Vitamin B<sub>1</sub>)*. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. 39. 252—93. 1937. Göttingen.) PFLÜCKE.

**B. Ghosh**, *Ein chemisches Reagens auf Vitamin B<sub>1</sub>*. (Vgl. hierzu PRELUUDA u. MC COLLUM. C. 1937. I. 1179.) (Sci. and Cult. 3. 172—73. Sept. 1937.) SCHLOEMER.

**S. Kalter**, *Über Vitamin B<sub>2</sub>- (Lactoflavin-) Behandlung*. Bericht über die Ergebnisse der Behandlung einer Reihe von Fällen von *Asthma bronchiale* mit B<sub>2</sub> + Adenosinphosphorsäure oder B<sub>2</sub> + Phosphat subcutan. In den meisten Fällen trat eine überraschend schnelle u. verhältnismäßig anhaltende Besserung ein. Die Bedeutung der Atmungskatalyse bei Asthma u. der Flavinatmung wird besprochen. (Wien. med. Wschr. 88. 446—47. 16/4. 1938. München.)

SCHWAIBOLD.

**Susan Gower Smith, George Margolis und Lester H. Margolis**, *Die Wirkung der Autoklavierung auf die Vitaminwirksamkeit von Nicotinsäure*. (Vgl. D. T. SMITH, C. 1938. I. 354.) Vgl.-Vers. an Hunden, die an schwarzer Zunge (entsprechend der Pellagra bei anderen Tieren) erkrankt waren, mit n. bzw. mit 5 Stdn. im Autoklav behandelter Nicotinsäure ergaben keine Unterschiede in der Wrkg. dieser beiden Substanzen (Heilung, Wachstumsanregung). Nicotinsäure verhält sich demnach auch in diesem Punkte wie der Antipellagrafaktor. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 38. 251—54. 2/4. 1938. Durham, N. C., Univ., Dep. Med.)

SCHWAIBOLD.

**I. S. Slutzki**, *Über den Vitamin C-Umsatz bei Typhus abdominalis*. Aufhebung der Darmblutungen durch intravenöse Injektion von Ascorbinsäure (bis 2,4 g). Ausscheidungen der Ascorbinsäure (I) im Harn werden hin u. wieder auch bei hohem Fieber beobachtet; es scheint, als ob der Organismus das Vitamin nicht zurückzuhalten vermag. Im allg. scheidet der Typhusranke nur wenig I mit dem Harn aus u. im Belastungstest ergibt sich ein erhöhter Bedarf. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 15. 1084—91. 1937. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk].)

BERSIN.

**E. Melzer und H. Nuss**, *Vergleichende Untersuchungen zur Frage des Vitamins-C-Defizits bei Gesunden und Tuberkulösen*. (Med. Welt 12. 164—67. 29/1. 1938. St. Blasien, Fürstb. GERBERT-Haus.)

PFLÜCKE.

**Emilio Pittarelli und Mario Pittarelli**, *Untersuchungen zur Bestimmung des Vitamins C (Ascorbinsäure)*. Vf. arbeitet zwei weitere Best.-Methoden für die Ascorbinsäure aus, die ebenfalls, wie alle bisherigen, auf der Red.-Wrkg. des Vitamins beruhen. Eine alkal. Lsg. von Rhodan ammonium gibt mit Ferrisalzen die bekannte rote Färbung, welche durch Red. in Ferro in Goldgelb umschlägt. Zur titrimetr. Best. des Vitamins wird dessen Lsg. mit Rhodan ammonium gemischt u. eine Ferrisalzlsg. geeigneter Konz. aus der Bürette zugesetzt, bis der Umschlag nach Rot eintritt. Die Meth. soll sehr gute Dienste leisten. Eine andere Meth. arbeitet mit Mercurchlorid, das in Ggw. von Ascorbinsäure zu Mercurio red. wird:  $2 \text{HgCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{HCl}$ . Es wird eine Meth. angegeben, nach welcher es gelingt, die bei der Red. freiwerdende HCl maßanalyt. zu bestimmen. Das Rk.-Optimum der Mercurirk. liegt bei  $\text{pH} = 8-9$ . (Biochim. Terap. sperim. 22. 100—06. 1935. Gabinetto Chimico dell Istituto Tecnico di Compasso.)

OESTERLIN.

**Catherine F. Gannon und Teresa McGovern**, *Pyridium als eine Störungsquelle bei der Vitamin C-Bestimmung*. In Harnunters. vor u. nach Zufuhr von Pyridium bei entsprechenden Vers.-Personen oder Zusatz von Pyridium zu Harn wurde festgestellt, daß durch diese Verb. unter solchen Umständen Ascorbinsäure vorgetäuscht wird. Eine Abtrennung der störenden Substanz ohne C-Verlust gelang nicht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 38. 267—70. 2/4. 1938. New York, Columbia Univ., Post-Graduate Med. School.)

SCHWAIBOLD.

**Hans Brockmann**, *Die antirachitischen Vitamine*. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. 40. 292—324. 1938. Göttingen.)

PFLÜCKE.



**H. U. Köttgen**, *Die Vitaminstoffbehandlung der Rachitis*. (Med. Welt **12**. 162—64. 29/1. 1938. Münster, Univ.-Kinderklin.) PFLÜCKE.

**Rudolf L. Roddy, Elizabeth Kirk Rose, Philip J. Hodes und John C. Gittings**, *Die Verwendung von Percomorphleberöl als ein antirachitisches Mittel*. Das Präp., das 8500 D-Einheiten u. 60 000 A-Einheiten je g enthielt, wurde bei 100 Kindern geprüft. Von 16 Kindern, die zu Beginn der Verss. leichte rachit. Knochenveränderungen gezeigt hatten, wurde durch 5—10 Tropfen täglich bei 14 vollständige u. bei 2 teilweise Heilung erzielt; von 84 n. Kindern wurden 63 während 4½ Monaten bei einer Dosis von 5 bis 10 Tropfen täglich vollständig geschützt; 11 Frühgeborene wurden durch gleiche Dosen ausnahmslos geschützt oder geheilt. (Amer. J. Diseases Children **55**. 526—31. März 1938. Philadelphia, Univ., Dep. Pediatrics.) SCHWAIBOLD.

**C. M. Mc Cay, Henry Paul und L. A. Maynard**, *Der Einfluß von Hydrogenierung und von Hefe hinsichtlich der Bekämpfung von Lebertranschädigung bei Pflanzenfressern und der Einfluß von Lachsöl auf die Sekretion des Milchfettes*. (Vgl. C. 1937. II. 2198; 1935. II. 75.) Während durch Lebertran (1/3 ccm je kg Körpergewicht) bei Kühen eine Senkung des Milchfettgeh. u. eine Erhöhung der JZ. des Milchfettes herbeigeführt wird, war dies bei hydrogeniertem Lebertran (F. = <53°) nicht der Fall; auch traten bei länger dauernden Fütterungsverss. bei Meerschweinchen keine Muskelschädigungen ein, wenn hydrogenierter Tran verfüttert wurde, während bei unbehandeltem Tran charakterist. Schädigungen sich entwickelten. Zufuhr größerer Hefemengen bewirkte keine Verminderung der Lebertranwirkungen. Unter gleichen Bedingungen zeigte Lachsöl nicht derartige Wirkungen wie Lebertran. (J. Nutrit. **15**. 367—75. 10/4. 1938. Ithaca, Univ., Labor. Animal Nutrit.) SCHWAIBOLD.

**Ruth Boyden, V. R. Potter und C. A. Elvehjem**, *Die Wirkung von Verfütterung großer Dosen von Kupfer an Albinoratten*. (Vgl. KLINE, C. 1935. I. 3438.) Fütterungsverss. mit Futtermischungen, die 0, 0,5, 1,0, 2,0 u. 4,0 mg Cu als CuSO<sub>4</sub> in 1 g enthielten; bei Zufuhr ad libitum nahmen die Tiere der verschied. Gruppen mit Cu-Zulagen täglich 5,05—11,8 mg Cu auf, wobei bei der Gruppe mit höchstem Cu-Geh. des Futters die Nahrungsaufnahme sehr stark eingeschränkt war. Die Nahrung mit der kleinsten Cu-Zulage wirkte leicht tox., in zunehmendem Maße die Gemische mit steigendem Cu-Gehalt. Nach 4 Wochen Vers.-Dauer war der Cu-Geh. von Blut u. Milz um das 2- bis 5-fache, derjenige der Leber um das 300-fache gegenüber n. Tieren erhöht. (J. Nutrit. **15**. 397—402. 10/4. 1938. Madison, Univ., Dep. Agric. Chem.) SCHWAIBOLD.

**E. Atzler**, *Arbeitsphysiologie*. I. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. **40**. 325—426. 1938. Dortmund.) PFLÜCKE.

**O. P. Moltchanowa**, *Zur Änderung des Stoffwechsels und des Energiewechsels im Hochgebirge (Pamir)*. Eine rasche Akklimatisierung im Hochgebirge wäre nach den Stoffwechselverss. durch ein passendes Säure-Basenverhältnis in der Ernährung möglich. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] **6**. 77—82. 1937.) SCHÖNFELD.

**P. Issajew**, *Zum Säurebasenstoffwechsel unter Bedingungen des Hochgebirges (Ost-pamir)*. (Vgl. MOLTSCHANOWA, vorst. Ref.) Beobachtungen in 3700 m Höhe. Der NH<sub>3</sub>-Harnstoffkoeff., dessen Norm 4—6,5% beträgt, war in der genannten Höhe ca. 9%. Die titrierbare Harnacidität betrug 563—852 ccm 1/10-n. Lauge (n. nach LABBÉ 200 bis 400 ccm). Die CO<sub>2</sub>-Spannung der Alveolarluft war erniedrigt (26—28 mm gegen n. 38—45 mm). Die Reservealkalität des Blutes betrug 53—38 Vol.-% CO<sub>2</sub>, war also erniedrigt. Diese Zahlen gelten für ständige Bewohner des Pamirs. Die Verschiebung im Säurebasengleichgewicht wird durch den erniedrigten O<sub>2</sub>-Partialdruck verursacht. Ernährung mit Obst u. Gemüse erscheint zweckmäßig zwecks Erhöhung der Alkalireserve. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] **6**. 83—86. 1937.) SCHÖNFELD.

**Th. Benzinger**, *Untersuchungen über die Atmung und den Gasstoffwechsel, insbesondere bei Sauerstoffmangel und Unterdruck mit fortlaufend unmittelbar aufzeichnenden Methoden*. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. **40**. 1—52. 1938. Rahlin, Erprobungsstelle d. Luftwaffe, u. Göttingen, Univ., Physiol. Inst.) PFLÜCKE.

**Frederick Hoelzel**, *Geistige Leistungsfähigkeit, Kohlenhydratstoffwechsel und ernährungsbedingte Wasseransammlung*. Vf. stellte fest (Selbstverss.), daß die günstigen Wirkungen des Fastens, die bei n. Personen u. z. B. bei Schizophrenen beobachtet wurden, offenbar durch Nebenwirkungen u. bes. durch ungeeignete Nahrungszufuhr (Kohlenhydrate) nach dem Fasten mehr oder weniger beeinträchtigt werden können. Es scheint sich dabei, wie bei der Insulinbehandlung, um eine Wrkg. des hypoglykäm. Zustandes zu handeln. (Science [New York] [N. S.] **87**. 218. 4/3. 1938. Chicago.) SCHWAIBOLD.



**C. N. H. Long** und **A. White**, *Intermediärer Kohlenhydratstoffwechsel*. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. **40**. 164—203. 1938. New Haven, Conn., USA, Yale Univ.) PFLÜCKE.

**Léon Binet** und **J. Marek**, *Die Störungen des Kohlenhydratstoffwechsels bei der Vergiftung durch Knollenblätterschwamm (Amanita phalloides)*. (Vgl. C. 1937. I. 1185.) Am Hunde wurde die Blutzuckersenkung (freie Glucose, Proteidzucker) nach subcutaner Verabreichung eines Extraktes aus *Amanita phalloides* verfolgt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **124**. 13—14. 1937.) MAHN.

**M. B. Rosenblum** und **B. A. Sapiro**, *Milz und Lipoidstoffwechsel*. Intramuskuläre Injektionen des Milzhormons *Lienin* führen bei Gesunden zu einer Cholesterinämie. Bei Kranken ist das nur dann der Fall, wenn die Milz als funktionsfähig anzunehmen ist. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medicina] **15**. 1075—79. 1937. Moskau.) BERSIN.

**P. E. Verkade**, **J. van der Lee** und **A. J. S. van Alphen**, *Untersuchungen über den Fettstoffwechsel*. XI. *Injektionsversuche an Hunden mit Natriumsalzen normaler gesättigter Dicarbonsäuren*. (X. vgl. C. 1937. II. 101; VIII. vgl. C. 1938. I. 642.) Die Befunde der früheren Unterss. mit oraler Zufuhr der entsprechenden Säuren wurden in den vorliegenden Verss. mit Injektion äquimol. Mengen der mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisierten Säuren bestätigt. Vff. betonen, daß die Ergebnisse nicht oder nicht in der Hauptsache mit einer Zunahme der „Geschwindigkeit der Oxydation“ der Dicarbonsäuren beim Ansteigen in der homologen Reihe zu erklären sind, sondern wahrscheinlich damit, daß die Dicarbonsäuren mit einer beim Ansteigen in der Reihe zunehmenden Leichtigkeit vorübergehend im Körper festgelegt werden können; in abnehmendem Maße werden sie dann unverändert im Harn ausgeschieden werden u. in zunehmendem Maße allmählich verbrannt werden können. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **252**. 163—68. 25/3. 1938. Rotterdam, Handelshochschule u. Reichseruminst.) SCHWAIB.

**Abraham White**, *Jodessigsäure und Schwefelstoffwechsel*. Die Zugabe von Jodessigsäure zur Eiweißnahrung weißer Ratten bewirkt eine starke Wachstumshemmung. Wird jetzt noch zur Diät Cystin oder Methionin zugegeben, so beginnt das Wachstum wieder. Die Unters. dieser Erscheinungen wird weitergeführt. (Science [New York] [N. S.] **86**. 588. 24/12. 1937. U. S. A., Yale Univ., Medizin. Fakultät, Labor. d. physikal. Chemie.) H. J. SCHMIDT.

**L. A. Hahn** und **G. Ch. Hevesy**, *Bildung von Phosphatiden in der durchströmten Leber*. In Durchströmungsverss. enthält fetthaltiges Blut mehr Phosphatid als normales. (Biochemical J. **32**. 342—44. Febr. 1938. Kopenhagen, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) H. J. SCHMIDT.

**Eugène Aubel**, **Wastrosław S. Reich** und **F. Michel Lang**, *Das Glykogen in der Leber*. Vff. versuchten mit milderen Methoden die seinerzeit von WILLSTÄTER u. Mitarbeitern (1934) isolierte Verb. zwischen Glykogen u. Eiweißkörper „Symplex“ herzustellen. Zu dem Zweck werden 400 g Leber von Hunden, die für die Dauer von 8 Tagen mit Zucker u. Kartoffeln ernährt wurden, sofort nach Abtrennung in  $\text{CO}_2$ -Schnee geworfen; die gefrorenen Stücke werden gepulvert u. in 1% KCN gegeben u. 2 Stdn. einwirken gelassen, sodann zentrifugiert. Der Rückstand wird erneut mit 1% KCN behandelt u. das nun zurückbleibende mit 33% KOH bei 100° hydrolysiert. Die vereinigten Auszüge werden mit wachsenden Mengen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gefällt. Die Filtrate werden dialysiert u. die eingedampfte Lsg. mit 4 Vol. A. gefällt. Der Nd. enthält 1% Glykogen, 2% N, 0,12% P (organ.) u. 0,03% P (anorgan.). Die Verteilung des Glykogens in den verschied. Fraktionen ist: im Anfangsrückstand (Desmoglykogen) 15% in Lsg. (Lyoglykogen) 85%. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **206**. 777—78. 7/3. 1938.) BAERTICH.

**T. L. Althausen** und **M. Stockholm**, *Speicherung von Glykogen in normaler und experimentell geschädigter Leber nach oraler und intravenöser Zufuhr von Dextrose*. Orale u. intravenöse Gaben von Dextrose werden in der n. u. phosphorvergifteten Leber von Ratten, die 3 Stdn. nach Zuckerzufuhr bestimmt wurde, in gleichen Mengen gespeichert gefunden. In Fällen extrem geschädigter Leber wurde sehr wenig Zucker gespeichert. Bei Zuckergaben, die über der Resorptionsfähigkeit liegen, wird die Speicherung nur bei der n. Leber noch wesentlich gesteigert. (Amer. J. digest. Diseases Nutrit. **4**. 752—58. Jan. 1938. San Francisco, USA, Univ. d. kaliforn. med. Fakultät, Abt. f. Medizin.) H. J. SCHMIDT.

**R. Ch. Kulijewa** und **P. Ch. Jusbaschinskaja**, *Temperatureinfluß auf die zuckerbildende Funktion der isolierten Leber von Warm- und Kaltblütern*. Das Verh. der isolierten Leber von Fröschen in der RINGER-Lsg. ohne Zucker wird durch die Abscheidung



einer gewissen Zuckermenge zu Beginn der Durchspülung u. nachfolgender Abnahme derselben charakterisiert. Diese Abnahme ist temperaturunabhängig. Bei Zusatz von Glucose zur RINGER-Lsg. wird bei erhöhten Temp. (30—44°) eine konstante Erhöhung des Zuckergeh. in der abfließenden Fl. beobachtet. Bei tieferen Temp., 9—10°, verringert sich sein Geh. beträchtlich. Diese Erscheinung ist reversibel. (J. Physiol. USSR [russ.: Physiologitscheski Shurnal SSSR] 21. 311—14. Aserbaidshansches Med. Inst.)

KLEVER.

**A. L. Judeless, A. M. Genkin und J. P. Korschunowa**, *Intermediäre Stoffwechselreaktionen bei Einführung von Aminosäuren. III. Der Einfluß von Glykokoll auf den Milchsäure- und Oxalsäuregehalt im Blut.* (II. vgl. C. 1937. II. 1229.) Die intravenöse Einführung von Aminosäuren (Glykokoll, Glutaminsäure u. Alanin) ruft eine Verringerung des Milchsäuregeh. im Blute (von Hunden) wahrscheinlich auf Kosten einer Erhöhung des oxydativen Zerfalls des Methylglyoxals oder der Brenztraubensäure hervor. Große Glykokollmengen ergeben eine Erhöhung des Milchsäuregeh. infolge von gleichzeitigen Veränderungen beim Zerfall u. bei der Resynth. der Kohlenhydrate. Der Oxalsäuregeh. erhöht sich bei Zuführung von geringen Glykokollmengen, bei größeren Mengen bleibt der Oxalsäuregeh. unverändert. Da das Glykokoll im allg. als Oxalatbildner dient, so muß angenommen werden, daß eine Umsetzung stattfindet, die von einem verstärkten Zerfall der Oxalsäure begleitet ist. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheski Nauk] 41. Nr. 1. 117—20. 1936. Jekaterinburg [Swerdrowski], Inst. für exp. Medizin.)

KLEVER.

**A. L. Judeless, T. A. Polossuchina und W. A. Schtscherbatskaja**, *Intermediäre Stoffwechselreaktionen bei Einführung von Aminosäuren. IV. Der Einfluß von Glykokoll auf den Brenztraubensäure- und Glykogengehalt im Blut.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die intravenöse Einführung von Glykokoll zieht eine Erhöhung des Brenztraubensäuregeh. im Blute nach sich, was auf eine Erhöhung der Oxydationsprozesse im intermediären Stoffwechsel schließen läßt. Diese Erhöhung des Brenztraubensäuregeh., die von einer Verringerung des Milchsäuregeh. begleitet ist, bestätigt die Auffassung von NEUBERG über den oxydativen Charakter der Brenztraubensäurebdg. beim Kohlenhydratspaltprozeß. Diese Vorgänge sind von einer Erhöhung des Glykogengeh. im Blute begleitet, was auf einen gekoppelten komplexen Charakter der Umwandlungen im Organismus schließen läßt. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheski Nauk] 41. Nr. 1. 121—23. 1936.)

KLEVER.

**Victor Bureau**, *Untersuchungen über die Freisetzung des Kaliums aus elektrotonischen und direkt und indirekt gereizten Muskeln.* Eine Meth. zur quantitativen K-Best. wird beschrieben. Unters. erstrecken sich auf verschied. Einw. von Gleich-u. Wechselstrom. Unterschwelliger Gleichstrom ergibt eine über das Normale herausgehende K-Freisetzung im kathod. Muskelabschnitt, die nicht als elektrolyt. Effekt aufzufassen ist. Ein solcher tritt aber im gleichen Vers. beim elektrokoagulierten Muskel auf, auf Kosten des K, das normalerweise an der Kathode frei wird. Indirekte u. direkte Reizung ergibt auch eine erhebliche Vermehrung des aus den Muskelfibrillen austretenden K. Diese Ergebnisse beruhen auf eine Ionisation organ. K-haltiger Komplexe. In Übereinstimmung mit HORTON, DE FENN u. COBB wird eine Abhängigkeit der Reizbarkeit des Muskels von der intra- u. extrafibrillären Konz. des K gefunden. (Arch. int. Physiol. 45. 40—68. Juni 1937. Lüttich, Univ., Biol. Hauptlabor.)

H. J. SCHMIDT.

**Dorothy M. Needham und R. K. Pillai**, *Kupplung von Dismutation mit Phosphatveresterung im Muskel.* Vf. zeigen, daß die Dismutation von Triosephosphat mit Brenztraubensäure mit einer Synth. von Adenylpyrophosphat aus Adenylsäure u. freiem Phosphat verknüpft ist. (Nature [London] 140. 64—65. 10/7. 1937. Cambridge, Biochem. Labor.)

H. J. SCHMIDT.

**Dorothy Moyle Needham und Raman Kochukrishna Pillai**, *Die Kupplung von Oxydoreduktionen und Dismutationen mit Phosphatveresterung im Muskel.* Es wird das Vorhandensein eines gekoppelten Vorganges von Adenylpyrophosphatsynth. u. Oxydred. im Muskelextrakt u. die Abhängigkeit beider Vorgänge voneinander gefunden. Verschied. Oxydred.-Systeme werden auf diese Rk. hin untersucht. Die Beziehungen zur HARDEN-YOUNG'schen Gleichung u. zur anaeroben Erholung werden erörtert. (Biochemical J. 31. 1837—51. Okt. 1937. Cambridge, Biochem. Labor.)

H. J. SCHMIDT.

**O. Riesser**, *Der Kohlenhydratumsatz des Muskels in neuerer Betrachtung.* Vf. fordert eine allgemeinere Betrachtung des Kohlenhydratumsatzes im Muskel unter



Berücksichtigung der tatsächlich in vivo vorhandenen Verhältnisse. (Klin. Wschr. 16. 1449—53. 16/10. 1937. Oberursel, Taunus.) H. J. SCHMIDT.

### E<sub>g</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

**A. I. Kosmin**, *Über die nichtspezifische Therapie mit hypertonen Lösungen, insbesondere durch Glucoselösung*. Die Wrkg. der intravenösen Anwendung von hypert. Lsgg. beruht auf folgenden Faktoren, die allen hypert. Lsgg. gemeinsam sind: a) auf dem massenhaften Untergang der Formelemente des Blutes, die als körperfremdes Eiweiß im Sinne einer unspezif. Reiztherapie wirken, b) auf einer Störung des osmot. Gleichgewichtes zwischen den Geweben u. dem Blut, wodurch die Prozesse des W.-Austausches beeinflusst werden. Dazu kommt als 3. Faktor die pharmakol. Wrkg., welche für jeden verwendeten Stoff spezif. ist. Bei der intravenösen Anwendung von hypert. Glucoselsgg. besteht diese in der Verbesserung oder Wiederherst. der chem. Arbeitsfähigkeit der Leber durch Zunahme des Glykogengeh., was als eine Folge der physiol. Reizung der Pankreasdrüse durch die Hyperglykämie anzusehen ist. Die Funktionstüchtigkeit des insulinären App. ist daher eine unerläßliche Voraussetzung für die Wrkg. von Glucoselösungen. (Sowjetruss. ärztl. Z. [russ.: Ssowetski wratschebny Shurnal] 41. 831—38. 15/6. 1937. Leningrad, Puschkin-Krankenhaus.) KUTSCHER.

**H. J. Deuel, Sheila Murray und Lois Hallman**, *Ein Vergleich der ketolytischen Wirkung von Bernsteinsäure und Glucose*. Bernsteinsäure verhindert selbst in hohen Dosen nicht die Ketonurie hungernder, vorher vorwiegend mit Fett ernährter Ratten. Glucose vermindert in wesentlich kleineren Gaben die Ketokörperausscheidung. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 37. 413—14. 1937. Los Angeles, Univ. of Southern California Medical School, Dep. of Biochem.) ZIFF.

**Max Mohr**, *Das Verhalten des Guanidinoglyoxalins im Tierkörper*. Hunden subcutan injiziertes Guanidinoglyoxalin wird zu 33% im Urin wieder ausgeschieden. Das Vergiftungsbild (Maus, Hund) nach Guanidinoglyoxalin ähnelt sehr dem anderer Guanidinderivate. Der Blutdruck (Hund) wird kurz gesenkt, Atropin schwächt bzw. hebt diese Wrkg. auf. Zu Vgl.-Zwecken wurde das Verh. von Glyoxalin u. Carnosin im Stoffwechsel (Hund) ermittelt. Im Urin wurden 7,6% Glyoxalin wieder ausgeschieden, während sich von Carnosin nichts nachweisen ließ. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 248. 57—64. 16/7. 1937. Würzburg, Univ., Physiol.-chem. Inst.) MAHN.

**J. P. Quigley**, *Die relative Wirksamkeit von Atropin und Novatropin auf die Magen- und Darmmotilität des nicht narkotisierten Hundes*. Atropin u. Novatropin wirken auf Magen u. Darm des narkotisierten Hundes bei intravenöser Injektion grundsätzlich gleich. Die Novatropinwrkg. geht jedoch rascher vorüber. Atropin u. Novatropin verhalten sich hinsichtlich ihrer Wrkg. auf die Motilität wie 1:6, auf die Sekretion wie 1:1,5. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 61. 30—36. 1937. Cleveland, Western Reserve Univ., Med. School, Dep. of Physiology.) ZIFF.

**K. I. Melville**, *Bronchiolarwirkungen von Acetylcholin nach Atropin und Ergotamin*. Bei enthrinten Katzen u. Hunden bewirken Adrenalin u. Acetylcholin nach Vorbehandlung mit Atropin u. Ergotamin Bronchodilatation. Nach Entfernung der Nebennieren fehlt die Acetylcholinwrkg. auf die Bronchiolen. Sie kommt also dadurch zustande, daß Acetylcholin eine Adrenalin ausschüttung aus den Nebennieren verursacht. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 58. 139—44. 28/2. 1938. Montreal, Can., MCGILL Univ., Dep. of Pharmacology.) ABDERHALDEN.

**Abraham Myerson, Max Rinkel, Julius Loman und Paul Myerson**, *Autonome Pharmakologie des Menschen. X. Der Synergismus zwischen Prostigmin und Mecholyl*. Prostigmin u. Mecholyl wirken auf Schweißdrüsen, Erröten, Magentätigkeit, Herz- u. Gefäßsystr. des Menschen synergisch. Bei therapeut. Kombination beider Stoffe ist Vorsicht geboten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 60. 296—311. Juli 1937. Mathapa, Mass., Boston State Hospital, Div. of Psychiatric Research.) ZIFF.

**D. T. Barry**, *Einige charakteristische pharmakologische Wirkungen von Yohimbin und Ergotamin*. 0,5—0,75 mg Yohimbin pro kg kehren die pressor. Wrkg. von Adrenalin bei Hunden um u. heben dessen vasokonstriktor. Wrkg. auf die Niere auf. Der pressor. Effekt u. die renale Vasokonstriktion durch Spanchnicusreizung werden durch 2 mg Yohimbin pro kg abgeschwächt, aber nicht aufgehoben. Die Pressoreffekte nach Carotisabklemmung u. zentraler Vaguserregung werden durch geringere Gaben von Yohimbin als 2 mg pro kg unterdrückt. Ergotamin hebt in Dosen von etwa 0,25 mg pro kg die renale Vasokonstriktion von Ergotamin u. Adrenalin auf u. kehrt sie gelegentlich um. Die pressor. Wrkg. des Adrenalins wird durch 0,75—1 mg Ergotamin



pro kg, die Wrkg. der Splanchnicusreizung erst durch 1,5 mg pro kg aufgehoben oder umgekehrt. Die Kreislaufwrkg. nach Carotisabklemmung u. zentraler Vaguserregung wird durch Ergotamin leichter als die nach Splanchnicusreizung, aber schwerer als nach Adrenalin unterdrückt. Ergotamin hebt die erregende Wrkg. des Adrenalins auf das isolierte Froschherz u. die schädigende Wrkg. auf die Vorhöfe des Schildkrötenherzens nicht auf. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 55. 385—401. 1937. Corbi, Univ. College, Dep. of Physiology.) ZIFP.

**H. Dold**, *Über antibakterielle Eigenschaften tierischer und menschlicher Sekrete (Hautsekret, Nasensekret, Bronchialsekret, Speichel, Milch) und pflanzlicher Ausscheidungen (Honig und andere)*. (Med. Klinik 34. 546—50. 6/5. 1938. Freiburg i. Br., Univ., Hygien. Inst.) PFLÜCKE.

**Harald G. O. Holck, Munir A. Kanan, Lucille M. Mills und Edwin L. Smith**, *Untersuchungen über geschlechtliche Unterschiede in der Toleranz von Ratten gegenüber gewissen Barbituraten und Nicotin*. Die Toleranz männlicher u. weiblicher Ratten gegenüber Nicotin u. manchen Barbituraten zeigt gewisse Unterschiede. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 60. 323—46. 1937. Beirut, Amer. Univ. Dep. of Pharmacol.; Chicago, Univ., Dep. of Physiol.; Lincoln, Univ. of Nebraska, Dep. of Physiol. and Pharmacol.) ZIFP.

**John S. Lundy**, *Neue Fortschritte in der Anästhesie*. Kurze zusammenfassende Übersicht. (J. Amer. med. Ass. 110. 434—35. 5/2. 1938. Rochester, Minn., Mayo Clinic.) ABDERHALDEN.

**C. J. Gauss und B. Wilde**, *Fünfzehn Jahre Narcylenbetäubung*. (Schmerz, Narkose, Anästhesie 10. 153—60. Dez. 1937. Würzburg, Univ.) PFLÜCKE.

**C. Dienst und B. Winter**, *Schlaf, Blutzucker und Säurebasenhaushalt*. (Z. klin. Med. 133. 91—104. 1937. Köln, Univ.) PFLÜCKE.

**T. Gordonoff**, *Physiologie und Pharmakologie des Expektorationsvorganges*. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. 40. 53—100. 1938. Bern.) PFLÜCKE.

**N. Je. Kuschew**, *Über die Behandlung von Malaria mit Acrichin*. An einer größeren Zahl von akuten u. chron. Fällen wurden sehr gute Ergebnisse erzielt; nur bei der Tropica mußte Acrichin gemeinsam mit Plasmocid gegeben werden. (Sowjetruss. ärztl. Z. [russ.: Ssowetski wratschebny Shurnal] 41. 743—44. 31/5. 1937. Saratow, Malariastation.) KUTSCHER.

**Je. M. Tarejew**, *Behandlung von Malaria mit synthetischen sowjetrussischen Präparaten*. Die besten Ergebnisse wurden allg. mit Acrichin erzielt. Es bringt im peripheren Blut alle Formen der Parasiten der Tertiania u. Quartana schnell zum Verschwinden; die Gameten werden aber nicht geschädigt. Auf die Gametozyten der Tropica wirkt das Acrichin nicht. Anfälle mit hohem Temp.-Anstieg werden schon in den ersten Tagen der Behandlung prakt. 100%ig kuptiert; es folgt eine starke objektive u. subjektive Besserung. Nur bei der hypertoxy. bösartigen Malaria ist die Wrkg. unsicher. Das Acrichin wird 10 mal langsamer ausgeschieden als das Chinin; von den Kranken wird es besser vertragen als letzteres, führt nicht zu den Erscheinungen des Cinchonismus u. zur Hämoglobinurie. Als Nachteile werden erwähnt: das Eintreten einer Pseudogelbsucht infolge Anfärbung der Gewebe, kurzdauernde dyspept. Beschwerden, Kopfschmerzen u. die sogenannte Acrichinpsychose, eine akute Bewußtseins-trübung, die nach einigen Tagen verschwindet. Weiterhin wird viel das Plasmocid verwendet, welches in seiner Wrkg. dem Plasmochin gleichwertig sein soll; nachteilig ist die neurotrope Eig. desselben, welche aber bei Einhaltung der vorgeschriebenen Dosierung kaum zu befürchten ist. (Sowjetruss. ärztl. Z. [russ.: Ssowetski wratschebny Shurnal] 41. 726—32. 31/5. 1937. Moskau, Klinik d. zentral. Tropeninstit.) KUTSCHER.

**M. A. Stewart**, *Isoamyl-o-kresol, ein neues Anthelmintikum*. Nach den Behandlungsergebnissen von Hunden mit *Isoamyl-o-kresol* ist dieses im allg. ein sehr wirksames Anthelmintikum gegen *Dipylidium caninum*. Gegen *Taenia multiceps*, *T. seriatum* u. *Dipylidium sexocoronatus* ist die Verb. dagegen unwirksam. In 4 Fällen konnten mit der Kresolverb. auch gegen *Toxocara canis* Erfolge erzielt werden. (Cornell Veterinarian 27. 338—48. Okt. 1937. Davis, Cal., Univ.) MAHN.

**W. Burns und E. W. H. Cruickshank**, *Veränderungen von Kreatin, Phosphagen und Adenylpyrophosphat in Verbindung mit dem Gasstoffwechsel des Herzens*. In durchströmten isolierten Katzen- u. Hundeherzen nimmt der Phosphagengeh. bei vollkommener Asphyxie um etwa 80%, der Adenylpyrophosphatgeh. um etwa 60% ab. In den Vorhöfen beträgt die Abnahme 21,1 bzw. 22%, in den Ventrikeln 65 bzw. 50%. Ermüdung bei genügender Sauerstoffversorgung führt zu einem Phosphagen-



verlust von 10% im Vorhof u. 25% im Ventrikel. Das Adenylpyrophosphat erfährt im Vorhof eine Abnahme von 31% im Ventrikel von 50%. Die Phosphagenabnahme des n. Herzens erreicht innerhalb von 2 Stdn. im Ventrikel bis zu 10%, der Adenylpyrophosphatverlust bis zu 25%. Extreme Ermüdung wirkt wie relative Asphyxie. Unter Einw. von Jodessigsäure deckt das Herz seinen Energiebedarf durch Fett-oxidation. Jodessigsäure scheint die Adenylpyrophosphat-synthese spezif. zu beeinflussen. Bei Aglykämie — durch Insulin — bildet das Warmblüterherz Harnstoff u. verwertet Glykokoll. Aus dem Verh. des respirator. Quotienten kann geschlossen werden, daß das Herz bei Ausschaltung der Kohlenhydratverwertung — durch Insulin oder Jodessigsäure, Fett als Energiequelle verwendet. (J. Physiology 91. 314—28. 14/12. 1937. Aberdeen, Univ., Physiol. Labor.) ZIFF.

**Alexander Simon**, *Über die Wirkung des Serumpspätgiftes auf den Blutdruck der dekapitierten Ratte*. Die intravenöse Injektion von 2—24 Stdn. alten Katzenseren steigert den Blutdruck der dekapitierten Ratte. Die Wrkg. wird durch Cocain verstärkt, durch Ergotamin umgekehrt. Auch 7—24 Stdn. alte Menschen- u. Hundeseren wirken pressorisch. Ihre Wrkg. wird aber durch Cocain u. Ergotamin nicht beeinflusst. Nach mehrmaliger Injektion werden die Gefäße gegen die pressor. Wrkg. immun. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 187. 678—83. 29/11. 1937. Budapest, Pázmány Péter-Univ., Pharmacol. Inst.) ZIFF.

**Richard Trommer**, *Zur Behandlung von Gefäßstörungen des höheren Lebensalters*. (Fortschr. d. Therap. 14. 142—44. März 1938. Berlin-Buch, LUDWIG-HOFFMANN-Spital, Inn. Abtlg.) PFLÜCKE.

**D. W. Akimow**, *Die Bedeutung des Topinambur (Helianthus tuberosus) als Nährstoff bei der Behandlung der Diabetiker*. Die in den Knollen des Topinambur enthaltenen Kohlenhydrate (hauptsächlich das *Inulin*) werden von Diabetikern sehr gut assimiliert, die Glykosurie wird geringer, die Azidose nimmt ab usw. Vermutlich wird das *Inulin* nur langsam zu der gut verwertbaren *Fructose* aufgespalten. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 15. 1149—56. 1937. Woronesz.) BERSIN.

**D. B. Marschalkowitsch, M. A. Bienstock und I. I. Litwak**, *Die therapeutische Wirkung der Hefen bei Diabetes mellitus*. Zufuhr getrockneter Bierhefe verringert die Acetonurie u. erhöht in vielen Fällen die Kohlenhydrattoleranz. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 15. 1146—48. 1937. Odessa.) BERSIN.

**Fritz Grögler**, *Erfahrungen mit der Goldbehandlung (Solganal B oleosum) bei chronischen Gelenkentzündungen*. (Med. Klinik 34. 248—49. 25/2. 1938. Prag, Deutsche Univ.) PFLÜCKE.

**A. B. Sseliski**, *Über ein neues Mittel gegen Pruritus*. Das neue Mittel besteht aus einer 5%ig. KBr-Lsg. in 25%ig. Glucoselösung. Es wurde bei Dermatosen mit Juckreiz intravenös oder intramuskulär mit Erfolg angewandt. (Sowjet-Nachr. Venerol. Dermatol. [russ.: Ssowjetski Westnik Wenerologii i Dermatologii] 1936. 1048.) KLEVER.

**Karl Christ**, *Behandlung der isolierten Blasenentzündung mit Argolaval*. Argolaval (AgNO<sub>3</sub> + Hexamethylentetramin) wird als haltbares u. wirtschaftliches Blasenheilmittel empfohlen. (Med. Klin. 34. 125. 28/1. 1938. Frankfurt a. M., Elisabethkrankenhaus, Urolog. Abt.) ZIFF.

**J. Jansen**, *Zur rectalen Chinintherapie der Grippe*. (Med. Welt 12. 170. 29/1. 1938. Düsseldorf-Kaiserswerth, Marienkrankenh., Inn. Abtlg.) PFLÜCKE.

**Fritz Rethi**, *Erfahrungen mit Septurit bei Grippe und Angina*. (Wien. med. Wschr. 88. 417—18. 9/4. 1938. Wien.) PFLÜCKE.

**C. Heinz**, *Die Behandlung des gastroduodenalen Ulcus mit Targesin*. (Med. Klinik 34. 85—86. 21/1. 1938. Marburg/Lahn, Med. Univ.-Klin.) PFLÜCKE.

**H. Ahringsmann**, *Heilung der Bangschen Krankheit durch Prontosil*. (Münch. med. Wschr. 84. 1778. 5/11. 1937. Hamburg.) PFLÜCKE.

**H. Schlothane**, *Vegetative Störungen und ihre Behandlung mit Uzaril*. (Med. Welt 12. 675. 7/5. 1938. Köln-Kalk, St. Josefshospital.) PFLÜCKE.

**Eugen Koch**, *Erfahrungen mit „Apicur“*. Anwendung des Bienengiftpräp. bei Muskellaffektionen u. Neuralgien. (Fortschr. d. Therap. 14. 29—32. Jan. 1938. Zürich.) PFLÜCKE.

**Wilfried Löwenstein**, *Die Verwendung von Schlangengift und ähnlich wirkenden Pflanzengiften in der Therapie*. Anwendung bei Carcinom u. Sarkom zur Schmerz- lindering bzw. Hemmung des Tumorstadiums, bei schmerzhaften Nerven- u. Gelenkaffektionen, Blutungen (Hämophilie, Purpura, postoperative u. retinale Blutungen), Epilepsie, Trachom, Ödemen u. Lyssa. Schlangengiftinjektion läßt das rote Blutbild,



den Rest-N-, Indican- u. Xanthoproteingeh. des Serums unbeeinflusst. Der Ca-Spiegel sinkt, der K-Spiegel steigt. Der Cholesteringeh. des Serums steigt innerhalb von 24 bis 72 Stdn. auf den doppelten Wert. Vf. fand bei Behandlung von Ca-Fällen, Arthritiden u. Neuralgien keine analget. Wrkg. der Schlangengifte. Dagegen bewährte sich Orvitol (Pflanzensaponine + Eiweiß u. Kohlenhydrate). Auch dieses führt zu einer Steigerung des Cholesterinspiegels. (Wien. klin. Wschr. 51. 302—06. 11/3. 1938. Wien, Allgem. Poliklinik, II. Medizin. Abt.)

ABDERHALDEN.

**E. Rutishauser und M. Bianchi**, *Experimentelle Studie über die Veränderungen der Serumphosphatase bei Metallvergiftungen*. Bestimmungen des Ca-, P-, Harnstoff- u. Phosphatasegeh. des Serums bei Kaninchen, die über längere Zeit mit  $MgSO_4$ ,  $LiCO_3$ ,  $NaFl$ ,  $CaFl_2$ ,  $SrFl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $SrBr_2$ ,  $CaBr_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $PtCl_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $SiO_2$  u.  $UO_2(NO_3)_2$  behandelt wurden. Regelmäßig erfuhr hierdurch die P.-u. Phosphatasemenge eine Erniedrigung, während der Ca-Geh. anstieg. Der Harnstoffgeh. zeigte keine Änderungen. Nur  $CaFl_2$  bewirkte allein eine Phosphataseverminderung ohne den Ca- u. P-Spiegel zu beeinflussen. Sehr bald nach der Vergiftung unternommene Unterss. lassen erkennen, daß der Hypercalcämie u. Hypophosphorämie eine Hyperphosphorämie u. Hypocalcämie vorangeht. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 58. 240—47. 28/2. 1938. Genève, Univ., Clinique médicale et Inst. pathologique.)

ABDERH.

**Kurt W. Franke und Alvin L. Moxon**, *Die Toxizität von peroral zugeführtem Arsen, Selen, Tellur, Vanadium und Molybdän*. Die relative Giftigkeit für weiße Ratten — gemessen am Wachstum, Futtermittelverbrauch, Mortalität u. Blutveränderungen — von per os zugeführten Salzen des Arsens, Molybdäns, Tellurs, Vanadiums u. Selens steigt — bei einer Konz. von 25—50 Teilen pro Million — in der Reihenfolge  $Na_2HASO_3$ ,  $(NH_4)Mo_2O_{24}$ ,  $Na_2TeO_4$  u.  $Na_2TeO_3$ ,  $NaVO_3$ ,  $Na_2SeO_3$ ,  $Na_2SeO_4$ . Nur Selen führte zu Veränderungen des hämatopoet. Apparates. Tellur bewirkte Alopecie. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 61. 89—102. 1937. Brookings, South Dakota State College, Dep. of Experiment Station Chemistry.)

ZIFF.

**G. B. Bonino und P. Mascherpa**, *Molekulare Symmetrie und Toxizität bei den isomeren Dichloräthylenen*. Die Wrkg. der Dichloräthylene äußert sich beim Inhalationsvers. zuerst als Reizung, später als Lähmung, die aber nicht mit einer wahren Narkose einhergeht; weiter tritt eine mäßige Anästhesie der Haut auf. Diese Wirkungen sind reversibel. Bei Fröschen, Meerschweinchen u. Mäusen ist das cis-Isomere toxischer als das trans-Isomere. — Bei Fröschen, Meerschweinchen u. Ratten ist sowohl im Inhalations- wie im Injektionsvers. das Tetrachloräthan giftiger als das Tetrachloräthylen. Auch hier handelt es sich um Lähmungserscheinungen u. nicht um wahre narkot. Wirkung. Die Wrkg. ist reversibel. — Trichloräthylen ist weniger tox. als Tetrachloräthan, aber giftiger als Tetrachloräthylen. (Arch. ital. Sci. farmacol. Vol. giubil. A. Benedicti. 1937. 21 Seiten. Bologna, R. Univ., Chem. Inst. Sep.)

GEHRKE.

**K. I. Jeligulaschwili**, *Zur Frage der toxischen Wirkung von Plasmozid*. Das Plasmozid wird kumuliert u. zeigt scharf ausgeprägte neurotrop. Eigenschaften. Bei Gaben von 0,03 zweimal täglich im Laufe von 3 Tagen mit nachfolgender 4-tägiger Pause wird ein guter therapeut. Effekt erzielt, ohne daß tox. Erscheinungen auftreten. Das Plasmozid muß unbedingt im Dunklen aufbewahrt werden. (Sowjetruss. ärztl. Z. [russ.: Ssowetski wratschebny Shurnal] 41. 1111—12. 30/7. 1937. Suchum, Städt. Trop. Station.)

KUTSCHER.

**J. J. Templeton, George Michael und J. M. Key**, *Epilationswirkung des Äthylgasolins*. Gasolin mit einem Zusatz von Tetraäthylblei (0,03%) u. Äthylendibromid (0,02%) bewirkt bei Vers.-Tieren (Ratten, Meerschweinchen, Kaninchen) Haarverlust, der bei kurzer Einw.-Dauer innerhalb 7 Wochen wieder völlig ausgeglichen wird. Größerer Tetraäthylbleigeh. im verwendeten Gasolin verursacht bei  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  der Vers.-Tiere Tod. (Arch. Dermatol. Syphilology 37. 35—42. Jan. 1938. Oakland, Cal.)

MAHN.

**W. M. Karassik**, *Die Anwendung von methämoglobinbildenden Substanzen bei Bekämpfung von Vergiftungen*. Die therapeut. Wrkg. beschränkt sich nicht nur auf die Vergiftung mit Blausäure, sondern ist auch bei Vergiftungen mit Schwefelwasserstoff, Fluoriden u. Aziden nachzuweisen. Sie beruht auf einer Komplexbldg. mit dem dreiwertigen Fe-Atom, die eine schnelle u. starke Senkung der Konz. des freien Giftes im Blute bewirkt. Es wird eine intravenöse Injektion von 10—20 ccm einer 2%ig. Lsg. von Natriumnitrit bzw. 50—100 ccm einer 1%ig. Lsg. von Methylenblau empfohlen. (Sowjetruss. ärztl. Z. [russ.: Ssowetski wratschebny Shurnal] 41. 1051—64. 30/7. 1937. Leningrad, I. Medizin. Inst., Toxikolog. Inst.)

KUTSCHER.



**J. Hellmers** und **H. Udluft**, *Vergleichende mineralogische Untersuchung einer Bergmannslunge*. Die nach verschied. chem. u. biol. Verff. aufgearbeiteten Lungen ergaben bei der endgültigen Unters. das Vorhandensein von freier  $\text{SiO}_2$  in koll. Form. Daneben wurden sämtliche wichtigen Mineralien der Nebengesteine der Steinkohlenflöze (außer Quarz) gefunden. Die freie  $\text{SiO}_2$  stammt wahrscheinlich aus zersetztem Quarz. (Z. Berg-, Hütten- u. Salinenwes. dtsh. Reich 85. 572—79. März 1938. Berlin.) GRIMME.

**Paul I. Smith**, *Über Methoden und Verfahren in der Feinlederindustrie. Infektionen durch Chrom*. Über die Entstehung u. Bldg. von Geschwüren u. Ekzemen durch Arbeiten mit Chromverb. in der Gerberei, sowie deren Verhütung durch richtige Körperpflege bzw. durch geeignete Hautpflegemittel. (Hide and Leather 95. Nr. 7. 24—25. 12/2. 1938.) MECKE.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**E. H. Vogelenzang**, *Über die Bereitung von Injektionsflüssigkeiten*. Gewisse Fieberanfalle waren durch Geh. des dest. W. an Keimen oder Abbauprod. derselben durch die Hitzesterilisierung verursacht. Vf. empfiehlt, die Lsg. kurz vor der Sterilisierung durch 2 SEITZ-Filterseiben zu filtrieren oder frisch dest. W. zu verwenden. (Pharmac. Weekbl. 74. 1478—82. 13/11. 1937. Utrecht, Stads en Academ. Ziekenhuis.) GROSZFELD.

**Peronnet** und **Genet**, *Silicagel als Salbengrundlage*. Die verschied. Methoden zur Darst. werden besprochen u. eine Vorschrift angegeben. Zu einem Vol. HCl (D. 1,19) läßt man tropfenweise eine verd. Na-Silicatlg. (1 + 3 W.) zufließen. Wenn 12—13 Voll. zugetropft sind, erhält man eine gallertige Masse. Nach Absaugen u. Waschen auf der Nutsche wird die M. mit ca.  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichtes Glycerin verrührt u. bildet dann eine geeignete Salbengrundlage. Rezepte. (J. Pharmac. Chim. [8] 26 (129). 490—97. 16/12. 1937.) PETSCH.

**Jack Marris Rowson**, *Die Wirksamkeit des zusammengesetzten Traganthpulvers als Emulgiermittel*. Der Zusatz von Gummi arabicum zu Traganthschleim ruft eine weiße Ausflockung hervor, u. die mit verschied. Viscosimetern gemessene Viscosität war wesentlich niedriger als die der Einzelkomponenten. Die Fähigkeit dieser Mischung, feste Teilchen zu suspendieren, war ebenfalls geringer, ein Elektrolytzusatz änderte daran sehr wenig. Ein Zusatz von Stärke oder Zucker zu Traganthschleim erzeugte keine ähnlichen Erscheinungen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 404—12. Juli/Sept. 1937.) PETSCH.

**Norman Glass**, *Herstellung und Eigenschaften der Wismutsubjodide*. Das aus Bi-Subnitrat durch Umsetzung mit KJ hergestellte Bi-Oxyjodid entspricht meist nicht der Zus.  $\text{BiOJ}$ . Das aus Bi-Nitratlg. mit KJ ausgefallte amorphe Prod. kommt dieser Zus. sehr nahe. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 357—63. Juli/Sept. 1937. LESCHER and WEBB Ltd., Labor. Messrs. EVANS Sons.) PETSCH.

**T. H. Hopper**, *Manganbutyrat. Wirkungen der Sterilisation in der Hitze*. Lsgg. von Manganbutyrat (1%ig, 0,5%ig u. 0,1%ig) wurden bei 80°, im strömenden Dampf u. im Autoklaven sterilisiert. Es trat in allen Fällen Zers. ein. Ein Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oder von NaCl verstärkte die Zersetzung. (Pharmac. J. 140 ([4] 86). 4. 1/1. 1938. Middlesbrough, MIDDLETON & Co., Ltd., Labor.) PETSCH.

**M. A. Lesser**, *Die Benzoate*. Es werden die Eigg. einiger therapeut. wirksamer Benzoate besprochen, z. B. Natriumbenzoat, Ammoniumbenzoat, Benzylbenzoat, Amino-benzoesäureäthylester (Benzocain oder Anästhesin), p-Aminobenzoesäure-n-butylester (Butesin) u. m-Amino-p-oxybenzoesäuremethylester (Orthoform). (Drug Cosmetic Ind. 42. 46—48. 60. Jan. 1938.) ELLMER.

**Dino Ponte**, *Über Pyramidoncamphorate*. Vf. bestimmte die F.-Diagramme von Mischungen aus Pyramidon u. Camphersäure in wechselndem Verhältnis. Die erhaltenen Werte wurden mit den FF. der verschied. Pyramidoncamphorate des Handels verglichen. Hierbei ergab sich, daß die Pyramidoncamphorate keine Salze sind, sondern nur physikal. Gemische der Einzelkomponenten, einerlei wie sie hergestellt wurden. Das sogenannte saure Pyramidoncamphorat ist ein mol. Gemisch von Camphersäure u. Pyramidon. (Boll. chim. farmac. 76. 677—82. 30/12. 1937. Turin.) GRIMME.

**Perotti Antonio**, *pH-Änderungen in Diäthylmalonylharnstofflösungen durch Einwirkung von Pyrazolonverbindungen*. Vf. bestimmte die pH-Zahlen von Veronal-, Antipyrin- u. Pyramidonlsgg. abfallender Konz., allein u. in verschied. Mischungsverhält-



nissen. Die erhaltenen Werte sind in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. (Boll. chim. farmac. **77**. 1—14. 15/1. 1938. Mailand.) GRIMME.

**S. N. Matzko**, *Die Gewinnung von Carotin aus Karotten*. (Unter Mitarbeit von **W. N. Belechowa**.) Die Abscheidung des Carotins aus dem Mohrrübensaft läßt sich in techn. Maßstabe am besten durch Ausfällung mit Aluminiumsulfat durchführen. Aus dem Preßkuchen u. aus dem  $Al_2(SO_4)_3$ -Nd. läßt sich im SOXHLET-App. mehr Carotin extrahieren als bei der Perkolatation, wobei ein Zusatz von A. zum Bzn. oder PAe. die Extraktion beschleunigt. Beim Kochen der PAe.-Lsgg. des Carotins in Ggw. von Zinn u. Nickel wird nur wenig Carotin nach 3—3½ Stdn. zerstört. Auf Grund der durchgeführten Verss. wird ein Schema für die techn. Gewinnung des Carotins vorgeschlagen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] **6**. Nr. 2. 103—18. 1937. Moskau, Zentralinst. f. Ernährung.) KLEVER.

**S. Matzko**, *Der Carotingehalt im Saft und den Preßrückständen von Karotten*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Verteilung des Carotins zwischen dem Saft u. den Preßrückständen zeigte, daß bei der Zerkleinerung der Karotten in einer Fleischhackmaschine etwa ¼ des Carotingeh., beim Zerreiben auf einer Reibe dagegen etwa die Hälfte des Carotins in den Saft übergeht. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] **6**. Nr. 2. 119—24. 1937.) KLEVER.

**Arthur H. Bryan**, *Antiseptischer Wert von Zahnpflegemitteln*. (Vgl. C. 1937. I. 3828.) Vf. hat an einer größeren Anzahl von Vers.-Personen die baktericide Wrkg. von Zahnpflegemitteln auf die Mundflora untersucht. Die Verss. zeigen die Nützlichkeit des Gebrauchs dieser Präparate. (Drug Cosmetic Ind. **42**. 164—66. 170. Febr. 1938.) ELLMER.

**C. G. van Arkel**, *Literaturübersicht über Prontosil und verwandte Verbindungen*. Sammelreferat. (Pharmac. Weekbl. **75**. 389—97. 9/4. 1938.) GROSZFELD.

**J. R. Risquez**, *Vernichtung pathogener Keime im Wasser durch Weinsäure*. Verss. an Typhus-, Paratyphus-, Dysenterie- u. Colibakterien ergaben, daß das pH einer Lsg. von 3,5 g Weinsäure auf 1 l W. geeignet ist, um die infizierte Lsg. in 20 Min. zu sterilisieren. Anschließend Neutralisation mit  $NaHCO_3$ . Vielleicht prakt. Bedeutung für Trinkwässer. (Bol. Ministerio Sanidad Asist. soc. **1** (2). 1157—60. Okt./Nov. 1937. Caracas, Labor. de Bacteriol. y Prastitologia.) BOHLE.

**C. L. M. Brown**, *Bemerkungen über Eusol und camphorierten Kalk*. Der Geh. an akt. Cl im Eusol ist abhängig von der Lagertemp. u. schwankt deshalb mit der Jahreszeit. Eusol muß kühl (unter 9°) gelagert werden. Beim Gefrieren friert W. aus u. konz. die unterchlorige Säure. Die Herst. von camphoriertem Kalk wird besprochen u. der W.-Geh. von aus alkoh. Lsg. durch W. gefällttem Campher bestimmt. (Kurven u. Tabelle.) (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **10**. 396—403. Juli/Sept. 1937. BLACKWELL HAYES & Co., Ltd., Labor.) PETSCH.

**S. G. Liversedge**, *Die Untersuchung von Calciumnatriumlactat*. Vf. bespricht die Best. von Na, Ca, Milchsäure u. W. im Na-Ca-Lactat. W. wird durch Trocknen bei 130° bestimmt, Ca als Oxalat gefällt, Na nach KAHANE (C. 1930. II. 2675) mit  $Mg-UV_2$ -Acetat gefällt u. die Milchsäure durch Titration mit K-Bichromat bestimmt. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **10**. 364—68. Juli/Sept. 1937.) PETSCH.

**P. Kuiper**, *Die Gehaltseinstellung von Extractum opii*. Bei Einstellung von Pulvis opii mit Milchzucker findet man nach der Meth. der Nederl. Pharmakopöe zu wenig Morphin. Bei der Morphinbest. in Opiumextrakt stört Milchzucker an sich die Best. nicht. Wenn man hiernach in Opiumextrakt des Handels zu wenig Morphin findet, empfiehlt sich Wiederholung mit mehr  $NH_4Cl$ . Bei Verwendung der vierfachen Menge davon werden richtige Gehh. gefunden. (Pharmac. Weekbl. **75**. 312—17. 19/3. 1938. Amsterdam, Univ.) GROSZFELD.

**G. F. Hall und A. D. Powell**, *Die Bestimmung von Acriflavin und verwandten Verbindungen in pharmazeutischen Zubereitungen und in Verbandstoffen*. Zur Best. von Acriflavin, Euflavin u. a. Diaminoacridinderivv. wird die Lsg. (enthaltend 20—200 mg) auf ca. 200 ccm verd. u. mit HCl gerade kongouosauer gemacht. Dann wird 1 g kryst. Na-Acetat u. ein Überschuß  $\frac{1}{50}$ -mol. K-Ferricyanidlsg. unter Rühren zugegeben. Nach 30 Min. wird abfiltriert. Zum Filtrat gibt man 1 g NaCl, 0,5 g KJ u. 5 ccm Zn-Sulfatlsg. (30%/ig). Nach 3 Min. wird das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. 1 ccm  $\frac{1}{100}$ -mol. Ferricyanid entspricht 88,8 mg Acriflavin, 77,9 mg Euflavin oder 92,1 mg Proflavin. Zur Best. des Geh. von Verbandstoffen wird die Acridinverb. mit schwach HCl-haltigem A. (1% verd. HCl) im Soxhlet extrahiert, anschließend mit 50 ccm W. verd., der A. abdest. u. die wss. Lsg. zur Entfernung von Fettsubstanzen mit 25 ccm



Chlf. ausgeschüttelt. Salben werden zur Best. in Chlf. gelöst u. das Acridinderiv. mit verd. HCl ausgeschüttelt. Glycerin u. Gelatine stören, um die Fehler gering zu halten, wird die Rk. mit Ferricyanid unter Eiskühlung vorgenommen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 486—97. Juli/Sept. 1937.)

PETSCH.

**H. Berry** und **E. K. Samways**, *Die Schärfeerte von Capsicum und Capsicum-tinktur*. Die Schärfeerte wurden durch Verdünnen von Capsicumauszügen mit 5%ig. Zuckerlsg. u. Geschmacksprüfung bestimmt. Zwischen diesen Werten u. der Farbe der Tinkturen sowie dem % Geh. der Droge an Petrolätherlöslichem bestehen keine Beziehungen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 387—95. Juli/Sept. 1937. Coll. of the Pharmaceutical Society.)

PETSCH.

**M. J. Papavassiliou** und **S. N. Libérato**, *Die Reaktion von Beam im Sachverständigengutachten*. Vff. diskutieren an Hand eines gerichtlichen Falles die einzelnen Nachw.-Methoden für Haschisch u. stellen Verss. an, Bedingungen u. Spezifität der BEAMschen Rk. zu prüfen. Zur Ausführung der Rk. wurde 1 g Haschisch in der Reibschale mit 30 ccm PAe. verrührt u. nach 10 Min. abfiltriert. Das Filtrat wurde in einer Porzellanschale eingedampft u. der Rückstand mit einigen Tropfen 5%ig., alkoh. KOH versetzt. Nach 4—5 Min. (bei Zimmertemp., auf dem W.-Bad schneller) tritt eine dunkelviolette Färbung auf. Alle untersuchten Proben gaben die Rk., sogar eine Probe, die seit 1912 unter den ungünstigsten Bedingungen aufbewahrt war. Die Stärke der KOH war ohne Einfluß. In gleicher Weise wurden noch untersucht: Coriandrum sativum, Carum multiflorum, Pimpinella anisum, Flor. caryophylli, Piper cubeba, Sem. myristicae, Macis myristicae, Fruct. vanillae, Fr. carvi, Fr. foeniculi, Fr. pimenta off., Fruct. cardamomi, Herba origani, Herba thymi, Rosmarinus off., Laurus nobilis, Pyrethrum, Rad. liquiritiae, Alcana tinctoria u. Cinnamomum cassia. Ähnliche Farbrrk. geben nur Vanille, Zimt u. Alcana, doch ist Verwechslung mit der Rk. des Haschisch unwahrscheinlich. (J. Pharmac. Chim. [8] 27 (130). 19—32. 1/1. 1937. Athen, Univ.)

PETSCH.

„Remed“, **Chemicko-Pharmaceutická Továrna Akc. Spol.**, Prag, *Herstellung einer Phenylcinchoninsäurelösung* für Injektionen. Man löst 90 (g) Phenylcinchoninsäure (I) oder deren Deriv. in 1000 ccm W., in welchem vorher 60 g Piperazin (II) aufgelöst worden waren. Das II bewirkte die Bldg. einer labilen Verb. mit I, die in W. lösl. ist. (Tschech. P. 58 486 vom 5/3. 1935, ausg. 25/6. 1937.)

KAUTZ.

**Aktiebolaget Astra Apotekarnas Kemiska Fabriker**, Södertälje, Schweden, *Mittel mit darmstimulierender und blutdrucksenkender Wirkung*. Das Ausgangsmaterial — Hirn u. Darmmuskulatur von Pferden, Rindern, Schafen u. Schweinen — wird in mit Salzsäure auf einen pH von etwa 4 gebracht u. gekocht. Der vollständig klare Extrakt wird konz. u. bei einem pH von etwa 3 mit einem gleichen Vol. gesätt.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. behandelt. Ein reineres Prod. erhält man durch Lösen des durch Ausalzen erhaltenen Stoffes in W. u. Zusatz von A., so daß die Eiweißstoffe gefällt werden. Durch Behandlung der von der Fällung abgetrennten Lsg. mit Aceton erhält man den wirksamen Stoff. (Schwed. P. 91 624 vom 28/12. 1935, ausg. 3/3. 1938.)

DREWS.

[ukrain.] **L. Moreiniss**, *Die Grundlagen der pharmazeutischen Chemie*, 3. erg. u. verb. Aufl. Kiew: Dershmedwidaw. 1937. (545 S.) 12.50 Rbl.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Herbert Starke**, *Wie fotografiert man chemische Laboratoriumsapparate?* Übersicht über Mittel u. Methoden zur Aufnahme von chem. App. mit Hilfe von Tages- u. Kunstlicht. (Chem. Apparatur 25. 77—80. 10/3. 1938.)

SKALIKS.

**Th. Lanser**, *Neuer ventilloser Syphonheber aus deutschem Werkstoff*. Am Scheitelpunkt des Hebers ist ein aus säurefestem Steinzeug hergestellter Zwischenbehälter angebracht. Im Mittelpunkt seiner Grundfläche ist an einem Rohrstutzen das Steigerrohr aus Kautschuk angeschlossen. Zwei weitere Stutzen sind am oberen u. unteren Rande des Mantels angebracht; sie sind durch kurze Gummischläuche mit 2 Schenkeln eines T-Stückes verbunden, an dessen 3. Schenkel der Ablaufschlauch befestigt ist. Durch Füllen des Zwischenbehälters über das Auslaufrohr u. Senken desselben ist der Heber betriebsfertig. (Chemiker-Ztg. 62. 281. 16/4. 1938.)

HAEVECKER.

**H. Kaunitz** und **A. Marko**, *Über einen Ultrazentrifugenkreisel von hoher Leistungsfähigkeit*. Es wird ein prakt. Bedürfnissen entsprechender Ultrazentrifugenkreisel be-



schrieben, dessen Prinzip auf dem „ärodynam. Paradoxon“ (vgl. u. a. MC BAIN, C. 1936. I. 1460) beruht. In dem Kreisel, der einen Durchmesser von 40 mm hat, lassen sich 1,6 cm Fl. bei 200 000 Umdrehungen/Min. zentrifugieren. Die Zentrifugalkraft beträgt dann für die mittlere Fl.-Schicht das 465 000-fache der Erdschwere. Der mit Preßluft betriebene App. weist eine Reihe von Hilfseinrichtungen, wie einen photoelektr. Tourenzähler, eine automat. Regulierung der Preßluftzuleitung u. eine Absaugvorr. auf, die selbst bei der höchsten Umdrehungsgeschwindigkeit das Absaugen von Fl. bis zu einer gewünschten Schichthöhe gestattet. (Mikrochim. Acta 2. 24—34. 25/10. 1937. Wien, Univ., I. Medizin. Klinik.) WOECKEL.

**István Schröd**, *Temperaturmessung mittels Barretter*. Zweck der Unters. war die Ermittlung der höchsten Empfindlichkeit der Temp.-Messung strömender Gase oder Fl. mittels elektr. stromdurchflossener Barretter in Verb. mit aperiod. Zeiger- oder Registriergalvanometern, wobei der Heizstrom des Barretters so schwach gewählt wurde, daß die Temp. desselben infolge der Veränderung der Abkühlungsverhältnisse prakt. nicht beeinflußt wurde. Zu einem Galvanometer von bestimmtem Widerstand u. bestimmter Empfindlichkeit bzw. zu bestimmter Barretterlänge kann ein Barretterdurchmesser gewählt werden, bei welchem die höchste Temp.-Empfindlichkeit erzielt wird. Es wurden weiter die Veränderlichkeit des Widerstandes u. des Temp.-Koeff., sowie die Wärmeabgabe des Barretters in Abhängigkeit vom Durchmesser desselben bestimmt. (Technika 19. 7—10. Jan. 1938. Budapest, Univ. f. Techn. u. Wirtsch.-Wissenschaften. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**L. Ju. Kurtz** und **W. G. Woano**, *Thermostat mit Selbstregulierung von tiefen Temperaturen*. Vff. konstruieren unter Anwendung von fl. Luft einen Thermostaten, mit dem es möglich ist, tiefe Temp. (von 0 bis  $-150^{\circ}$ ) während einigen Tagen mit einer Genauigkeit von  $\pm 1^{\circ}$  zu unterhalten. Dieser Thermostat verbraucht z. B. zur Abkühlung auf  $-40$  bis  $-60^{\circ}$  1— $1\frac{1}{2}$  l. Luft, u. zum Einhalten dieser Temp. während 12 Stdn. weitere 3 l. Die Arbeit enthält genaue Beschreibung des Thermostaten. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 107—08. Jan. 1937. Leningrad, Staatl. opt. Inst.) V. KUTEPOV.

**K. Trott**, *Fortlaufende Untersuchung faserförmiger oder feinkörniger Stoffe in der Durchflußkammer*. Beschreibung u. Abb. einer Durchflußkammer, in welcher die Proben schußartig, etwa wie Filmbilder vor der Kamera vorbeilaufen. Geeignet für die laufende mkr. Unters. z. B. der Holländerstoffe in der Papierindustrie. (Chem. Apparatur 25. 91—92. 25/3. 1938. Pforzheim.) SKALIKS.

**A. M. Gaudin**, *Die Identifizierung undurchsichtiger fester Körper durch Bildung selektiver Anlauffarben*. I. (Vgl. C. 1936. I. 600. 2812.) Die Meth. der mkr. Best. von Mineralien durch Bldg. selektiv gefärbter Oberflächenschichten (Anlauffarben) ist allg. anwendbar. Vf. entwickelt eine opt. Analyse dieser Phänomene für den allgemeinsten Fall, daß die Brechungsindices des Minerals, der Anlauffarbenschiebt u. der darüberliegenden Schicht (Luft oder Öl) verschied. sind. Unter diesen Voraussetzungen werden die Beziehungen zwischen Anlauffarben u. Anlauffarbenschiebdicken für gerade u. schiefe Beleuchtung sowie für Luft- u. Ölimmersion abgeleitet. — Die Theorie stimmt gut mit den experimentell gefundenen Werten überein. (J. physic. Chem. 41. 811—59. Montana, Butte, Montana School of Mines.) SCHRECK.

**William R. Jones**, *Erzmikroskopie und ihre praktische Anwendung*. Beschreibung der Methoden zur Herst. von Erzschliffen u. ihrer Beobachtung im reflektierten Licht. Die einzelnen Bestandteile werden teils durch ihr Aussehen, durch ihr Verh. im polarisierten Licht u. teils durch Anätzen identifiziert. Die Bedeutung der Meth. für die Weiterverarbeitung von Erzen wird an Beispielen gezeigt. (Bull. Instn. Min. Metallurgy Nr. 403. 35 Seiten. April 1938. Royal School of Mines, Geological Departm.) LINKE.

**J. D. H. Donnay**, *Ein kleiner Satz von Gittern für die Bestimmung nichtopaker Mineralien*. (Amer. Mineralogist 23. 91—100. Febr. 1938. Baltimore, JOHN HOPKINS Univ.) GOTTFRIED.

—, *Lithiumfluoridkristalle für optische Instrumente*. Es wurde ein Verf. ausgearbeitet zur Herst. von opt. klaren LiF-Krystallen mit einem Durchmesser von 4 inch. u. einer Länge von 4—5 inches. Die Verwendungsmöglichkeiten werden kurz angegeben. (J. sci. Instruments 15. 111. März 1938. Cleveland, The Harshaw Chemical Co.) GOTTFRIED.

**L. V. Foster**, *Ein polarisierender Vertikalilluminator*. An Stelle der üblichen Glasplatte u. eines Reflektors wird ein Kalkspatprisma benutzt. Der außerordentliche Strahl gelangt auf die Probe u. wird durch das geeignet geschnittene Prisma in das



Okular reflektiert. Das Einbringen einer  $\frac{1}{4}$ - $\lambda$ -Platte in den Strahlengang bewirkt Hellfeldbeleuchtung. (J. opt. Soc. America 28. 124—26. April 1938. Rochester, New-York, Bausch u. Lomb Optical Company.) LINKE.

**W. F. de Jong**, *Zwei Spektrometer für Röntgenanalyse*. Es werden zwei neue Kameratypen für Drehkristall- u. Pulveraufnahmen beschrieben. Bei der Drehkristallkamera werden gleichzeitig 2 Aufnahmen hergestellt, u. zwar die eine auf einem festliegenden Film, die zweite auf einem rotierenden Film. Bei der Kamera für die Pulveraufnahmen hat der Filmzylinder die gleiche Achse wie der eintretende Röntgenstrahl. (Nature [London] 140. 768. 30/10. 1937. Delft, Techn. Hochschule, Labor. voor Delftstofkunde.) GOTTFRIED.

**Howard Tatel und Ralph Hultgren**, *Schnelle und genaue Vermessung der Linienlagen bei Röntgenfeinstrukturaufnahmen mittels Kathodenstrahloscillographen*. Vff. haben ein Gerät entwickelt, das unter Zuhilfenahme von Photozellen u. einem Kathodenstrahloscillographen Linienlagen zu bestimmen gestattet. Die Meth. erlaubt eine bemerkenswerte Genauigkeit u. kann auch für Intensitätsmessungen ausgebaut werden. Das Gerät hat den Vorzug, billiger zu sein als die üblichen registrierenden Photometer, dazu ist es in der Bedienung sehr einfach. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 9. 47—50. Febr. 1938. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Graduate School of Engineering.) SCHOON.

**Harley A. Wilhelm**, *Quantitative spektrographische Analyse. Vergrößerte Genauigkeit bei der logarithmischen Sektormethode*. Beschreibung eines neuen Okulars zum Beobachten von Linien, die nach dem Sektorverf. aufgenommen sind. In dem Okular befinden sich eine Skala u. eine einer Spektralaufnahme entnommene Linie eines geeigneten Schwärzungsverlaufes, die als Vgl.-Normale zur Best. des Schwärzungsverhältnisses der Linien dient. Die Fehler in der Best. der Intensitäten der Linien werden auf die Hälfte bis  $\frac{1}{3}$  herabgesetzt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 170 bis 172. 15/4. 1937. Ames, Iowa, Iowa State College.) LINKE.

**V. M. Albers und H. V. Knorr**, *Ein selbsttätig schreibendes photoelektrisches Spektralradiometer*. Es wird ein selbstaufzeichnendes Spektralradiometer zur Messung von Absorptionsspektren im Sichtbaren u. dem nahen Ultrarot beschrieben. Es wird ein HILGER-Quarzmonochromator u. eine photoelektr. Zelle des Emissionstyps angewandt. Der photoelektr. Strom wird verstärkt u. bewirkt die Aufzeichnung. (J. opt. Soc. America 28. 121—23. April 1938. Kettering Foundation for the Study of Chlorophyll and Photosynthesis, Antioch Coll. Yellow Springs Ohio.) LINKE.

**I. M. Kolthoff und L. S. Guss**, *Säure-Basenindikatoren in Methanol*. (Vorl. Mitt.) Es werden die Ergebnisse einer Unters. der Dissoziation von Säure-Basenindikatoren in reinem Methanol vorgelegt. Sämtliche Verss. mit Säuren (Benzoessäure, Salicylsäure, Trichloressigsäure) u. Basen (NaOH) wurden in Ggw. von Sulfo-phthaleinen, Methylrot, Methylgelb u. Methylorange, gepuffert durch LiCl, NaBr unter Anwendung der Erfahrungen von LUND u. BJERRUM (1931) bzw. GILLESPIE (1920) ausgeführt. Die Konstanten der verschied. Indikatoren sind tabellar. (6) zusammengestellt. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg Ser. chim. 22. 264—71. 1938. Minneapolis, Univ., Chem. Inst.) NORD.

**C. J. van Nieuwenburg**, *Über die maßanalytische Bestimmung kleiner Wassermengen mit Hilfe von Zimtsäurechlorid*. Vf. schlägt als Ersatz für das teure u. schwieriger herstellbare Naphthyl-Oxychlorphosphin zur  $H_2O$ -Best. nach LINDNER Zimtsäurechlorid  $C_6H_5CH:CHCOCl$  vor. Die Beleganalysen für  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  zeigen gute Werte, die nur in der 2. Dezimalstelle Unterschiede gegenüber dem theoret. Wert aufweisen. (Mikrochim. Acta 1. 71—74. 5/4. 1937. Delft, Univ. [Orig.: engl.]) ECKSTEIN.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**L. van Itallie**, *Eine Reaktion auf freien Schwefel*. Bringt man in 4-n. NaOH eine Spur (1 mg) S u. dann etwas Pyridin, so entsteht eine schön blaue Färbung des Pyridins, die nach einiger Zeit in grün u. dann in braun übergeht, wenigstens wenn etwas mehr S genommen wurde. Ähnlich wirkt auch Aceton, nur ist dann die Farbe weniger schön u. neigt mehr nach grün. Beschreibung einiger Verss. mit konzentrierteren Lsgg. von S + Pyridin + NaOH, S + Aceton + NaOH sowie von  $Na_2S$  + Pyridin, die beim Verdünnen ebenfalls Färbungen lieferten. Vf. vermutet als Ursache der Farbänderungen koll. Lösungen. (Pharmac. Weekbl. 75. 278—80. 12/3. 1938. Leiden.) GD.

**H. Lohfert**, *Über eine einfache Trennungsmethode von  $SO_2$  und  $SO_3$  in den Röstgasen und  $N_2O_5$ -haltigen Abgasen von Schwefelsäureanlagen*. Durch eingehende, ausführlich beschriebene Verss., bzgl. deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, wurde gezeigt, daß das Verf. von KRAUS (C. 1935. I. 3959) zur Trennung von  $SO_2$

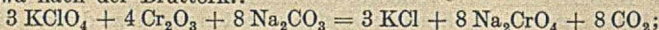


u.  $\text{SO}_2$  in Röstgasen zu hohe Werte liefert. Vf. beschreibt eine Filtermeth., die die Durchführung der Best. von  $\text{SO}_2$  u.  $\text{SO}_3$  in derselben Gasprobe nicht nur in Röstgasen, sondern auch in  $\text{N}_2\text{O}_3$ -haltigen Abgasen gestattet. Die Best. erfolgt so, daß das Gas nacheinander durch die SCHOTTschen Gasfilter 7 G 1, 7 G 2, 7 G 3, 7 G 4 u. dann durch 2 mit n. NaOH gefüllte Waschflaschen gesaugt wird. Bei Röstgasen wurden 10 l Gas mit einer Geschwindigkeit von 5 l/Stde., bei Kamingasen 100 l mit einer Geschwindigkeit von 10—20 l/Stde. abgesaugt. (Angew. Chem. 51. 228—31. 23/4. 1938. Bochum, Chem. Industrie A.-G.)

**Kotelnikow**, *Eine Methode zur Bestimmung von Schwefelsäure in konzentrierter Salpetersäure*. Zu der  $\text{HNO}_3$  enthaltenden Mischung wird Formalin zugegeben u. auf dem W.-Bade eingedampft. Das Formalin reagiert mit der  $\text{HNO}_3$  unter Bldg. von NO. Nach dem Eindampfen werden noch 2—3 Tropfen Formalin zugegeben. Falls noch unzersetzte  $\text{HNO}_3$  zugegen ist, reagiert diese unter Bldg. von NO u. es muß noch einmal eingedampft werden. Fällt die Probe negativ aus, so wird die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  maßanalyt. bestimmt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 1280—82. Okt. 1937. Stalingorsk, Chem. Labor. d. Chimkombinates.)

**N. A. Tananajew** und **M. S. Woschtschinskaja**, *Fraktionierter Nachweis von  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  und  $\text{JO}_3^-$ -Ionen*. Zum Nachw. der Chlorat- u. Bromationen wird die zu untersuchende Probe in der Kälte mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt u. der entstehende Nd. abfiltriert. Das Filtrat wird nach Zugabe von etwas Zn-Staub mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, 1 Min. stehen gelassen, mit konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt u. bis zur Auflsg. des grauen Ag-Nd. gekocht. Bei Ggw. des Chlorations bildet sich ein Nd. von AgCl. Der mit  $\text{AgNO}_3$  anfangs gebildete Nd. wird auf Bromat untersucht. Zu diesem Zwecke versetzt man ihn nach mehrmaligem Auswaschen mit W. so lange mit einer gesätt. Lsg. von  $\text{KJO}_3$ , bis kein weißer Nd. mehr entsteht. Alsdann wird die über dem Nd. stehende Lsg. gekocht, dekantiert, mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert, mit einer gesätt. Lsg. von Mangannitrat versetzt u. gekocht. Die Ggw. des Bromations wird durch die Bldg. eines braunen Nd. der manganigen Säure charakterisiert. Zum Nachw. des Jodations wird eine andere Probe der zu untersuchenden Lsg. mit dem gleichen Vol. einer gesätt.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg., 1 Tropfen konz. Lauge versetzt u. 1 Min. lang gekocht. Der entstehende Nd. wird abfiltriert, in  $\text{HCl}$  (1 : 2) gelöst u. zu einer Lsg. von 1 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4) u. 2 ccm  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (0,5-n.) gegeben. In Ggw. des Jodations wird die Lsg. gelb bis rotbraun. Die Verwendung von Stärke erhöht die Empfindlichkeit der Reaktion. Die Feststellung der aufgezählten Ionen in Ggw. der  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  sowie von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen erfordert nach der beschriebenen Meth. 20—30 Minuten. Bzgl. der Genauigkeit der beschriebenen Meth. wurde festgestellt, daß man in 5 ccm einer reinen Lsg. von  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$  oder  $\text{KJO}_3$  entsprechend noch 0,0076 mg, 0,83 mg u. 0,13 mg des betreffenden Salzes nachweisen kann. Bei gleichzeitiger Anwesenheit der 3 Anionen wird die Empfindlichkeit der Nachw.-Rk. nur für das Chloration verringert (u. zwar bis auf 0,1 mg  $\text{KClO}_3$ ). In Ggw. von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ -Ionen oder des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ions beträgt die Empfindlichkeit des Nachw. auf 5 ccm Lsg. für  $\text{KClO}_3$  1,53 mg; für  $\text{KBrO}_3$  8,3 mg u. für  $\text{KJO}_3$  10,70 mg. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1118—1121. Juni 1937. Kiew, Industr. Inst., Analyt. Lab.)

**W. Biber** und **F. Barskaja**, *Jodometrische Bestimmungsmethode der Perchlorate und vergleichende Prüfung einiger Methoden der quantitativen Bestimmung der Perchlorate*. Für die Best. von  $\text{ClO}_4^-$  schlagen Vf. ein Verf. vor, bei dem die Perchlorate mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Ggw. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre geglüht u. dabei zu Chloriden red. werden, etwa nach der Bruttork.:



die Schmelze wird in W. gelöst u.  $\text{CrO}_4^{2-}$  jodometr. bestimmt oder nach Fällung mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  im Filtrat  $\text{Cl}^-$  nach VOLHARD bestimmt. Zum Vgl. werden die Verf. von TSCHERNOBAJEV u. von BLANGEY geprüft; bei ersterem Verf. ist wesentlich die Anwendung von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  im Gemisch mit  $\text{NaNO}_3$ , das letztere Verf. erscheint verhältnismäßig umständlich (5 Stdn. Erhitzungsdauer!) u. ungenau. (Chem.-J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 740—50. April 1937. Odessa, Univ. „Labor. f. anorgan. Chemie.“) R. K. MÜ.

**S. K. Afanassjew**, **M. A. Portnow** und **I. N. Tschepelkin**, *Das Kontrollverfahren bei der Gewinnung von Brom nach der Ausblasmethode*. Es wurden die Wasserstoff-, Wolfram- u. Antimonelektrode auf ihre Eignung zur kontinuierlichen Best. der Acidität in der zur Gewinnung von Br nach dem Ausblasverf. angesäuerten Salzlake des Karabugas-Goll ausprobiert. Die  $\text{pH}$ -Messungen erfolgten im Gebiet von 3—4 u. beim Durch-



fließen der Salzlake. Die besten Ergebnisse wurden mit der nach KOLTHOFF-HERTON hergestellten Antimonlektrode erhalten. Es zeigte sich, daß ihr Potential von der Strömungsgeschwindigkeit unter 0,5 m/sec nicht beeinflußt wird, daß sie sich beim Ändern des  $pH$ -Wertes von 3 zu 4, u. umgekehrt innerhalb von 15—20 sec einstellt u. während 6 Tagen ein stabiles Potential aufweist. Ihr Elektrodengang betrug 50 mV. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Khimii] 10. 1421—26. Aug. 1937. Staatl. Inst. f. angew. Chem.) KUTEP.

**Abraham Saifer und James Hughes**, *Dioxan als Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung kleiner Jodmengen. Seine Verwendung zum Jodnachweis in jodiertem Salz. — Eine Berichtigung.* (Vgl. C. 1938. I. 1835.) Vff. stellten fest, daß unreines Dioxan nicht nur aus neutralen, sondern auch aus gepufferten KJ-Lsgg. ( $pH = 8,4$ ) J frei macht u. schließen daraus, daß J mit Dioxan ein Oxoniumsalz bildet. — Weiter wurde durch zusätzliche Verss. mit einem photoelektr. Colorimeter festgestellt, daß eine einfache colorimetr. J-Best. bei Mengen von 0,1—0,5 mg möglich ist. (J. biol. Chemistry 121. 801—02. Nov. 1937. Jamaica, N. Y., Queens General Hospital.) ECKST.

**Ardoino Martini**, *Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse.* VI. Mitt. (V. vgl. C. 1935. I. 2855.) Für die Unterscheidung von Cs' u. Rb' von den übrigen Alkalikationen wird folgende Rk. vorgeschlagen: Ein Tropfen der zu untersuchenden Lsg. wird auf einem Objektträger mit je einem Tropfen 20%ig. NaBr u. 20%ig. Rh-Chlorid versetzt. Bei Ggw. von Cs' oder Rb' entstehen unter dem Mikroskop erkennbare kleine, gelblichweiße, stark brechende Oktaeder. Die Rk. tritt in Lsgg. von Cs- u. Rb-Salzen 1:100 u. 1:1000 mit größter Sauberkeit ein. Bei größerer Verdünnung ist zweckmäßig die früher vom Vf. vorgeschlagene Kolloidummeth. zu verwenden, die eine Empfindlichkeit von 0,1  $\gamma$  erreicht. — Eine für  $NH_4^+$  spezif. Rk. ist folgende: Ein Tropfen einer  $NH_4Cl$ -Lsg. 1:100 wird auf einem Objektträger mit einem Tropfen Pikrolonsäurereagens in der Verdünnung 1:2 (KISSER, Mikrochemie 1 [1923]. 25) langsam über einer Alkoholflamme erwärmt. Unter dem Mikroskop sind gelbe, längliche, stark glänzende Prismen zu erkennen. Im Polarisationsmikroskop zeigen sie Dichroismus, starke Brechung u. schräge Auslöschung mit Winkeln zwischen 25 u. 45°. Empfindlichkeit: 10  $\gamma$ , im Eindampfrückstand oder bei dem Kolloidumverf. 1  $\gamma$ . — Für  $Cu^{++}$  wird folgende spezif. Rk. angegeben: Ein Tropfen 1%ig.  $CuCl_2$ -Lsg. wird mit einem Tropfen gesätt. Bernsteinsäurelsg. u. etwas  $NH_4OH$  vermischt. Es entsteht ein grüner, aus länglichen Prismen bestehender Nd. von bernsteinsäurem Cu-Ammonium. Bei Ersatz des  $NH_3$  durch andere Amine, wie Methyl-, Dimethyl-, Benzyl- oder Phenylamin, entstehen Krystalle desselben Typs. Empfindlichkeit: 0,1  $\gamma$  (unter Umständen ist das Kolloidumverf. anzuwenden). (Mikrochemie 23. 159—64. 1937. Rosario, Argentinien, Univ. Nacional del Litoral, Inst. de Investigaciones Microquím.) WOECK.

**Georges Wolf**, *Über ein Bestimmungsverfahren der Erdalkalimetalle.* Die Carbonate der 3 Erdalkalien werden in dem von HACKSPILL u. KIEFFER (C. 1931. I. 1230) angegebenen Ofen im Vakuum langsam auf 1200° erhitzt. Die Zers. des  $CaCO_3$  erfolgt dann bereits bei 630° (statt 920° bei n. Druck); die des  $SrCO_3$  bei 840° (1170°) u. des  $BaCO_3$  bei 1200°. — Kurven über den Temp.- u. Druckverlauf im Original. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 206. 435—37. 7/2. 1938.) ECKSTEIN.

**Herbert Winter**, *Zur quantitativen Spektralanalyse: Untersuchungen über den Verdampfungsvorgang an metallischen Elektroden unter der Einwirkung des Hochspannungsfunkens.* Bei der spektrograph. Al-Best. in Zn-Legierungen wurde beobachtet, daß bei der Verwendung frischer, nicht abgefunkteter Elektroden die Eichkurve nur in einem sehr kleinen Bereich geradlinig verläuft; die Intensitäten der Zn-Linien nehmen mit steigendem Al-Geh. zu. Die vorliegenden Unterss. sollten nun dazu dienen, die zeitlichen Veränderungen der Probenoberfläche unter der Einw. des Funkens spektrograph. u. metallograph. nach bes. modifizierten Analysenverf. zu verfolgen. Zur Unters. gelangten Al-Si-Legierungen, Al-Si-Legierungen mit kleinen Mg-Zusätzen, Al-Mg-Legierungen mit u. ohne Si-Zusatz u. Zn-Al-Legierungen. Es ergab sich, daß bei der Verwendung frischer Elektroden die Zus. des austretenden Dampfes meist eine andere ist als die der Elektroden selbst. Nach längerer Betriebsdauer des Hochspannungsfunkens stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, in dem Probe u. Dampf die gleiche Zus. besitzen; erst dann sind reproduzierbare Ergebnisse u. geradlinige Eichkurven zu erhalten. Der Endzustand der vom Funken durchgearbeiteten Oberfläche stellt eine unterkühlte Schmelze dar, so daß Einlagerungen dritter Stoffe, wie Metallverbb., Mischkrystalle oder Bldg. eines Eutektikums nicht zu befürchten sind. Prakt. wird die heute häufig verwandte Abfunktendauer von 2 Min. vielfach nicht ausreichen, ein



Norm läßt sich nicht geben. Ein Funkenerzeuger, der intensive Einzelentladungen erzeugt, dürfte sich in allen Fällen empfehlen. Ausführliche Literaturübersicht im Original. (Z. Metallkunde 29. 341—51. Okt. 1937. Frankfurt a. M., Metall-Labor. d. Metallgesellschaft A.-G.)

WOCKEL.

**C. E. White** und **C. S. Lowe**, *Eine neue Fluoreszenzprobe auf Aluminium*. Die orangefarbene Fluoreszenz, die bei der Rk. zwischen Pontachrome Blue Black R (Zn-Salz des 4-Sulfo-2,2'-dioxiazonaphthalins) u. Al-Ionen im UV-Licht auftritt, ist für den qualitativen Nachw. des Al neben Be geeignet. Sie gestattet noch die Erkennung von 1 Teil Al in 5 000 000 Teilen W.; werden aber als UV-Lichtquelle Ar-Leuchtröhren benutzt, so steigt die Grenzkonz. auf 1 : 100 000 an. Keinen störenden Einfl. auf die Rk. üben folgende Ionen aus: Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Zn, Mn, Ga, In, Tl, Ca, Sr, Ba, Mg, Na, K, NH<sub>4</sub>, Li, die seltenen Erden, Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub> u. Tartrat. Stark gefärbte Ionen, wie Cu, Cr, Fe, Ni u. Co müssen durch Fällung mit NaOH, Fluoride mit CaCl<sub>2</sub> entfernt werden. Cr(VI) muß red. werden. Die filtrierte Lsg. wird dann mit CH<sub>3</sub>COOH angesäuert u. mit 0,5 ccm einer 0,1%<sub>0</sub>ig. Lsg. des Reagens versetzt. Bei Verdünnungen bis zu 1 : 100 000 ist die Fluoreszenz sofort zu beobachten, bei weiterer Verdünnung bis zu 1 : 1 000 000 erst nach 1/2-std. Stehen. Analysen deuten darauf hin, daß der fluoreszierende Stoff ein Al-Salz des Farbstoffes ist. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 430—31. 15/9. 1937. College Park, Md., Univ. of Maryland.) WOCKEL.

**K. A. Wassiljew**, *Bestimmung von Aluminium in Gegenwart von Fluorverbindungen mittels Oxychinolin*. Bei der Al-Best. wurde Borsäure als Komplexbildner für das F angewendet. Es ergab sich, daß BO<sub>3</sub><sup>'''</sup> auf den Al-Nd. keinen Einfl. ausübt. Sogar bei einer Bormenge, die die theoret. zur Bindung des F' erforderliche um das 30-fache übersteigt, ist die Best. ausführbar. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 432—34. April 1937.)

GÖTZE.

**K. Strauss**, *Die Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium und seinen Legierungen*. Für die von EHRENBURG (C. 1933. I. 1172) angegebene Best. von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Al schlägt Vf. folgende Abänderungen vor: Zum Lösen der Probe wird an Stelle von CuCl<sub>2</sub> Cupriammoniumchlorid verwendet, um der Gefahr zu begegnen, daß sich beim Abkühlen der Lsg. CuCl niederschlägt, wodurch der Ansatz unbrauchbar wird. Ferner wird das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht nur aus der Differenz der Gewichte des mit dem in Cupriammoniumchlorid unlösl. Rückstand beschickten Pt-Tiegels (nach dem Abrauchen mit H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> u. HNO<sub>3</sub> zur Entfernung von SiO<sub>2</sub>) u. des leeren Tiegels bestimmt, sondern zur Kontrolle auch durch Schmelzen des Rückstandes mit KHSO<sub>4</sub> u. direkte Best. des Al mit „Oxin“. (Aluminium Non-ferrous Rev. 3. 29. Nov. 1937.) WOCKEL.

**F. K. Gerke** und **S. I. Kardakowa**, *Bestimmung der Grundbestandteile in Hartmetallen*. Es werden 3 verschied. Aufschlußmethoden für die verschied. Hartmetallarten aufgezeigt u. die Best. der einzelnen Bestandteile beschrieben. So werden z. B. die Stellite mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in einem Pt-Tiegel, der mit einem Sodaüberzug versehen ist, geschmolzen, um Co, Ni, Fe u. Cr zu bestimmen, während in einer 2. Einwaage die Lsg. in HCl u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zwecks Best. von Si, W, Mo u. Cr erfolgt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 410—19. April 1937.)

GÖTZE.

**H. W. Winsor**, *Die Intensität und Beständigkeit der Ferrirhodanidfärbung in 2-Methoxyäthanol*. Nach einer krit. Übersicht über die verschied. Verss., die für die colorimetr. Anwendung der Fe(SCN)<sub>3</sub>-Färbung störende Unbeständigkeit der Färbung in wss. Lsg. durch Benutzung anderer Lösungsmittel zu beseitigen, weist Vf. auf die für diesen Zweck sehr günstigen Eigg. des 2-Methoxyäthanol's hin. Es ist farblos, fast geruchlos u. kann durch einmalige Dest. durch Glas leicht Fe-frei gemacht werden. Mit W. ist es in jedem Verhältnis mischbar, es hat einen hohen Kp. (124,3°), mit NH<sub>4</sub>CNS ergibt es ein farbloses Reagens, das dem BEERSchen Gesetz gehorcht. Seine niedrige DE. (12) verhindert ein infolge Dissoziation eintretendes Verblassen der Fe(SCN)<sub>3</sub>-Färbung. Diese ist in seiner Lsg. um 85%<sub>0</sub> intensiver als in wss. Lsg. u. um 27%<sub>0</sub> als in dem wirksamsten Aceton-W.-Gemisch. Das Reagens muß vor Licht geschützt werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 453—55. 15/10. 1937. Gainesville, Fla., Univ. of Florida, Agricultural Experiment Stat.)

WOCKEL.

**A. Thiel**, **Hermann Heinrich** und **Eitelfriedrich van Hengel**, *Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie*. XVII. Mitt. Weitere Erfahrungen mit der Absolutcolorimetrie des Eisens. (XVI. vgl. C. 1938. I. 2221.) 1. Als Nachtrag zur Fe (II)-Best. mit  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl wird mitgeteilt, daß erneute Verss. ergaben, daß selbst bei einem Mengenverhältnis Mn : Fe = 100 : 1 die Anwendung einer 0,2-n. starken Mineralsäure, in der die Dipyridylfärbung schon nach 15 Min. merklich zu verblassen beginnt, un-



nötig ist. Man kommt auch hier mit Lsgg. aus, deren Säurestufe zwischen 4 u. 7 liegt, d. h. mit acetatgepufferten Lsgg., in denen sich das Molverhältnis Essigsäure: Na-Acetat zwischen 5 u. 0,005 hält. — Statt des früher zur Red. des Fe<sup>III</sup> empfohlenen Hydro-sulfits haben sich Sulfid u. Hydrochinon besser bewährt (Hydroxylamin nicht). Lsgg., die Oxalat, Citrat oder Phosphat enthalten, sind ausschließlich mit Hydrochinon zu reduzieren; dagegen stört Tartrat. Grundsätzlich soll in essigsaurer Lsg. red. werden. — 2. Zur Messung kleinster Fe-Konz. ist *o*-Phenanthrolin am besten geeignet. Die Red. erfolgt, wie oben angegeben, nur ist darauf zu achten, daß man bei Verwendung von Hydrochinon das Phenanthrolin keinesfalls vor dem Ansäuern der Lsg. zugeben darf. Die gefärbte Lsg. (100 ccm) wird mit Filter SF 5 (509 m $\mu$ ) absol.-colorimetriert. Oxal-säure u. Citronensäure stören die Färbung; Weinsäure (Sulfitred.) stört nicht. Die Phenanthrolinmeth. gestattet ebenfalls, wie die Dipirydimeth., die Best. von Fe<sup>II</sup> neben Fe<sup>III</sup>. Von Fremdbegleitern des Fe stören nicht: Si als SiO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub><sup>'''</sup>, Ti, Al, Zn, Pb, Ag, Mg, Mn, Ni u. Cu; dagegen stört Co, wenn es in mehr als der 5-fachen Fe-Menge zugegen ist. — 3. Das Rhodanverf. wird wegen seiner Umständlichkeit u. seinen Unannehmlichkeiten beim Arbeiten abgelehnt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 756—58. 6/4. 1938. Marburg, Univ.)

ECKSTEIN.

**C. P. Sideris**, *Die colorimetrische Mikrobestimmung von Mangan*. Vf. baut den von DENIGÈS (C. 1932. I. 2870) angegebenen qualitativen colorimetr. Nachw. von Mn mit Formaldoxim zu einer quantitativen Best. dieses Elementes in Boden- oder Pflanzen-extrakten aus. Die bei Ggw. von Fe entstehende purpurrote Färbung stört die durch das Mn bedingte weinrote Färbung. Deshalb wird das Fe durch Zugabe von NaCN in die schwach grüngelb gefärbte Ferricyanidverb. übergeführt, deren Einfl. bei dem colorimetr. Vgl. sich durch Zugabe der gleichen Fe-Menge zu einer Standardlg. ausschalten läßt. Deshalb ist eine vorherige Fe-Best. notwendig, für die zweckmäßig die *o*-Phenanthrolinmeth. von SAYWELL u. CUNNINGHAM (C. 1937. II. 1279) benutzt wird. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 445—46. 15/9. 1937. Honolulu, Hawaii, Univ. of Hawaii, Pineapple Experim. Stat.)

WOECKEL.

**I. M. Korenman**, *Empfindliche induzierte mikrochemische Reaktionen des Permanganats*. MnO<sub>4</sub><sup>'</sup> kann in empfindlicher Mikrorok. durch Bldg. von Mischkrystallen von RbMnO<sub>4</sub> u. RbClO<sub>4</sub> oder von AgMnO<sub>4</sub> u. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachgewiesen werden, indem der Probeg. vor Zugabe von RbNO<sub>3</sub> bzw. AgNO<sub>3</sub> zunächst etwas KClO<sub>4</sub> oder NaClO<sub>4</sub> bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt wird. Die geringsten nachweisbaren Mengen u. Empfindlichkeitsgrenzen sind folgende: RbMnO<sub>4</sub> allein 4,5  $\gamma$  (1:660), RbMnO<sub>4</sub> + RbClO<sub>4</sub> 0,12  $\gamma$  (1:25000), AgMnO<sub>4</sub> allein 2,7  $\gamma$  (1:1100), AgMnO<sub>4</sub> + Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01  $\gamma$  (1:28000). Die Bldg. von Mischkrystallen von AgMnO<sub>4</sub> u. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann auch zum Nachw. von SO<sub>4</sub><sup>''</sup> neben anderen Anionen herangezogen werden, z. B. in Ggw. größerer Mengen CH<sub>3</sub>COO<sup>'</sup>. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.; Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 938—39. Mai 1937. Odessa, Univ., Inst. f. analyt. Chemie.) R. K. Mü.

**J. Trtílek**, *Merkurimetrische Mikrobestimmung des Silbers*. Die von DUBSKY u. TRTÍLEK angegebene mercurimetr. Titration von Ag unter Verwendung von Diphenyl-carbazon als Indicator (C. 1934. I. 2009) wird vom Vf. den Ansprüchen der Mikro-titration angepaßt. In schwach saurer Lsg. (auf 10 ccm der zu titrierenden Lsg. werden höchstens 0,5—1 ccm 0,2-n. HNO<sub>3</sub> hinzugefügt) wird das Ag mit einem Überschuß von NaCl oder KCl von bekanntem Titer gefällt u. das überschüssige Chlorid mit 0,01-n. Hg(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. bis zum Umschlag des in alkoh. kalt gesätt. Lsg. verwendeten Diphenyl-carbazons nach violett zurücktitriert. Kontrollanalysen an AgNO<sub>3</sub>-Lsgg. mit Ag-Gehh. zwischen 0,3 u. 2,4 mg wiesen Fehler zwischen +0,13 u. -0,66%<sub>0</sub> auf. Die Analyse einer Cu-Ag-Legierung, die sich trotz der beträchtlichen Cu-Konz. ohne Schwierigkeiten durchführen läßt, lieferte einen Ag-Wert von 30,30%, während die gravimetr. Kontrollanalysen 30,32—30,50% Ag anzeigten. (Mikrochemie 23. 190—94. 1937. Bratislava, Komenský-Univ., Inst. f. experim. Pathologie.)

WOECKEL.

**I. P. Alimarin** und **R. E. Aresst-Jakubowitsch**, *Über die Bildung von SnH<sub>4</sub> bei der Reduktion von salzsauren Zinnlösungen durch Metalle bei der quantitativen Analyse*. Bei der Red. der salzsauren u. schwefelsauren Lsgg. von SnCl<sub>4</sub> mit Al u. Zn entsteht flüchtiges SnH<sub>4</sub> (kenntlich am Sn-Spiegel). Der dadurch bedingte Verlust an Sn beträgt bei 0,1—0,5 g Einwaage 10—15  $\gamma$  u. hat kaum einen prakt. Einfl. auf die Genauigkeit der quantitativen Sn-Bestimmung. Die Red. mit Mg hat bei gleicher Einwaage einen Verlust an Sn von über 50  $\gamma$  zur Folge, wobei dieser Verlust bei weiterem Zugeben von Mg ständig zunimmt. Somit ist es auch verständlich, daß die quantitative Best. von Sn beim Auflösen seiner Legierungen mit Mg u. Zn in HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



ungenau wird. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 920—23. Mai 1937. Moskau, Inst. d. USSR für Mineralrohstoffe.)

**W. B. Pollard**, *Die Mikrotitration von Platin in Kupellationsperlen*. Die Kupellationsperle, die etwa 5 mg Ag enthalten u. deren Pt- u. Au-Geh. zusammen 2 mg nicht überschreiten soll, während Cu usw. abwesend ist, wird gereinigt u. in einem trockenen Reagenzglas mit 2 Tropfen  $\text{HNO}_3$  (1,3) vorsichtig erhitzt. Hierbei geht das Ag schnell in Lösung. Durch einen Zusatz von 6 ccm konz. HCl wird das zunächst ausfallende AgCl wieder gelöst, Au u. Pt lösen sich beim Erwärmen ebenfalls. Ein etwaiger Rückstand zeigt die Anwesenheit der unlöslichen Elemente der Pt-Gruppe an. Wird nun die Lsg. mit einem Überschuß von  $\text{SnCl}_2$  bis zum Sieden erhitzt, so fällt Au als Metall aus, während das Pt in die stark gefärbte Pt(II)-Verb. übergeht. Nach dem Abkühlen wird die Lsg. mit 5 ccm Bzl. geschüttelt, wobei das Au von der Bzl.-Schicht aufgenommen wird. Bei Betrachten des Röhrchens gegen einen weißen Hintergrund läßt sich an der Färbung der HCl-sauren Lsg. ein Pt-Geh. bis herab zu 0,01 mg erkennen, der sich mit einer Lsg. von Natriumdiäthylthiocarbamat titrieren läßt. Das Reagens bildet mit dem Pt-Salz eine in Bzl. lösl. Verbindung. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die HCl-saure Lsg. farblos geworden ist. Soll auch der Au-Geh. der Perle bestimmt werden, so wird vor der Zugabe des Bzl. das ausgefällte Au durch ein Mikrofilter filtriert u. nach der vom Vf. (C. 1937. II. 3204) angegebenen Meth. titriert. Die Best. des Pt allein erfordert etwa 10 Min., die des Au weitere 5 Minuten. Bei Ggw. von Pd u. auch von Rh fallen die Pt-Werte zu hoch aus. Die beim Verdampfen der Bzl.-Schicht zurückbleibenden Krystalle haben dann nicht die für die Pt-Verb. charakterist. Nadel- oder Stäbchenform. Mit der Lsg. der Krystalle in konz.  $\text{HNO}_3$  oder in Königswasser können die Rkk. auf Pd usw. durchgeführt werden. (Bull. Instn. Min. Metallurgy Nr. 400. 9 Seiten. Jan. 1938.)

WOCKEL.

**F. Hecht**, *Die quantitative Mikromineralanalyse und ihre Ergebnisse*. Zusammenfassende Übersicht. (Mikrochim. Acta 2. 120—54. 25/10. 1937. Wien, Univ., Analyt. Lab.)

WOCKEL.

**Karl Sundberg**, *Das Bolidengravimeter — ein neues Instrument zum Aufsuchen von Erzen*. Beschreibung des Gravimeters u. seiner Arbeitsweise mit Angabe von gemessenen Beispielen. (Bull. Instn. Min. Metallurgy Nr. 402.25 Seiten. März 1938.)

ENSZ.

### b) Organische Verbindungen.

**Heisaburo Kondo**, *Chromatographische Analyse der organischen Molekülverbindungen*. Durch Aktivieren mit Kalkwasser oder durch Glühen gelingt es, inakt. japan.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur chromatograph. Adsorption geeignet zu machen. Die adsorbierende u. dispergierende Kraft solcher Präpp. wird mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von MERCK u. nach BROCKMANN standardisiertem verglichen. Mol.-Verbb., wie Anthracenpikrat, Phenanthrenpikrat,  $\gamma$ -Methylcyclopentenophenanthrenpikrat, Anthracentrinitrobenzol werden in die Komponenten zerlegt, u. zwar wandert der KW-stoff ins Filtrat, die  $\text{NO}_2$ -Verb. wird adsorbiert. Ferner lassen sich zahlreiche Alkaloidgemische auf diesem Wege trennen. (J. pharmac. Soc. Japan 57. 218—29. Sept. 1937. Tokyo, Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.])

**William H. Rauscher**, *Die Bestimmung von Alkyl- und Aryl-Halogen nebeneinander*. Die vom Vf. C. 1938. I. 2413 angegebene Halogenbest. in organ. Verbb. unter Verwendung von Monoäthanolamin, bei der je nach der Art der Bindung des zu bestimmenden Halogens die eine oder andere der 2 Ausführungsformen angewandt wurde, wird für die Alkyl- u. Arylhalogenbest. nebeneinander ausgewertet. Während die Meth. I den gesamten Halogengeh. zu erfassen gestattet, wird nach der II. Meth. nur das reaktionsfähige oder Alkylhalogen in die Ionenform übergeführt u. damit der Fällung als Halogen-Ag zugänglich gemacht. Das Arylhalogen läßt sich dann als Differenz aus dem Gesamthalogengeh. u. dem Alkylhalogengeh. errechnen. Als Beleg für die Zuverlässigkeit der Meth. werden die Halogenbestimmungen von 10 Verbb. u. Gemischen angeführt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 503—04. 15/10. 1937. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechnic Inst.)

WOCKEL.

**A. Lindenberg**, *Mikrobestimmung von Trimethylcarbinol (tertiärer Butylalkohol)*. Die leichte Dehydrierung tert. Alkohols u. die Eig. der entstehenden Verbb., mit  $\text{HgSO}_4$  (Reagens nach DENIGÈS) in der Wärme gefärbte u. unlösl. Additionsverbb. zu geben — im Falle des Trimethylcarbinols (I) erhält man eine gelbe Verb. von der Zus.  $[\text{HgSO}_4, (\text{HgO})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8]$  — veranlaßt Vf., eine Meth. zur Best. von I auszuarbeiten. Man erhitzt im geschlossenen Rohr bei  $100^\circ$  2 Vol. einer wss. Lsg. von I mit 1 Vol.  $\text{HgSO}_4$  u. erhält



quantitativ die gelbe unlösl. Additionsverbindung. Den filtrierten u. gewaschenen Nd. löst man im Überschuß einer bekannten Menge HCl, wobei sich das HgO gegen HgCl<sub>2</sub> austauscht. Der Überschuß an Säure kann in Ggw. von *Methylblau* gegen NaOH titriert werden. Die Fehlergrenze liegt bei 1%. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 125. 135—38. 1937. Straßburg, Univ., Inst. de chim. biol. et d'hydrologie.)

BAERTICH.

**A. Lindenberg**, *Verteilungskoeffizient zwischen neutralen Glyceriden (beziehungsweise den entsprechenden Fettsäuren) und Wasser und den in allen Verhältnissen in diesen beiden Lösungsmitteln löslichen Verbindungen. Das Trimethylcarbinol (tertiärer Butylalkohol)*. In Anlehnung an entsprechende Verss. des Vf. (1935) zwischen Fetten-W. in Aceton dehnte er die Verss. auf das *Trimethylcarbinol* (I) aus u. konnte einen Koef. bei den neutralen Glyceriden (Ricinusöl u. Triricinolein ausgenommen) als von dem Grad der Sättigung unabhängigen Wert von 0,17 finden, der sich dem entsprechenden bei Aceton von 0,20 bei der gleichen Temp. nähert. Der Wert bei dem Syst. Fettsäure-W. ist höher wie der bei dem Syst. Triglycerid-Wasser. Die H<sup>+</sup>-Ionenkonz. hat auf die Verteilung des I einen gewissen Einfluß. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 125. 138—40. 1937. Straßburg, Univ. Inst. de chim. biol. et d'hydrologie.)

**Edwin Eegriwe**, *Zum mikrochemischen Nachweis einiger Phenole*. Zum Nachw. von Phenol gibt man zu 1 Tropfen der zu prüfenden wss. Lsg. im Reagensglas etwas festen m-Nitrobenzaldehyd, 2 cem ca. 63%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. erwärmt 10 Min. im W.-Bad bei 65°. Bei Ggw. von Phenol tritt eine Rosafärbung bzw. -trübung auf. Erfassungsgrenze 5 γ Phenol, Grenzkonz. 1:10000. Stärkere Säurekonz. oder höhere Temp. sind zu vermeiden. o-Kresol reagiert in der gleichen Weise. Keine Rk. zeigen m- u. p-Kresol u. eine Reihe von anderen Phenolen bzw. Phenolderivaten. Andere geben anderweitige wenig charakterist. Färbungen. — Orcin läßt sich folgendermaßen nachweisen: 1 Tropfen der zu prüfenden wss. Lsg. wird mit etwas festem 2,4-Dioxybenzaldehyd u. 1—2 Tropfen konz. HCl bis zur Lsg. des Reagens vorsichtig erwärmt, dann aufgekocht u. nach dem Abkühlen durch tropfenweisen Zusatz von 2-n. NaOH alkal. gemacht. Bei Ggw. von Orcin bis herab zu einer Menge von 0,5 γ tritt grüne Fluoreszenz auf. Grenzkonz. 1:10000. 1,3-Dioxynaphthalin gibt schon mit HCl allein grüne Fluoreszenz. Einige Phenole, wie Phenol, o-, m- u. p-Kresol usw. reagieren nicht, einige andere, wie Brenzcatechin u. Pyrogallol, geben nur Färbungen. (Mikrochemie 23. 173—75. 1937. Riga, Univ., Chem. Inst.)

WOECKEL.

**Louis Weisberg**, *Die Bestimmung von Tartrat in Cyankupferbädern*. Vf. beschreibt eine rasche u. zuverlässige Meth. für die Best. des K-Na-Tartratgeh. von Cyankupferbädern, die unter Berücksichtigung der Vorzüge einiger anderer Methoden zusammengestellt wurde. Sie beruht auf der titrimetr. Best. des Tartratgeh. mit einer Standard-KMnO<sub>4</sub>-Lösung. Die notwendige vorherige Entfernung des HCN wird durch Kochen der Lsg. mit HCl vorgenommen, während das Cu durch Zn-Staub oder granuliertes Zn ausgefällt u. abfiltriert wird. (Metal Ind. [New York] 35. 615—16. Dez. 1937. New York.)

WOECKEL.

**Ronald Charles Jordan und John Pryde**, *Eine quantitative Skatolfarbreaktion zur Bestimmung von Fructose*. Erwärmt man Hexosen, substituierte Hexosen in Ggw. von Skatol u. HCl auf 80—100°, so tritt eine intensive purpurne Farbe auf. Fructose u. die Derivv. (Hexosediphosphorsäure aus Hefe) geben die Rk. bei 40°. Pentosen zeigen eine orangebraune Färbung. Man gibt 5—10 mg der zu untersuchenden Substanz mit 10 mg umkryst. Skatol u. 10 cem HCl konz. zusammen u. erwärmt 30 Min. auf 38—40°. Vff. arbeiten die Meth. colorimetr. aus. (Biochemical J. 32. 279—81. Febr. 1938.)

BAERTICH.

**E. S. Awtonomowa und S. S. Geiler**, *Die quantitative Bestimmung des Cholesterins auf colorimetrischem Wege mit Hilfe eines Photoelements*. Modifikation der LIEBERMANN-BURCHARDSCHEN Meth. unter Verwendung einer Kaliumzelle. Beim Vgl. mit der Digitoninmeth. ergaben sich Abweichungen von ca. ±12%. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] 44. Nr. 2. 157—66. 1936.)

BERSIN.

**Nicolai N. Iwanoff**, *Mikrochemische Analyse von Samen ohne Verlust ihrer Keimfähigkeit*. (Mikrochemie. Festschrift HANS MOLISCH. 243—58. 1936. — C. 1937. I. 4137.)

KLEVER.

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**Robert Paulais**, *Colorimetrische Mikrobestimmung von Eisen und Verwendung bei biologischen Analysen*. Das Ammoniumsals des Nitrosophenylhydroxylamins (Cupferron)



(I) fällt quantitativ Fe-Salze. Man führt die Fällung in n. Säure durch u. extrahiert mit Chloroform. Die Lsg. kann mit dem Elektrophotometer geprüft werden; sie besitzt für blaues Licht ein beträchtliches Absorptionsvermögen. Die rasche Zers. des I unter Bldg. grünlicher Produkte, die ebenfalls in Chlf. lösl. sind, umgeht Vf. dadurch, daß er die Fällung mit I in Ggw. von  $H_2SO_4$  vornimmt u. dann einige Tropfen  $H_2O_2$  zugeibt, wobei das I mehrere Stdn. ungefärbt bleibt. — Zur Anwendung der Meth. bei Harnbestimmungen wird die organ. Substanz zerstört u. in  $H_2SO_4$  aufgenommen. Man kann eine Best. bereits mit 0,05 ccm Blut durchführen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 783—85. 7/3. 1938.)  
BAERTICH.

**Carlo Ferrari**, *Über den histochemischen Nachweis von organischem Eisen*. Bei dem histochem. Nachw. von Fe in tier. u. pflanzlichen Geweben mit  $NH_4SH$  wird direkt nur das ionisierte Fe gefaßt, auf die Dauer wird jedoch auch das komplex gebundene Fe angegriffen. Vf. führt den exakten Nachw., daß der letztere Vorgang auf einer photochem. Zers. des Komplexsalzes beruht. Bei Ausschaltung jeglichen Lichtes findet keine FeS-Ausfällung statt. (Ann. Chim. applicata 27. 487—89. Okt. 1937. Bologna.)  
GRIMME.

**Gabriel Bertrand**, *Ist die N-Bestimmung nach Kjeldahl bei biochemischen Forschungen anwendbar?* Betrachtungen über die Anwendbarkeit der N-Bestimmungen nach DUMAS u. KJELDAHL. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg Ser. chim. 22. 67—72. 1938. Paris, Inst. Pasteur.)  
NORD.

**Harry Clifford Dowden**, *Die Bestimmung kleiner Mengen Dimethylamin in biologischen Flüssigkeiten*. Zu 10 ccm einer neutralen wss. Lsg., die 2—50 Dimethylamin (I) enthält, werden 1 ccm einer Lsg. B u. 10 ccm von Lsg. A gegeben. Die Mischung wird 1 Min. auf 40° erwärmt u. geschüttelt, darauf wird 1 ccm von Lsg. C zugegeben u. 30 Sek. geschüttelt u. zentrifugiert. Die klare Schicht wird in einem Colorimeter mit einer bekannten Lsg. von I verglichen. Lsg. B = 20 g Ammoniumacetat, 0,2 g  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$  in 30 ccm W. u. in der Kälte gemischt mit 10 g NaOH in 25 ccm W.; dazu 20 ccm  $NH_3$  ( $d = 0,880$ ) u. auf 100 ccm aufgefüllt. Lsg. A = 5% Lsg. von  $CS_2$  in Benzol. Lsg. C = 30% Eisessig in Wasser. Die Standardlsg. enthält 10 mg I im Liter. (Biochemical J. 32. 455—59. März 1938. Univ. of Reading, Nat. Inst. for Research in Dairying.)  
BAERTICH.

**L. Révol**, *Mikrobestimmung von Schwefel im normalen Blutserum*. Nach Oxydation mit  $HNO_3$  u.  $H_2O_2$  fällt Vf. den S mit Benzidin u. titriert nach Abfiltrieren des entstandenen Nd. u. nach Neutralisation der Lsg. die freie  $H_2SO_4$  mit  $\frac{1}{50}$ -n. NaOH. Die Verss. ergeben einen S-Geh. bei n. Serum von 940—1480 mg/l Serum u. einen Nichtprotein-S-Geh. von 30—100 mg/l Serum. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 22—24. 1937. Paris.)  
BAERTICH.

**Hans Hartmann**, *Über die Grundlagen der Differenzphotometrie und ihre Anwendung zur Bestimmung geringer Kohlenoxydmengen im Blut*. (Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. 39. 413—49. 1937. Berlin, Reichsluftfahrtmin., Luftfahrtmedizin. Forsch.-Inst., u. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forsch.) PFLÜCKE.

**Marcel Florkin**, *Die Bestimmung der Glucuronsäure*. Vf. bespricht eingehend die colorimetr. Best.-Meth. der Glucuronsäure (I) mittels des TOLLENSCHEN Reagenses: Naphthorescin (II); er arbeitet eine Meth. der Genauigkeit, die bei 1—3% liegt, aus. Die I enthaltende Lsg. wird mit II gefällt, auf dem Filter der Nd. gesammelt, der Überschuß an II verworfen. Der Nd. wird in Bzn. (III) gelöst, bzw. mit III extrahiert. In dieser Lsg. wird dann I colorimetr. mit Filter S 53 bestimmt. Die Meth. soll zum Nachw. von I in Blut u. Harn ausgearbeitet werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 916—18. 1937. Lüttich [Liège], Univ., Inst. LÉON FREDERICQ, Labor. de chim. physiol.)  
BAERTICH.

**M. J. Schulte**, *Der Nachweis von Pentamethylentetrazol in Urin und Blut*. Zum Nachw. dieses Stoffes bei Behandlung der Schizophrenie wurden zu 50 ccm Urin 5 ccm 20%ig. Pb-Acetatlg. gefügt, das Filtrat mit 30 g  $(NH_4)_2SO_4$  gesätt. u. mit 20, 10 u. 10 ccm Chlf. ausgeschüttelt. Nach Abdest. des Chlf. waren nach Prüfung nach ZWIKKER (C. 1935. I. 1587) 25 g des Stoffes noch in deutlichen Krystallen wahrnehmbar, mit 1 mg noch Trübung. — Von 20 ccm Blut werden 8 ccm Serum mit 5-facher Menge W. zum Sd. erhitzt, dann 30 g Ammonsulfat u. darauf einige Tropfen stark verd. HCl zugegeben u. filtriert. Das Serum wird mit Chlf. ausgeschüttelt. Noch 1 mg des Stoffes in 20 ccm Gesamtblut war nachweisbar. Nach intravenöser Einspritzung ins Blut



konnte der Stoff im Urin nicht nachgewiesen werden, nur in einem Falle nach Einspritzung von insgesamt 32 ccm noch etwa 6 mg. Aus dem Blut wurde 3 Min. nach einem Anfall eine stark positive Rk. erhalten, nach 1 Stde. nur noch eine Spur. (Pharmac. Weekbl. 75. 386—88. 9/4. 1938.) GROSZFELD.

**C. H. J. E. Noyons**, *Calcium in Urin*. Zur Best. wird der Urin mit starker Schwefelsäure u. Perhydrol in einer Pyrexröhre erst verascht u. in der filtrierten Aschenlsg. das Ca in schwach saurer Lsg. als Ca-Oxalat gefällt. Dieses wird gereinigt u. in verd. Schwefelsäure gelöst, während die frei gewordene Oxalsäure mit  $\text{KMnO}_4$  titriert wird. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 82. 1317—20. 19/3. 1938. Eindhoven, Binnenziekenhuis.) GROSZFELD.

**F. E. Krusius**, *Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Brenztraubensäure und  $\alpha$ -Ketoglutarinsäure im Harn*. Der mit Metaphosphorsäure entweißte, stark verd. Harn wird auf dem W.-Bade mit Zn-Pulver u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Zusatz von  $\text{CuSO}_4$  als Katalysator längere Zeit red., dann wird die überschüssige Säure neutralisiert, das sich bildende  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  abfiltriert u. ein aliquoter Teil zur Entfernung der Kohlenhydrate mit  $\text{CuSO}_4$  u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  behandelt. Aus dem Zn- u. kohlenhydratfreien Filtrat wird die Milchsäure nach LIEB-ZACHER (titrimetr. Mikrometh.) bestimmt. Aus der Differenz der Milchsäurebestimmungen vor u. nach der Red. läßt sich der Brenztraubensäuregeh. des Substrates berechnen. Bei n. Ratten schwankt er zwischen 0 u. 20 mg-%, beim Menschen zwischen 0 u. 15 mg-%. — Die Best. der  $\alpha$ -Ketoglutarinsäure wird nach SIMOLA durch Oxydation zu Bernsteinsäure u. folgende gravimetr. Best. des Ag-Salzes bewirkt. (Suomen Kemistilehti 11. B. 10. 25/2. 1938. Helsinki, Univ., Med.-chem. Labor. [Dtsch.]) BAERTICH.

**J. W. Wirtz** und **H. Krelle**, *Eine brauchbare titrimetrische Zuckerbestimmung aus Blut, Serum, Liquor und Harn für den praktischen Arzt und das Krankenhaus*. (Med. Klinik 34. 616—17. 6/5. 1938. Berlin-Babelsberg, OBERLIN-Klin.) PFLÜCKE.

**W.-L. Dulière** und **R. Minne**, *Über die Entfettung der Serumproteine durch Alkohol*. Beobachtet man die Verunreinigungen, die während der Fällung mit A. in den Proteinen enthalten sind, so stellt man fest, daß sowohl Bilirubin als auch Cholesterin durch die gefällten Proteine zurückgehalten werden. Von den mineral. Verunreinigungen werden von den Vff. 0,543 mg P als  $\text{PO}_4$  u. 1,3 mg Ca/pro g Protein gefunden. Die anderen Verunreinigungen sind unwesentlich. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 926—28. 1937. Bruxelles, Fondation méd. Reine Elisabeth.) BAERTICH.

**C. Dumazert** und **S. Donnat**, *Mikrobestimmung von Glucose in der Cerebrospinalflüssigkeit*. Vff. dehnen die Best.-Meth. von PERIER (1917) von Aldosen durch J in alkal. Medium zur Best. von Glucose in der Cerebrospinalfl. (I) auf 1 ccm aus. Man gibt 1 ccm I mit 1 ccm Hg-Cd-Reagens zusammen, dann gibt man 1 ccm einer eingestellten Sodalslg. (vgl. Original) hinzu, läßt ausfallen u. wäscht aus. Zu dem Filtrat werden 2 ccm einer Lsg. von 1,72 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 35 ccm 0,1-n. NaOH — 1000 ccm W. gegeben, dann noch 2 ccm 0,025-n. J — 30 Min. stehen gelassen u. den Überschuß an J mit 0,005-n. Na-Hyposulfit zurücktitriert. Die Genauigkeit beträgt 2%. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 948—50. 1937. Paris, Fac. de méd. et de pharm., Labor. de chim. biol.) BAERTICH.

**Theodore E. Friedemann**, *Direkte Bestimmung des Äthylalkohols im Speichel ohne Destillation*. (Unter Mitarbeit von Theodore Brook.) Infolge seines geringen Geh. an organ. Substanzen können im Speichel dieselben leicht durch Fällung mit  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  sowie durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entfernt werden. A. wird durch diese Mittel nicht gefällt u. kann in der klaren, überstehenden Fl. durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  u. darauffolgende Titration bestimmt werden. Es wurde im n. Speichel ein Geh. von  $10,5 \pm 4,6$  mg-% A. gefunden. (Prot. Soc. exp. Biol. Med. 37. 686—89. Jan. 1938. Chicago, Univ., Dep. of Medicine.) BAERTICH.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**O. L. Kowalke**, *Flüssigkeitsströmung durch eine Öffnung in Rohrleitungen*. Es werden die Strömungsverhältnisse beim Durchfluß von Fl. durch Stauscheiben untersucht, wobei die REYNOLDSchen Zahlen in weiten Grenzen variiert wurden. Die Strömungsverhältnisse wurden photograph. festgehalten. Hierzu wurde das Gebiet hinter der Stauscheibe von zwei Seiten stark belichtet u. zur Erhöhung der Sichtbarkeit der



Strömungen wurde in den Fl. (W., Glycerin oder Gemische beider) gepulvertes Al suspendiert. Die Bilder geben die verschied. Strömungsverhältnisse außerordentlich instruktiv wieder. Bei einer REYNOLD-Zahl von 145 ist hinter der Stauscheibe eine laminaire Strömungsschicht in Stärke der Stauscheibenöffnung sichtbar. Bei Steigerung der REYNOLD-Zahl beginnt ein Mitreißen der anliegenden Fl.-Schichten (bei 730), bei 1140 werden Wirbel gebildet u. bei 2560 tritt kurz hinter der Stauscheibe im ganzen Rohrquerschnitt turbulente Strömung auf. Das Gebiet der rein laminaren Strömung wird mit steigender REYNOLD-Zahl verkürzt u. verengt. (Ind. Engng. Chem. **30**. 216—22. Febr. 1938. Madison, Wis., University of Wisconsin.) J. SCHMIDT.

**E. Bierbrauer**, *Das Pickverfahren, eine neue Aufbereitungsmöglichkeit für grobkörnige Mineralgemische*. Das Verf., das auf dem unterschiedlichen Haftvermögen von hydrophoben u. hydrophilen Stoffen gegenüber festen hydrophoben oder hydrophilen Haftmassen beruht, ermöglicht die Trennung von flotierbarem Gut auch in grobkörniger Form, sofern das Gut grob aufgeschlossen ist. Es wird ein Scheider entwickelt, der in einfacher Weise das Trennungsprinzip verwirklicht u. bei gedrängter Bauart große Durchsatzleistung aufweist. Verss. mit quarzhaltigen Phosphoriten, Siegerländer Eisenspat u. Mittelprodd. einer Kohlensatzwäsche erwiesen, daß bisher auf mechan. Wege nicht trennbare Mineralgemische mit Hilfe des Pickverf. aufgearbeitet werden können. (Metall u. Erz **34**. 599—610. 1937. Leoben.) GEISZLER.

—, *Technische Katalyse*. Begriffsbestimmung. Übersicht der industriell ausgenutzten Katalysen. (Schweiz. techn. Z. **1938**. 82—85. 10/2. 1938.) SCHUSTER.

**Co. Française de Produits Organo-Chimiques**, Frankreich, *Adsorptionsverfahren*. Die mit den adsorbierten Stoffen beladene Kohle soll unvollständig mit W.-Dampf regeneriert werden, so daß in ihr noch Anteile des adsorbierten Stoffes, z. B. von A. zurückbleiben. (F. P. **48 122** vom 27/1. 1937, ausg. 25/10. 1937. Zus. zu F. P. **763 643**; C. **1934**. II. 3804.) HORN.

**Carbo-Norit-Union Verwaltungs-Ges. m. b. H.**, Frankfurt a. M., *Wiederbelegung von Adsorptionsmitteln* durch Einleiten von W.-Dampf unter gleichzeitigem Erhitzen der Adsorptionsmittel mit Hilfe von Heizröhren, verbunden mit einer Extraktion der Adsorptionsmittel durch aus den oberen Schichten entbundenes Lösungsm., dessen Kondensation in den unteren Schichten dadurch ermöglicht ist, daß die Heizröhren nicht bis zur unteren Adsorptionsmittelaufgabe durchgeführt sind. (Schwz. P. **194 180** vom 6/6. 1936, ausg. 16/2. 1938.) ZÜRN.

H. Havre, Concentration des mineraux par flotation. Paris: Ch. Béranger. 1938. (464 S.) 180 fr.

### III. Elektrotechnik.

**C. Drotschmann**, *Über die Möglichkeiten des Luftsauerstoffelementes*. Vf. tritt der Meinung entgegen, daß das braunsteinfreie (sogenannte Luftsauerstoff-) Element nicht entwicklungsfähig sei. Es ist momentan möglich, derartige Batterien für Belastungen von 1 mA/1 cm Depolarisationsmasse herzustellen. Vf. bringt Entladungskurven von solchen Elementen. (Batterien **6**. 792. Jan. 1938.) REUSSE.

**W. E. Stephens** und **C. C. Lauritsen**, *Hochspannungsrohr mit kurzem Ionenweg*. Ein Vakuumrohr zur Beschleunigung geladener Teilchen wird beschrieben. Die Gesamtbeschleunigung findet statt über einen Weg von ca. 45 cm bei einer Gesamtlänge des Rohres von ca. 4,25 m. Die Konstruktion ist erprobt bis zu einer Spannung von 1000 kV mit Elektronenströmen von 5 mA bzw. Strömen positiver Ionen von 0,2 mA (Rev. sci. Instruments [N. S.] **9**. 51—53. Febr. 1938. Pasadena, Cal., USA, California Inst. of Technology, W. K. KELLOGG, Radiation Labor.) SCHOON.

**E. F. W. Alexanderson**, *Thyratron und ihre Anwendungen*. Es wird eine Übersicht über die vielfachen Anwendungen gittergesteuerter Gasentladungsgefäße gegeben. (Electronics **11**. 9—12. Febr. 1938. Schenectady, N. Y., Gen. Electr. Comp.) KOLLATH.

—, *Physikalische und technische Fortschritte bei lichtelektrischen Zellen*. (Techn. Blätter, Wschr. dtsch. Bergwerks-Ztg. **28**. 221—23. 10/4. 1938.) SKALIKS.

**Wilhelm Oburger**, *Der neuzeitliche Elektrolytkondensator*. Die Wirkungsweise des Elektrolytkondensators wird beschrieben, wobei die „Oxydschichttheorie“ zugrunde gelegt wird. Der Formierprozeß u. der Leckstrom werden erläutert u. die Kapazität pro qcm Al-Oberfläche für Formierung bei 100 bzw. 500 V angegeben:  $C_{100} = 0,09 \mu\text{F}$



qcm,  $C_{500} = 0,015 \mu\text{F/qcm}$ . An Hand eines Ersatzschaltbildes wird der verhältnismäßig hohe Verlustwinkel erläutert. Ferner werden die Temp.-Abhängigkeit der Kapazität, des Widerstandes u. des Leckstromes, sowie die Spannungsabhängigkeit des Leckstromes u. der Anlaufstrom bei NaBelektrolytkondensatoren graph. dargestellt. (Elektrotechn. u. Maschinenbau 56. 179—83. 3/4. 1938. Wien.) REUSSE.

**Canadian General Electric Co., Ltd.**, Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **John B. Ford**, Shenectady, N. Y., V. St. A., *Elektrischer Kontakt*. Er besteht aus einem kontaktgebenden Teil aus Feinsilber u. einem rückwärtigen Teil aus Fe, bes. Stahl, die innig miteinander verbunden sind u. durch Widerstandsschweißung an dem eigentlichen Schaltglied angebracht werden. (Can. P. 371 613 vom 2/1. 1936, Auszug veröff. 1/2. 1938.) H. WESTPHAL.

**Robert Bosch Akt. Ges.**, Stuttgart, *Zündkerze* mit Platinelektroden, die zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit mit einer Legierung aus 50—60% Au u. 40—50% Ni verschweißt sind. (It. P. 308 949 vom 14/9. 1932. D. Prior. 23/12. 1931.) SCHINDLER.

**Fritz Glaser**, Berlin, Deutschland, *Elektrischer Heizkörper*. Die Heizwicklung ist in eine unter dem Oxydationspunkt der Heizdrähte sinternde, feuerfeste, durch Boraxzusatz strahlungsdurchlässig gemachte M. eingebettet. Diese besteht vorzugsweise aus 70 (0/0) Kaolin, 25 Quarzsand, 5 Borax. Zur Erzielung einer harten Oberfläche kann eine Email zugesetzt werden. (D. R. P. 657 884 Kl. 21h vom 16/4. 1935, ausg. 16/3. 1938.) H. WESTPHAL.

**Allgemeine Elektrizitäts-Ges.** (Erfinder: **Hermann Burmeister**), Berlin, Deutschland, *Gasschalterlöschrohr*, aus dessen Wandungen das für die Lichtbogenlöschung erforderliche Druckgas durch die Hitzeinw. des Abschaltlichtbogens selbst frei gemacht wird, dad. gek., daß die Wandungen aus Methylenharnstoff, dessen Salzen oder Deriv. bestehen oder sie enthalten. Es wird eine verstärkte Gasentw. erzielt. (D. R. P. 657 733 Kl. 21c vom 21/6. 1936, ausg. 11/3. 1938.) H. WESTPHAL.

**Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, *Quecksilberdampföhre oder -lampe*. Entspricht dem E. P. 480 356; vgl. C. 1938. I. 4513. Außerdem ist angegeben, daß dem Luminophorgemisch 5—20% eines blauleuchtenden Wolframat-Luminophors (I) beigemischt werden können, wobei der I aus einer isomorphen Mischung eines Ca-Pb-Wolframatluminophors, zweckmäßig mit 4—7% Pb-Wolframatgeh., besteht. (Oe. P. 152 760 vom 21/6. 1937, ausg. 10/3. 1938. E. Prior. für Anspruch 1 23/7. 1936.) ROEDER.

**Radio Corp. of America**, Del., übert. von: **Henry J. Miller**, Maplewood, N. J., und **Elwood W. Schafer**, New York, V. St. A., *Getterwirkung bei Vakuumröhren* aus Metall. Als Getter dient eine Kapsel aus Al-Folie, die mit einer Legierung in Pulverform aus Ba u. Al zu gleichen Teilen gefüllt ist. Die Kapsel wird unmittelbar an der Wand der Röhre befestigt. Beim Pumpvorgang wird die Röhre auf Hellrotglut erhitzt u. dann die Stelle der Röhre, an der die Getterkapsel sitzt, mit einer Gasflamme schnell erhitzt, wodurch die Getterkapsel mit exotherm. Rk. verdampft. (A. P. 2 100 746 vom 7/11. 1935, ausg. 30/11. 1937.) ROEDER.

**H. Demarest**, Paris, *Leuchtschirm*. Die Glashülle einer elektr. Glühlampe ist mit einer dünnen durchscheinenden Schicht bedeckt, die aus einer koll. Dispersion von Kautschuk gewonnen wird. Diese Schicht ist mit sehr kleinen Krystallen eines lumineszierenden Salzes, z. B. Zn-Sulfid, bedeckt. (Belg. P. 421 341 vom 30/4. 1937, Auszug veröff. 28/10. 1937. F. Prior. 2/5. 1936.) ROEDER.

**Manufacture Belge de Lampes Electriques Soc. An.**, Brüssel, *Fluoreszenzstoff*. Man fügt einem fluoreszierenden Stoff eine Menge Cd-Oxyd zu, die im Verhältnis zur beigegebenen Si-Menge, kleiner ist als die, welche der Formel  $\text{CdSiO}_3$  entspricht. (Belg. P. 421 000 vom 9/4. 1937, Auszug veröff. 28/10. 1937. A. Prior. 9/4. u. 22/4. 1936.) ROEDER.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin, *Elektrischer Kondensator* mit einem Dielektrikum aus polymerem Material, wobei der Kondensatorkörper aus aufgewickelten bzw. gestapelten Metallfolien u. aus letztere allseits überragenden Isolationsfolien besteht, dad. gek., daß die ohné Metallzwischen-schichten aufeinanderliegenden Teile der Isolationsfolien durch eine mäßige Wärmebehandlung des ganzen Kondensatorkörpers fest miteinander verschweißt werden. — Man verwendet als Dielektrikum z. B. dehnbare *Polystyrol*. (Schwed. P. 91 621 vom 18/2. 1937, ausg. 3/3. 1938. D. Prior. 20/2. u. 22/10. 1936.) DREWS.



**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Holland, *Elektrolytische Zelle, insbesondere Kondensator, mit flüssigem Elektrolyten*. Das zur Stromzuleitung dienende Gehäuse der Zelle, das aus einem billigen u. leicht bearbeitbaren Metall, wie Al u. Mg-Legierungen, besteht, ist, z. B. durch Punktschweißung, mit einem, die Rolle der Kathode übernehmenden, zweckmäßig die innere Anode ringförmig u. eng umgebenden Metallkörper verbunden, der aus einem wertvolleren, durch den Elektrolyten nicht angegriffenen Metall besteht. Hierfür kommen bes. Cr-Legierungen in Frage, wie z. B. die nachstehender Zus.: 1. 24—26 (‰) Cr, 0,1—0,2 C, 0,25 Si, 0,2 Mn, Rest Fe; 2. 20 Cr u. 80 Ni. (F. P. 824 520 vom 19/7. 1937, ausg. 10/2. 1938. D. Prior. 20/7. 1936.) H. WESTPHAL.

**Fritz Raskop**, Isolierlacke, deren Eigenschaften und Anwendung in der Elektrotechnik, insbesondere im Elektromaschinen- und Transformatorenbau. Berlin: M. Krayn. 1938. (VII, 132 S.) 8°. M. 7.—; Pp. M. 8.50.

## V. Anorganische Industrie.

**M. S. Roshdeshtwenski und L. M. Broude**, *Über organische Beimengungen im technischen Brom*. In 2 Vers.-Reihen, bei denen 13,5 u. 14 kg techn. Br<sub>2</sub> aufgearbeitet werden, werden folgende Nebenprodd. gefunden: Di- u. Tribromacetamid, Dibromessigsäure, Bromoform u. zwei Säuren, von denen die eine wahrscheinlich Tribromessigsäure ist, die andere (F. 118—120°) nicht identifiziert ist. Gasförmige Alkylhalogenide (CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br) u. leichtflüchtige Prodd., wie BrCN, Chlf., CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, werden nicht festgestellt; zur Unters. auf gasförmige u. leichtflüchtige Prodd. wird in einer Schlange mit anschließendem Kolben mit Eis-A.-Gemisch auf —55 bis —63° gekühlt. Aus CH<sub>3</sub>Cl u. Pyridin wird kryst. *Pyridinchlormethylat* (sehr hygroskop., F. 136—138°) dargestellt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 722—31. April 1937. Moskau, Inst. f. Rk.-Mittel.) R. K. MÜLLER.

—, *Werkstoffe für hochkonzentrierte Phosphorsäure*. In einer umfangreichen Tabelle wird eine Übersicht über 49 verschiedene metall. u. nichtmetall. Werkstoffe gegeben, die auf Grund von Korrosionsverss. in hochkonz. Phosphorsäure mit einem Geh. von 84‰ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die etwa der Tetraphosphorsäure entspricht, als beständig gegen diese Säure anzusehen sind. Die Korrosionsverss. wurden wegen der hohen Viscosität der Säure bei Raumtemp. bei 60 bzw. 120 bzw. 180° mit u. ohne Belüftung der Säure durchgeführt. Die Tabelle enthält außer Zus. u. Hersteller der verschied. Werkstoffe auch ihre Festigkeitswerte, Bearbeitbarkeit u. die Art ihrer Herstellung. (Chem. metallurg. Engng. 44. 726—27. Dez. 1937.) FRANKE.

**M. A. Klotschko**, *Zur Frage der Salzvorräte des Eltonsees und Wege zu ihrer Ausnutzung*. Vf. untersucht den Salzgeh. des Eltonsees bei Höchst- u. Tiefstand u. seiner Zuflüsse. Bei der isothermen Verdampfung wird durch Ausfällung von NaCl eine Anreicherung von MgCl<sub>2</sub> bewirkt. Eine aus dem Seewasser gewonnene Sole von 27° Bé zeigt zwei Haltepunkte bei —27,3 bis —25,7° (NaCl·2H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O) u. bei —34,3° (MgCl<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O), bei —35,9° gefriert die Sole vollständig. Durch Ausnutzung der Winterkälte der Gegend kann man in Sammelbecken eine Sole mit bis zu 30‰ Mg-Salzen erhalten. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 828—44. Mai 1937.) R. K. MÜLLER.

**B. S. Kulkarni und S. K. K. Jatkar**, *Aktivierung und Bleichwirkung von Fullererden*. II. *Die entfärbende Wirkung einiger indischer Fullererden*. (I. vgl. C. 1938. I. 2142.) Nach einer Besprechung früherer Arbeiten über Bleicherden, bes. die von HOFMANN u. Mitarbeitern (vgl. C. 1935. II. 2715) werden eigene Verss. über die Abhängigkeit des Entfärbungsvermögens ind. Bleicherden von ihrem Geh. an zeolith. gebundenem Wasserstoff beschrieben. Der Geh. der Bleicherden an zeolith. gebundenem Wasserstoff wird nach Austausch der H<sup>+</sup> gegen Na<sup>+</sup> durch Schütteln der Erde mit einer NaCl-Lsg. bekannter Konz. u. Messung des p<sub>H</sub> der abfiltrierten Lsg. bestimmt. Die entfärbende Wrkg. einer bestimmten Menge Erde auf Erdnußöl bei 90—95° wird colorimetr. quantitativ ermittelt. Untersucht wurden Erden von Kolhapur, Jodhpur, Bhawanagar, Murwara, C. P., u. zum Vgl. je eine Erde aus Florida u. Deutschland. Die Erden wurden vor den Verss. bei 90—95° vorgetrocknet, gepulvert (100-Maschensieb) u. schließlich 4 Stdn. auf 110° gehalten. Es ergab sich, daß das Prod. aus dem H<sup>+</sup>-Geh. der Erde (p<sub>H</sub> der NaCl-Lsg.) u. der Änderung der Farbtiefe für alle Erden sehr nahe konstant im Mittel 10,5 u. die dem Öl entzogene Farbstoffmenge daher proportional dem Geh. der Bleicherde an zeolith. gebundenem Wasserstoff ist. Dasselbe trifft für



Bleicherden zu, die mit HCl (20°Bé) aktiviert u. auch für solche, die 2 Stdn. bei 400° fast entwässert waren. Sowohl bei der Aktivierung, als auch beim Entwässern sinkt der Geh. (in %) an zeolith. gebundenem Wasserstoff u. damit das Bleichvermögen. Die Abnahme dieses H<sup>+</sup>-Geh. beim Aktivieren ist proportional zu dem bei der Aktivierung stattfindenden Gewichtsverlust. Aus den Verss. wird geschlossen, daß der zeolith. gebundene Wasserstoff für die Bleichwrkg. verantwortlich ist. (J. Indian Inst. Sci. Ser. A 20. 111—18. 1937. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of General Chemistry.)

THILO.

**B. S. Kulkarni** und **S. K. K. Jatkar**, *Aktivierung und Bleichwirkung von Fullererden. III. Bleichung von Safranöl durch Fullererden.* (II. vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß der Geh. an zeolith. gebundenem Wasserstoff in den l. c. benutzten Fullererden auch für die Entfärbung von Safranöl maßgebend ist. Das Prod. ( $p_H \times$  colorimetr. bestimmte Farbtiefenänderung) beträgt hier im Mittel 56,5 u. nach dem Auswaschen von Alkalien u. a. lösl. Salzen 59. Nach Aktivierung der ind. Erden fiel der Wert dieses Prod. auf 34, was dem Wert für die Erde aus Florida u. Deutschland (36) entspricht. Wurde der Wasserstoff dieser Erden durch Behandeln mit n. KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> oder AlCl<sub>3</sub>-Lsgg. durch die entsprechenden Kationen ersetzt, so sank das Bleichvermögen, was gegen die Auffassung von FOGLE u. OLN (C. 1933. II. 3900) spricht, daß der Geh. an austauschbarem Ca<sup>++</sup> u. überhaupt Kationen für die Bleichwrkg. verantwortlich ist. Daß dagegen der H<sup>+</sup>-Geh. der Erden maßgebend ist, geht auch daraus hervor, daß durch Elektrodialyse einer Erdensuspension in dest. W. eine Aktivierung der Erden herbeigeführt werden kann; bei der Elektrodialyse werden bewegliche Kationen durch H<sup>+</sup>-Ionen ersetzt. Bei der Jodhpurerde war die Aktivierung durch Dialyse fast ebenso stark wie die durch Aktivierung mit Salzsäure. (J. Indian Inst. Sci. Ser. A 20. 121. 1937.)

THILO.

**Clair Gaston Scal**, Frankreich, *Extraktion von Schwefel aus Ammoniumsulfat* durch Erhitzen einer Salzmischung [z. B. aus 500 (kg) Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 250 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. 650 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu binden vermag, auf Temp. zwischen 250—350°. (F. P. 825 046 vom 10/11. 1936, ausg. 22/2. 1938.)

BRAUNS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Elektrolytische Herstellung von Hyposulfiten.* Zu dem Verf. des D. R. P. 641 673; C. 1938. I. 397 ist noch nachzutragen, daß in den Anodenraum eine alkal. reagierende Fl., vorzugsweise eine Alkalihydroxyd- oder Alkalisulfidlg. eingeführt wird u. man während der Elektrolyse einen Teil des Anolyten durch das Diaphragma hindurch in den Kathodenraum übertreten läßt. Durch diese Maßnahme wird die Ausbeute erhöht (etwas mehr als 90% Stromausbeute). (Schwz. P. 193 915 vom 8/5. 1936, ausg. 1/2. 1938. D. Priorr. 10/5. u. 7/6. 1935.)

HOLZAMER.

**Meinhard H. Kotzebue**, Tulsa, Okla., V. St. A., *Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und anderen flüssigen oder gasförmigen Bestandteilen, wie Kohlendioxid oder Helium, aus mit Bohrlöchern aufgeschlossenen Lagerstätten.* In den oberen Teil der Lagerstätte werden fl. Lösungsmittel für die zu gewinnenden Stoffe (für CO<sub>2</sub> Tri- oder Monoäthylamin, für He CS<sub>2</sub>, Aceton, Gasöl oder Leuchtpetroleum) eingeführt, die, nachdem sie durch die Lagerstätte geflossen sind, an einer tieferen Stelle wieder abgezogen werden. (A. P. 2 104 327 vom 6/12. 1935, u. 2 104 328 vom 11/7. 1936, beide ausg. 4/1. 1938.)

GEISZLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Kupferoxychlorid.* CuCl wird in einer Lsg. eines Chlorides, z. B. NaCl in Ggw. von Sulfationen, z. B. von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 60—80° mit O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> enthaltenden Gasen behandelt. Das entstehende Cu(OH)<sub>2</sub>.CuCl<sub>2</sub> soll in sandiger, leicht filtrierbarer Form anfallen. (E. P. 480 697 vom 25/8. 1936, ausg. 24/3. 1938.)

HORN.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, übert. von **Ignace J. Krchma**, Elmhurst, Del., V. St. A., *Verarbeitung von Titanerzen.* Die Behandlungssäure wird durch Verdünnen u./oder Erhitzen auf die gewünschte Stärke von etwa 80—90% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingestellt. In die Säure wird bei über 180° (195—220°) innerhalb 5—40 Min. das Ti-Erz, wie *Ilmenit*, eingetragen u. nicht länger als 3 Stdn. behandelt. — 2000 (lb) Oleum werden mit 500 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25%) vermischt u. auf 215° erhitzt, der Säuregeh. beträgt dann 83%. Innerhalb 17 Min. werden 700 Ilmenit (52% TiO<sub>2</sub>) in die Säure eingetragen; nach 25 Min. ist der Aufschluß beendet, der TiOSO<sub>4</sub>-Geh. beträgt 30%, nach 24-std. Lagern der Charge 35%. (A. P. 2 112 966 vom 2/4. 1937, ausg. 5/4. 1938.)

MÖLLERING.



## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**Raymond Symanowitz** und **Bernard H. Porter**, *Kolloidaler Graphit und seine Rolle in der keramischen Industrie*. Kurzer Überblick über die Verwendbarkeit von koll. Graphit, entweder allein oder als Zusatz zu Öl, als Schmier- u. Schutzmittel mit bes. Berücksichtigung der Glasindustrie. (Chem. and Ind. [London] 57. 244—45. 12/3. 1938.)

GOTTFRIED.

**Orville O. Kenworthy**, *Herstellung und Anwendung von Farboxyden*. Vf. beschreibt die bei der Herst. zu beachtenden Punkte, die ein gleichartiges Pigment in Aussehen wie Wrkg. sichern, wobei bes. Art der Rohstoffaufbereitung, Brand, Waschen u. Trocknen sowie Mahlung Berücksichtigung finden. Von bestimmender Wichtigkeit für den Farbton eines Emails ist das gleichbleibende Spritzgewicht. (Ceram. Ind. 30. 90—92. April 1938. New York, B. F. DRAKENFELD & Co.)

PLATZMANN.

**K. Je. Manoilow** und **F. I. Zymbal**, *Gewinnung einer zum Polieren geeigneten hochdispersen Tonerde*. Als Ausgangsmaterial dient eine Aluminatlg. mit einem Geh. von über 200 g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Zerlegung wird bei 50° durchgeführt. Die Größe der ausgefallenen Teilchen ist sehr gleichmäßig u. schwankt zwischen 5 u. 30 μ je nach dem Grade der Zers. u. der Durchrührung. Durch 2-std. Glühen bei 1300° erhält man ein gleichmäßig feines Prod., welches in der Hauptsache aus der α-Modifikation (Korund) besteht. Um noch feineres Material zu erhalten (1—1,5 μ), wird der Korund in einer Kugelmühle aus Porzellan 20 Stdn. lang feucht vermahlen. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 6. Nr. 10. 8—15. Nov./Dez. 1937.)

REINBACH.

**F. H. Zschacke**, *Das Verhalten der verschiedenen Salpeterarten bei der Glasschmelze*. Durch Erhitzen mit langsamem u. schnellem Temp.-Anstieg für sich allein u. im Gemisch mit Sand bzw. Quarzmehl wird die Zers.-Geschwindigkeit des Na-, K- u. Ba-Nitrats bestimmt. Hierbei liegen die Zers.-Temp. des K-Nitrats weit über denen des Na- u. Ba-Nitrats. Die bei der Zers. entwickelten Gase sind in der Hauptsache O u. N, wobei erhebliche Mengen an Nitriten verdampfen. Die vom Ba-Nitrat abgegebenen Gase bestehen vornehmlich aus Stickoxyd; Verdampfung von Ba-Nitrit wurde nicht beobachtet. Schmelzverss. ergaben, daß die Läuterwirkungen von KNO<sub>3</sub> u. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei gleichen Gewichtsmengen die gleichen sind, während die Läuterwrkg. von NaNO<sub>3</sub> viel geringer ist. Letzteres erklärt sich mit der tiefliegenden Zers.-Temp., während die große Läuterwrkg. des Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Abspaltung des auch bei hohen Temp. verhältnismäßig langsam unter O-Abgabe zerfallenden Stickoxydes zurückgeführt wird. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 71. 151—52. 164. 173—74. 7/4. 1938.)

PLATZMANN.

**Janaszewski**, *Sinngemäßes Schmauchen*. Mitt. über fachgemäßes Schmauchen unter Vermeidung von Schmauchanflügen durch schwefelhaltige Rauchgase. (Tonind.-Ztg. 62. 130. 10/2. 1938.)

PLATZMANN.

**G. Jordan**, *Rohre aus Hartporzellan*. Inhalt: Eigg. des Hartporzellans; Rohrleitungen; Rohrverb.; Abzweigungen; Bearbeitung u. Verlegung. (Z. Ver. dtsh. Ing. 82. 275—76. 26/2. 1938. Selb.)

SKALIKS.

**Onni Dahl**, *Keramische Fußbodenplatten*. (Tonind.-Ztg. 61. 977—79. 992—94; Keram. Rdsch. Kunstkeram. 45. 503—05. 518—20. — C. 1938. I. 2235.)

PLATZMANN.

**V. Charrin**, *Die Serpentinegesteine in der Keramik*. Übersicht über die Verwendung magnesiahaltiger Rohstoffe zur Herst. von feuerfesten Erzeugnissen, Fliesen, Ofenkapseln u. elektr. Massen. (Ceram., Verrerie, Emailerie 6. 52—53. Febr. 1938.)

PLATZM.

**W. L. Patrick**, *Geschmolzene Magnesia in der Nichteisenmetallurgie*. Verwendung als Umkleidung von elektr. Heizkörpern (Taucherhitzer), Auskleidung von Kipp- u. Drehöfen. (Metal Ind. [London] 48. 231—32. 21/2. 1936.)

GEISLER.

**P. S. Mamykin** und **S. G. Slatkin**, *Cyanitgegenstände ohne Tonbindung*. Verss. der Herst. von keram. feuerfesten Erzeugnissen aus Cyanit ohne Tonbindemittel, unter Verwendung eines Cyanitkonzentrats mit 61,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 38,1% SiO<sub>2</sub> u. 0,8% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Feuerfestigkeit über Sk 37, d. h. über 1825°. (Ural-Metallurg. [russ.: Uralskaja Metallurgija] 1937. Nr. 4. 44—46.)

SCHÖNFELD.

**B. Spitta**, *Fehler und Fehlerbeseitigung in der Keramik*. Zusammenfassende Besprechung. (Keram. Rdsch., Kunstkeram. 46. 37. 20 Seiten bis 172. 13/4. 1938. Berlin, Chem. Labor. f. Tonind.)

PLATZMANN.

**Mario Giuseppe Cerrano**, *Die phänomenischen Zustände des Zements und die Möglichkeiten ihrer Verwirklichung mit einem Wannenofer*. (Cemento armato. Ind. Cemento 35. 34—37. Febr. 1938.)

GOTTFRIED.



**L. Krüger**, *Die Baustoffe im Mauerwerk*. Nach einem geschichtlichen Abriß, in dem gezeigt wird, wie verschied. die Ansichten über die Ausführungsarten von Mauerwerk zu den verschied. Zeiten waren, werden die Bestimmungen des Normblattes DIN 1053, die sich mit Bauteilen aus künstlichen u. natürlichen Steinen befassen, erörtert. (Tonind.-Ztg. 62. 127—29. 142—44. 14/2. 1938.) PLATZMANN.

**H. Schoßberger**, *Die Aufgaben der Bauwerksisolierung im Luftschutz*. Eingehende Betrachtungen mit zahlreichen Abbildungen. (Bitumen 8. 1—6. 25—34. 60—65. 1938. Berlin.) CONSOLATI.

**V. Charrin**, *Kieselgur — ihre Anwendungen in der Keramik*. (Vgl. C. 1938. I. 3678.) Es wird eingangs die Entstehung der Diatomeenerde beschrieben, um dann auf die Verwertung bei Leichtmassen u. feuerfesten Stoffen sowie auf eine solche für Wärme- u. Schallsoliermassen einzugehen. Die Vorkk. von Kieselgur bzw. Diatomeenerde in Deutschland, den Vereinigten Staaten, Japan, Italien u. bes. in Alger werden abschließend behandelt. (Céram., Verrerie, Emaillerie 5. 329—31. Okt. 1937.) PLATZM.

**J. D. Babbitt**, *Prüfung der Wärmeisolierung mit Aluminiumfolien*. Die Verss. zeigen, daß die Dicke der Luftschicht zwischen den Folien bei allen Messungen berücksichtigt werden muß. (Heating, Piping Air Condition. 9. 577—79. Sept. 1937.) GEISZL.

**Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey**, Paris, *Herstellen von mit schmelzendem Glas in Berührung kommenden Gegenständen*, z. B. Tiegeln u. Trichtern, wobei der eigentliche Körper aus Pt hergestellt wird, der auf den mit dem fl. Glas in Berührung kommenden Flächen mit Rh oder mit einer Pt-Rh-Legierung überzogen wird. (F. P. 823 605 vom 26/6. 1937, ausg. 24/1. 1938. A. Prior. 27/6. 1936.) KARMAUS.

**Corning Glass Works**, Corning, übert. von: **Amory Houghton, William Walker Shaver und Harold Kaye Martin**, alle Corning, N. Y., V. St. A., *Glasgefäß*, das einer solchen Härtung ausgesetzt ist, daß es ohne zu zerspringen bis auf 120° erhitzt werden kann. (Can. P. 372 034 vom 7/7. 1936, ausg. 22/2. 1938.) KARMAUS.

**Olus J. Stewart**, Lexington, Ky., V. St. A., *Herstellen von getrübbtem Glas*, indem auf die Oberfläche eines Soda-Kalkglases geschmolzene Li-Verbb. aufgespritzt werden, wobei die Na-Ionen des Glases durch Li-Ionen durch Ätzwrkg. ausgetauscht werden. (A. P. 2 111 576 vom 24/5. 1935, ausg. 22/3. 1938.) KARMAUS.

**Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey**, Paris, *Herstellen von Isolierformkörpern aus Glasgespinnst*, wobei die aus Düsen austretenden Glasfäden in einem Schacht überhitztem W.-Dampf ausgesetzt werden. Am unteren Ende des Schachtes sind Brenner vorgesehen, die ein Kondensieren des W.-Dampfes verhindern u. gleichzeitig die Glasfäden so weit erhitzen, daß sie auf einem endlosen Band zu Matten umgeformt werden können. — Vorrichtung. (F. P. 823 361 vom 22/6. 1937, ausg. 19/1. 1938. A. Prior. 22/6. 1936.) KARMAUS.

**Balog Ferenc és Társa fal-és padlóburkoló vállalat und István Forgó**, Budapest, *Schutzüberzüge für Glasmalerei*. Die getrocknete Farbschicht wird mit einer Lack-schicht versehen. Diese wird mit einer Folie aus Al, Sn, Papier, Celluloid u. dgl. bedeckt. Nun trägt man noch folgende 3 Schichten auf: a) Lack, enthaltend Kreide, b) wasserfeste Stoffe (Asphalt, Bitumen, Harze, gemischt mit Kreide) u. c) in W. u. Öl nicht lösl. Stoffe, z. B. Schellack. (Ung. P. 117 241 vom 3/6. 1936, ausg. 15/11. 1937.) KÖNIG.

**Fritz Eckert**, Berlin-Charlottenburg, *Sicherheitsverbundglas*. Für das aus zwei oder mehreren Glasscheiben u. unzerbrechlichen, durchsichtigen Zwischenschichten bestehende Verbundglas werden eine oder mehrere Glasscheiben von weniger als 5 mm Stärke verwendet, die durch Luftabschreckung auf einen Härtegrad gebracht sind, der die Grenze der Krümmfähigkeit nicht erreicht. (D. R. P. 657 447 Kl. 39 a vom 14/2. 1932, ausg. 4/3. 1938.) SCHLITT.

**Deutsche Celluloid-Fabrik**, Eilenburg, *Folien aus Cellulosederivaten*. Die in üblicher Weise erhaltenen bildsamen Rohmassen aus Celluloseestern oder -äthern werden in einem auf 110—130° erwärmten Walzwerk zu einer oberflächenebenen, gleichmäßig starken Folie verdichtet, die sich vornehmlich zur Anwendung in Verbundgläsern eignet. (D. R. P. 658 314 Kl. 39 a vom 13/1. 1935, ausg. 26/3. 1938.) SCHLITT.

**Anselmo Lanza**, Buenos Aires, *Herstellung von Ziegeln, Kacheln usw.* aus einem Gemisch von fein gemahlene Steinen oder Sand, Zement, Kalk, Schlacke u. Farbkörper, wie Ocker, Terra di Sienna oder dergleichen. (It. P. 308 920 vom 27/8. 1932.) SCHINDLER.



**I. Skougaard**, Kopenhagen, Dänemark, *Poröse Baustoffe*. Ein Gemisch von Zement u. indifferenten Füllstoffen, wie Sand, Kies, Schlacke oder dgl., wird mit einer unlösl. oder schwer lösl., nicht schaubildenden Seife oder mit solche Seife bildenden Stoffen versetzt. Außer der W.-Menge, die von Zement gebunden wird, wird noch eine weitere W.-Menge zugegeben, die um so größer ist, je größer die Porosität des Endprod. sein soll. Außerdem gibt man noch einen oder mehrere indifferente wasser-aufnehmende Stoffe, wie Moler (eine in Dänemark vorkommende Art der Infusorien-erde — der Ref.), Faserstoffe oder dgl. zu, die überschüssiges W. binden u. die Fällung der übrigen, im Gemisch vorkommenden Trockenstoffe, die von der unlösl. Seife mit dem wasserabsorbierenden Material gebunden werden, verhindert. (**Swed. P. 91 602** vom 31/10. 1936, ausg. 24/2. 1938.)

DREWS.

**Ragnar Boyesen**, V. Aker, Norwegen, *Isolationsmaterial*. Wss. Torfmasse wird zunächst mit einer ammoniakal. Harzseifenlg. behandelt, so daß das freie  $\text{NH}_3$ , die vorhandenen Humussäuren löst. Alsdann gibt man ein Salz zu, dessen Kation mit den Harz- u. Humussäuren unlösl., sich auf den Torffasern niederschlagende Verbb. bildet, z. B.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Hierbei geht  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in Lösung. Endlich wird die M. durch Pressen in geeigneten Formen vom W. befreit. Man kann als Fällmittel auch ein Cu-Salz oder ein anderes, die Schwammbldg. verhinderndes Salz verwenden. Man erhält feuchtigkeitsbeständige, schwamm- u. feuersichere Prodd. von guter Haltbarkeit. An Stelle von Torf kann man Sägespäne oder dgl. benutzen. (**N. P. 59 084** vom 20/11. 1936, ausg. 7/3. 1938.)

DREWS.

**Établissements Poliet et Chansson**, Paris, *Hydraulisches Bindemittel*. Um das Schwinden hydraul. Bindemittel nach dem Anmachen mit W. zu verhindern, werden diesen 10—50% von Sulfoaluminaten zugesetzt, die reich an  $\text{SO}_3$  u. arm an CaO sind. (**E. P. 474 917** vom 11/5. 1936, ausg. 9/12. 1937 u. **Belg. P. 419 932** vom 10/2. 1937, Auszug veröff. 31/3. 1937. Beide F. Prior. 14/2. 1936.)

HOFFMANN.

**Reinhard Wendehorst**, Baustoffkunde. 6. verb. Aufl. Leipzig: Jänecke. 1938. (VII, 144 S.)  
8° = Bautechnische Lehrhefte. H. 16. M. 1.35.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**Kenneth C. Beeson** und **William H. Ross**, *Herstellung physiologisch neutraler Mischdünger. Über Reaktionen zwischen Monoammoniumphosphat und Kalkstein und Dolomit*. Kalkstein reagiert mit  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  in Ggw. von W. schon bei n. Temp. unter Entw. von  $\text{CO}_2$ .  $\text{NH}_3$ -Verluste treten hierbei erst ein, wenn die Konz. des  $\text{CaCO}_3$  höher ist als 1 Mol. je 1 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Bei 90° jedoch findet das Entweichen von  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CO}_2$  bei allen Mischungsverhältnissen statt. Die Einw. ist um so energischer, je feiner die Mahlung des Kalksteins ist. Bei 30° u. Ggw. von mehr als 1 Mol.  $\text{CaCO}_3$  auf 1 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$  geht die Umsetzung bis zum Dicalciumphosphat, bei extrem hoher  $\text{CaCO}_3$ -Konz. bis zum  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Dolomit reagiert ebenfalls mit  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  in Ggw. von W. unter  $\text{CO}_2$ -Entw., doch führt die Rk. niemals bis zu  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  u.  $\text{NH}_3$ -Verlust bei n. Temp.;  $\frac{1}{3}$  des  $\text{NH}_3$  geht vielmehr in in W. unlösl.  $\text{NH}_4$ -Mg-Phosphat über. Erst bei 90° u. 3-mol. Überschuß an  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  auf 5 Mol  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  beobachtet man Bldg. von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  u. Entweichen von  $\text{NH}_3$ . Vff. folgern aus dem verschied. chem. Verh. die Überlegenheit von Dolomit bei der Herst. physiol. neutraler Mischdünger. (Ind. Engng. Chem. 26. 992—97. 1934. Washington, D. C.)

GRIMME.

**Bohumil Kavka**, *Einfluß von organischen und anorganischen Bodenbeimengungen auf das Wachstum von Azalea indica horti*. *Azalea indica* verlangt zur vollkommenen Entw. große Mengen organ. oxydationsfähiger Stoffe im Boden. Rußzugabe wirkt schädlich;  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.  $\text{KMnO}_4$  hat einen günstigen Einfl., der desto auffallender ist, je ärmer an  $\text{O}_2$  der Standort ist. Die Azaleen verlangen schwach sauren Boden, bestes Ergebnis bei  $\text{pH} = 6,48$ ; sehr gute Ergebnisse bei  $\text{pH} = 5,13$ ; 5,83; 6,27; 6,68. Zur künstlichen Säuerung des Bodens können Sulfate, aber nicht Chloride verwendet werden. Von Stimulationssalzen bewährte sich am besten  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ , an dritter Stelle erst  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Von natürlichen Düngemitteln hatten Malzkeime u. Dungtorf den besten Einfl., von künstlichen Horn- u. Knochenmehl. Günstigste Bodenmischung: 40% Lauberde, 20% zerriebener Torf, 20% Moorerde, 20% Sand. Noch besser gedeihen die Pflanzen, wenn dieser Mischung  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  zugefügt wurde.  $\text{CaSO}_4$  beschädigt die Pflanzen nicht;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wird in kurzer Zeit ausgewaschen.  $\text{CaCO}_3$  wirkt schon bei einer Gabe von 3%/<sub>00</sub> schädlich. Noch schädlicher ist der Einfl. des Ca in hartem W.,



wenn das W. gleichzeitig Fe-haltig ist. (Sborník českoslov. Akad. Zemědělské 12. 688—703. 1937.) SCHÖNFELD.

**A. A. Isakova** und **V. A. Andrejev**, *Über die Ausscheidung von Stickstoffverbindungen durch die Wurzeln von Leguminosen (Lupinen) und die Umwandlung dieser Verbindungen in Gegenwart von Bakterien*. In Gefäßverss. zu blauer Lupine in Sandkultur wurden sterile Kulturen verglichen mit solchen, die mit Azotobacter, Lupinenknöllchenbakterien, Bakteriorhyza u. mit Bodenslg. geimpft waren. In den Gefäßen, die mit Azotobacter u. mit Knöllchenbakterien geimpft waren, zeigten sich geringe Mengen von Ammoniak, was der Tätigkeit dieser Bakterien zuzuschreiben ist, da diese Gefäße keinen Stickstoff erhalten hatten. In den Gefäßen, die mit Bakteriorhyza u. Bodenslg. geimpft waren, trat eine starke Anhäufung von Ammoniak auf, verursacht durch Zers. von Eiweiß u. a. organ. Stickstoffverbindungen. Die Ausscheidung von organ. Stickstoffverb. durch die Lupinenwurzeln war unter sterilen Bedingungen im Jugendstadium beträchtlich, hörte dann aber auf. Bei Impfen mit Azotobacter zeigte sich zunächst eine geringere Ausscheidung von Aminostickstoff, da dieser durch den Azotobacter selbst verbraucht wurde; in dem späteren Stadium trat eine Anhäufung von Aminosäuren auf, wahrscheinlich infolge gestörter Entw. des Azotobacter. Die mit Knöllchenbakterien geimpften Gefäße zeigten in den Jugendstadien der Entw. nur einen geringen Aminostickstoffgeh. im Boden. Eine starke Anhäufung von Aminoverbb. trat bei den mit Bakteriorhyza versehenen Gefäßen auf, wahrscheinlich infolge der Entw. einer spezif. Mikroflora, während der Zusatz von Bodenslg. den Geh. an Aminosäure herabsetzte. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 101—03. 15/1. 1938.) JACOB.

**Raucourt**, *Übersicht der Phytopharmazie*. IV. (III. vgl. C. 1935. II. 2268.) Die Übersicht umfaßt die Analyse von Fluorverbb., Rotenon- u. Pyrethrinzubereitungen, die Pb-Mikroanalyse, die Verwendung von Gasen als Schädlingsbekämpfungsmittel, desgleichen von organ., synthet. Prodd., von Nicotin u. Anabasin, sowie von Rotenon. (Ann. agronom. [N. S.] 7. 817—49. Nov./Dez. 1937. Versailles.) GRIMME.

**W. Spoon, P. A. van der Laan, Clemence M. L. Smulders** und **A. Diakonoff**, *Der Unterschied in der Wirkung von Derris und Lonchocarpuswurzel und die Unterscheidung ihrer Wurzelpulver*. Die Unterschiede in der Wrkg. beider Wurzeln müssen in der Verschiedenheit des Ä.-Auszuges begründet sein. So wurde aus Derriswurzel Toxicarol abgeschieden, aus Lonchocarpuswurzel noch nicht. Die Unterscheidung der feingemahlten Wurzelpulver beruht auf Verschiedenheit der Stärkekörnchen in beiden Wurzeln. (Ber. Afdeel. Handelsmuseum Kon. Vereenig. Kolon. Inst. Nr. 110. 24 Seiten.) GROSZFELD.

**Pozzi-Escot**, *Das Insekticid Rotenon und seine Identitätsreaktionen*. Sammelbericht über Herkunft, Herst. u. Eigg. des Rotenons. Dieses gibt einige sehr charakterist. Farbreaktionen. Beim Anfeuchten mit HNO<sub>3</sub> u. nachfolgendem starkem Alkalisieren färbt es sich tiefblau, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von Spuren FeSO<sub>4</sub> tiefrot, mit DENIGÈS'schem Reagens orange. Charakterist. sind auch die Krystallformen (Figuren im Original). (Bull. Ass. Chimistes 55. 27—30. Jan. 1938. Lima.) GRIMME.

**R. Meurice** und **P. Martens**, *Beitrag zur Bestimmung der Citronensäurelöslichkeit von Rohphosphaten*. Nach Unterss. der Vff. hängt die Löslichkeit von Rohphosphaten in Citronensäure vor allem ab von der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Konz., dem physikal. Zustand des Phosphats, der Konz. der Citronensäurelsg. u. der Dauer der Einw., sowie von den Nebenbestandteilen des Phosphats. Einzelheiten (Tabellen) im Original. (Bull. Inst. agronom. Stat. Rech. Gembloux 4. 168—74. Aug./Nov. 1937.) GRIMME.

**J. Clarens** und **H. Margulis**, *Beitrag zum Studium der wechselseitigen Reaktionen zwischen Phosphaten und Bodensubstanz*. IV. Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure. (III. vgl. C. 1937. I. 978.) Ausführliche Beschreibung des Arbeitsganges mit graph. Darst. zur Feststellung des Neutralisationspunktes der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durch Titration mit 0,1-n. Ca(OH)<sub>2</sub>-Lsg. Einzelheiten im Original. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 2081—85. Dez. 1937.) ECKSTEIN.

**M. Aoki**, *Über die Methode der pH-Bestimmung des Bodens unter natürlichen Feldbedingungen*. Best. des pH von 23 Böden nach der sogenannten Feldmeth. von H. J. VERWELL (A-Typ) u. der neuen Elektrometh. von A. ITANO (B-Typ). Vgl. der Ergebnisse mit der gewöhnlichen Chinhydromethode. (J. agric. chem. Soc. Japan 14. 13—14. Kyoto, Univ. Febr. 1938. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHOLZ.

**D. F. Ssokolow**, *Zur Ammoniakbestimmung in Moorböden*. Als hinreichend genaue Schnellmeth. wird die folgende angegeben: Der Boden wird mit NaCl  $\frac{1}{2}$  Stde. lang



ausgeschüttelt. Gefärbte Auszüge werden mit ZnSO<sub>4</sub> u. KOH entfärbt. Im Auszug wird NH<sub>3</sub> colorimetr. bestimmt. Hierbei wird nur ein gewisser Prozentsatz des gelösten u. adsorbierten NH<sub>3</sub> erfaßt, so daß sich konventionelle Werte ergeben. Der Auszug ist von frischem Boden herzustellen, da sonst eine nachträgliche Zunahme des NH<sub>3</sub>-Geh. auftritt. (Bull. USSR Inst. agric. Microbiol. [russ.: Trudy wsessojusnogo Instituta ss.-ch. Mikrobiologii] 8. Nr. 2. 107—20. 1936.)  
KURON.

**De Lesdain**, Monaco, *Nährlösungen für das Keimen von Samen ohne Erde*, gek. durch den Zusatz von Getreidekeimlingen. (Belg. P. 421 402 vom 3/5. 1937, Auszug veröff. 25/11. 1937.)  
GRÄGER.

**Schweizerische Lokomotiv- & Maschinenfabrik**, Winterthur, Schweiz, *Sterilisation von Erde oder anderen Materialien, die zu Pflanzwecken dienen*, wie Torf oder Mist, durch Einleitung von überhitztem Dampf bei Atmosphärendruck oder einem geringeren Druck. Die so behandelte Erde kann nach der Sterilisation sofort verwendet werden, da sie bröcklig u. siebfähig ist. (Schwz. P. 192 511 vom 21/1. 1937, ausg. 16/2. 1938.)  
GRÄGER.

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, *Schutz von Waren gegen Schädlinge*, bes. von Faserstoffen gegen Motten u. ähnliche Fraßschädlinge, durch Behandlung mit geruchlosen oder schwach riechenden Verb. der allg. Formel (R—X—R')<sub>n</sub>—Ar—(O—R'')<sub>n</sub>, in der R einen substituierten oder nicht substituierten Alkylrest mit mindestens 4 C-Atomen oder einem Cycloalkylrest bedeutet, X = O, S, NH, CO, O·CO, CO·O, SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>·O, SO<sub>2</sub>NH, NHSO<sub>2</sub>, NH·CO, CO·NH sein oder fehlen kann, R' ein Alkylrest sein oder fehlen kann, Ar einen substituierten oder nicht substituierten Bzl., Naphthalin-, Diphenyl- oder Diphenylmethanrest darstellt u. R'' einen substituierten oder nichtsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Acylrest oder ein H bedeutet. n ist 1 oder eine höhere Zahl. Bes. verwendbar sind die verätherten oder veresterten Oxyverb., die mindestens einen höheren aliph. Rest im Mol. enthalten, oder solche Oxyverb., die mindestens einen cycloaliph. Rest auf jeden OH-gruppenhaltigen aromat. Rest enthalten, bzw. deren Äther oder Ester, oder solche, die mindestens einen höheren aliph. oder cycloaliph. Rest über O, S oder N an den aromat. Rest gebunden enthalten, bzw. deren Äther oder Ester, oder die entsprechenden halogenierten Verb. bzw. Derivv. halogenerter Phenole. (F. P. 48 395 vom 12/4. 1937, ausg. 3/2. 1938. D. Prior. 11/4., 5/5. u. 15/7. 1936. Zus. zu F. P. 802 508; C. 1936. II. 3351.)  
GRÄGER.

**J. R. Geigy Akt.-Ges.**, Basel, *Verfahren zum Schützen von Pelzen, Federn, Haaren, Faserstoffen und dergleichen gegen Insekten*, dad. gek., daß man wasserunlös., nicht flüchtige u. an sich beständige Kondensationsprodd. von halogensubstituierten Mercaptanen mit sulfonsäuregruppenfreien Verb. mit reaktionsfähigen Carbonylgruppen als Schutzmittel verwendet. Geeignet sind z. B. die Kondensationsprodd. aus β-Chloräthylmercaptan u. Benzaldehyd, p-Chlor-, Brom- oder Fluorthiophenol u. Isatin, Methyläthylketon oder Acetophenon, Dichlorbenzylmercaptan u. Cyclohexanon, o-Chlorbenzylmercaptan oder 3,4-Dichlorthiophenol u. o-Chlorbenzaldehyd, p-Chlorbenzylmercaptan u. 4-Chloracetophenon, Dichlorbenzylmercaptan u. Crotonaldehyd oder Chloral. (Schwz. P. 194 375 vom 25/11. 1936, ausg. 16/2. 1938.)  
GRÄGER.

**Aquiles Argentino Ginaca und Jose Weyler**, Buenos Aires, Argentinien, *Mittel zum Schutze von Getreide, Saatgut und anderen Waren gegen Insekten, Nagetiere und andere Schädlinge*, bestehend aus einem Gasgemisch von O (1—10%) u. H (1—5%) u. CO<sub>2</sub> (98—85%), das in Silos, Schiffsräumen, Eisenbahnwagen usw. leicht anwendbar ist. (E. P. 481 368 vom 9/9. 1936, ausg. 7/4. 1938.)  
GRÄGER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Schädlingsbekämpfung*, gek. durch die Verwendung solcher aliph. Verb., die einen Halogenacetamidrest enthalten, wie Chlor-, Dichlor- oder Bromacetylmethylcarbaminsäureäthylester oder -methyl ester, Chloracetamid-, monomethylamid- oder dimethylamid- oder Trichloracetdimethylamid. Diese Mittel sind bes. wirksam gegen Kornkäfer u. a. Insekten u. auch gegen Schimmelpilze. (Schwz. P. 194 377 vom 17/3. 1937, ausg. 16/2. 1938. D. Prior. 4/4. 1936.)  
GRÄGER.

**Donald L. Vivian und Herbert L. J. Haller**, Washington, D. C., V. St. A., *Insektizid*, bestehend aus einer Verb. mit der allg. Formel: CH<sub>2</sub>—R<sub>1</sub>—N=N—R<sub>2</sub>—OH oder R<sub>1</sub>—N=N—R<sub>2</sub>—OH oder R<sub>1</sub>—N=N—R<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub>, in der R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> auswechselbare Arylreste bedeuten, von denen R<sub>1</sub> z. B. ein einzelner Bzl.-Kern u. R<sub>2</sub> ein Naphthylrest ist. Verwendbar sind z. B. 4-Phenylazo-o-kresol, -m-kresol, -2,5-xylenol, -phenol, -1-naphthol, -resorcin, -1-naphthylamin oder -m-phenylendiamin, p-(o-Tolylazo)-phenol,



1-(p-Tolylazo)-2-naphthol, p-(1-Naphthylazo)-phenol oder -anilin, 1-Phenolazo-2-naphthol, 1-Phenylazo-2-naphthylamin, p-Phenylazoanilin oder -dimethylanilin. (A. P. P. 2 110 896, 2 110 897 vom 27/6. 1936, ausg. 15/3. 1938, u. 2 111 879 vom 27/6. 1936, ausg. 22/3. 1938.) GRÄGER.

John Paul Remensnyder, Metuchen, N. J., V. St. A., *Fungicid*. In der Landwirtschaft ist als fungicides Verstäubungspulver oder Spritzmittel das Rk.-Prod. von Harnstoff u. CH<sub>2</sub>O oder Paraformaldehyd verwendbar. (A. P. 2 110 943 vom 5/6. 1935, ausg. 15/3. 1938.) GRÄGER.

Gebr. Borchers A. G., Deutschland, *Bekämpfung von Fusicladium und Peronospora*, gek. durch die Verwendung von Dinitronaphthalin, p-Nitranilin, β-Naphthol u. Acridin einzeln oder von deren Gemischen. (F. P. 825 405 vom 9/8. 1937, ausg. 3/3. 1938. D. Prior. 22/8. 1936.) GRÄGER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: Ivan L. Ressler, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Unkrautbekämpfung*. Es werden gesätt. chlorierte aliphat. KW-stoffe, die möglichst fl. sind, wie CCl<sub>4</sub>, Trichloräthylen, Tetra- oder Pentachloräthan, verwendet. (A. P. 2 110 842 vom 8/10. 1934, ausg. 8/3. 1938.) GRÄGER.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Paul Droßbach, *Das Gleichgewicht Metall-Schlacke*. Theorie bin. Gemische von J. I. VAN LAAR. An einigen Beispielen wird die Zuverlässigkeit der Theorie bewiesen. Auf Grund der Theorie wird das Massenwrgk.-Gesetz abgeleitet u. diskutiert. (Metall u. Erz 35. 6—11. 1938. Dresden, Techn. Hochsch., Inst. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie.) GEISZLER.

A. Krupkowski und S. Balicki, *Oxydation von flüssigen Metallen bei erhöhten Temperaturen*. Bei Metallen, die, wie Pb u. Zn, unlösl. feste Oxyde bilden, wird die Oxydationsgeschwindigkeit stark herabgesetzt, was auf eine Schutzwrgk. der Oxyde zurückgeführt wird. Die Oxydation der Metalle verläuft in Luft u. reinem O<sub>2</sub> mit gleicher Geschwindigkeit. Bei Metallen, die, wie Ag u. Cu, fl. Oxyde bilden, bleibt die Oxydationsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Temp. konstant u. ist ziemlich beträchtlich. Auch haben die Vers.-Bedingungen (Höhe des Tiegels, O<sub>2</sub>-Geh. der Atmosphäre) starken Einfl. auf die Oxydation. Die fl. Oxyde bilden daher im Gegensatz zu den festen keinen Schutz gegen Oxydation. (Métaux et Corros. [2] 12 (13). 89—95. Mai 1937.) GEISZLER.

D. D. Howat, *Schmelzoperationen in Rönnskär*. Beschreibung der Anlagen u. Arbeitsverf. der Hütte in Rönnskar (BOLIDEN MINING COMP., Schweden), die Au, Ag, Cu, As u. S aus Flotationskonzentraten u. As-Erzen der Bolidengruben sowie aus Erzen fremder Herkunft erzeugt. (Mine and Quarry Engng. 3. 91—98. März 1938. Glasgow, Royal Techn. College.) GEISZLER.

J. B. Nealey, *Schmelzen von Metallen*. Schmelzen von Zinn, Letternmetall u. anderen leicht schm. Metallen mittels durch Gas beheiztem Tauchbrenner. (Industrial Gas 16. Nr. 4. 10—11. 25. Okt. 1937.) GEISZLER.

G. Gerth, A. Baumgarten und W. Prüfer, *Ein Beitrag zur Schwimmaufbereitung von Eisenglanz*. Die Aufbereitung von Eisenglimmer durch Flotation erwies sich als möglich, wenn in saurer Trübe bei Verwendung von Kaliumbenzylxanthat oder Naphthylamin als Sammler-Schäumer u. H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> als Drücker der Pyrit u. hierauf nach Zugabe von Texapon oder Ölsäure der Eisenglimmer flotiert wird. In bezug auf die Zerkleinerung wurde das beste Ergebnis bei der Flotation der Kornklasse 0—100 μ festgestellt. Hierbei fiel bei 90%ig. Metallausbringen ein pyritfreies Konzentrat mit 94,8% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an. (Metall u. Erz 34. 616—19. 1937. Köthen, Veredlungstechn. Abt. des Deutschen Forschungsinst. für Steine u. Erden.) GEISZLER.

Mikio Mukaiyama und Hihumi Takeuchi, *Untersuchungen zur Nutzbarmachung von Kiesabbränden*. Eine Laugung der rohen Abbrände mit neutraler NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. führte sowohl in bezug auf die Entfernung des Cu als auch die Entschwefelung des Rückstandes, der für die Gewinnung von Fe nutzbar gemacht werden sollte, zu unbefriedigenden Ergebnissen. Zur Trennung der S-Verbb. u. der SiO<sub>2</sub> einerseits, von den Fe-Oxyden andererseits wurden die Abbrände 30 Min. bei 450—500° mit CO behandelt, worauf 95% der unmagnet. Fe-Oxyde magnet. geworden waren. Durch Magnetscheidung erhielt man ein Konzentrat mit 67% Fe, 1—2% Cu, 0,01—1,5% S u. 1—2% SiO<sub>2</sub>, das 90% des gesamten Cu enthielt. Das Konzentrat konnte wegen der eingetretenen



Bldg. der unlösl. Verb.  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  erst mit der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. gelaugt werden, nachdem es einer oxydierenden Behandlung (30—40 Min. bei 550—600° unter Luftzutritt) ausgesetzt war. Durch Abbrand des Hauptteils des S enthielt der Rückstand nur 0,01 bis 0,5% S. Das Cu war nahezu vollständig gelöst. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] 23. 849—56. 25/9. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.] GEISZLER.)

**Charles Fuerst**, *Sandüberwachung in der Stahlgießerei*. Durch die Korngröße u. -form bedingte Eigenarten des Sandes. Anteil an Neusand. Schichten für grünen u. trockenen Sand. Einfl. des Stempens auf die Durchlässigkeit. Geringe Durchlässigkeit bei hoher Feuchtigkeit. Kernsand: Festigkeit in ungetrocknetem Zustande. Durchlässigkeit. Sand- u. Kernbinder. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 8. 325—33. Okt. 1937.) HENFLING.

**E. E. Slowter** und **B. W. Gonser**, *Vergleichsversuche über den Einfluß von Schutzgasen auf unlegierte und legierte Stähle*. I u. II. Vgl.-Vers. über Gewichtsänderungen u. Fleckenbildg. nach 3-std. Glühen bei 800, 900 u. 950° in  $\text{N}_2$  mit u. ohne Zusatz von  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  oder  $\text{H}_2$ , in feuchtem, trockenem u.  $\text{CO}_2$ -freiem Generatorgas an 22 verschied. legierten Stählen, wie Baustähle, nichtrostender Stahl mit 0,12% C, 18% Cr, 8% Ni, an Transformatorenstahl mit 0,03% C u. 3,5—4,25% Si, sowie an Schnellarbeitsstählen mit 0,7% C, 4% Cr, 18% W u. 1% V. Die Unterss. zeigten, daß  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  im Schutzgas auf mittel- u. hochgekohlte legierte u. unlegierte Stähle schädlich einwirken. Getrocknete, teilweise verbrannte Gase sind in ihrer Wrkg. auf C- u. legierte Stähle bei Temp. über 900° gleich den ungetrockneten Gasen. Nur bei tieferen Temp. verhalten sich die getrockneten Gase günstiger. Si-haltige Stähle verhalten sich hinsichtlich Auf- u. Entkohlung unempfindlicher als reine C-Stähle mit gleichem C-Gehalt. Cr-haltige Stähle sind gegen  $\text{O}_2$ -haltige Gase sehr empfindlich. Sogar  $\text{CO}$  kann diese Stähle oxydieren. (Metals and Alloys 9. 33—39. 59—62. März 1938.) HOCHSTEIN.

**F. Bollenrath**, **H. Cornelius** und **W. Siedenburg**, *Einfluß der Querschnittsform auf die Dauerfestigkeit von weichem Flußstahl*. Durchführung von Dauerverss. mit Biege-, Verdreh- u. Zugschwellbeanspruchung an Probestäben mit verschied. Querschnittsformen. Die Dauerfestigkeit war hierbei unabhängig von den untersuchten Querschnittsformen der Probestäbe. Bei gleicher Art der Beanspruchung ist die Spannungsverteilung über den Querschnitt, der über die Vers.-Länge gleichbleibt, ohne Einfl., so daß hier eine Stützwrkg., die eine Behinderung der Verformung zufolge hätte, nicht zum Ausdruck kommt. Dagegen ist bei den Biegeverss. der Spannungsausschlag um ca. 25% größer als beim Zugschwellvers., während der Spannungsausschlag bei der Verdrehwechselfestigkeit rund 9% niedriger gefunden wurde als beim Zugschwellversuch. Der Vgl. der Spannungsausschläge bei Zugschwell- u. Biegewechselbeanspruchung miteinander wurde als zulässig angesehen, weil der Spannungsausschlag bei Zugschwell- u. Zugdruckbeanspruchung nur wenig oder nicht von der Mittelspannung in dem Bereich  $T_m \cong 0$  abhängig ist. (Luftfahrt-Forschg. 15. 214—17. 6/4. 1938.) HOCHSTEIN.

**J. Laissus**, *Die Eisen-Berylliumlegierungen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 2246 referierten Arbeit. (Fonderia 12. 501—06. 1937.) KLEVER.

**D. G. Butomo**, *Die Möglichkeiten der Herabsetzung des Berylliumgehaltes in Berylliumbronze*. Die Härte geglühter Cu-Be-Legierungen erreicht ihren Höchstwert ( $H_B = \text{ca. } 360$ ) schon bei etwa 2% Be; ein rascher Härteanstieg findet zwischen 1 u. 1,5% Be statt. Ein Be-Geh. von 2% statt des üblichen von 2,5% erscheint demnach genügend, für manche Zwecke werden auch 1,5% mit einer um ca. 30—40 Einheiten geringeren Brinellhärte ausreichen. Außer der Wärmebehandlung führt auch jede andere Vorbehandlung zu einer Änderung der Härte. Nur von 800° in W. gehärtete Proben erreichen Härten unter 150, erst durch anschließendes Anlassen werden die Höchstwerte erreicht. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 12. Nr. 6. 110—11. Juni 1937.) R. K. MÜLLER.

**L. B. Williams**, *Bleierzbergbau in Derbyshire*. (Mine and Quarry Engng. 3. 105—08. März 1938.) GEISZLER.

**v. Göler**, *Australische Forschungsarbeiten über Blei*. Bleisorten verschied. Reinheit: 1. Broken Hill-Handelsblei mit 0,008% Verunreinigungen, 2. durch bes. lange Feuerrefination weitgehend gereinigtes Spezialblei mit 0,0026% Verunreinigungen, 3. aus Bleisorte 1 im Labor. elektrolyt. raffiniertes Reinblei mit 0,0012% Verunreinigungen u. 4. aus Bleisorte 2 elektrolyt. raffiniertes Reinblei mit 0,0005% Verunreinigungen werden an der Luft bzw. unter Vakuum zu Proben vergossen, die bei verschied. Belastungen Kriechverss. unterworfen wurden. Es zeigt sich, daß nicht nur die analyt.



erfaßbaren Verunreinigungen, sondern auch der O<sub>2</sub>, der nicht nur beim Schmelzen u. Glühen, sondern auch bei längerer Lagerung in das Pb hineindiffundieren kann, von großem Einfl. auf die Kriechfestigkeit sind. Bes. bei den reinen Pb-Sorten ist die Einw. des O<sub>2</sub> stark, während sie bei den unreineren zurücktritt, was auf Ausscheidungsvorgänge der Verunreinigungen zurückgeführt wird. Zur Deutung der Unters. wird auch die Korngrenzenplastizität herangezogen. Es wurde ferner festgestellt, daß sich aus Kurzvers. mit hoher Spannung keine Rückschlüsse auf die Kriechfestigkeit bei niedrigen Spannungen ziehen lassen. Weitere Vers. erstrecken sich auf den Einfl. geringer Mengen (0,0001—0,05%) Ag, Bi, Sb, Te u. Zn auf die Kriechfestigkeit. Hiernach bewirken nur das Ag u. vielleicht das noch nicht vollständig untersuchte Zn eine merkliche Herabsetzung der Kriechgeschwindigkeit. Weiterhin wird über Rekristallisationsvers. berichtet. Elektrochem. Unters. ergaben, daß für das verschied. Verh. der Pb-Sorten nicht die Fe-Menge, sondern der Zustand u. Verteilungsgrad dieses Metalls maßgebend ist. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 17. 6—10. 7/1. 1938. Frankfurt a. M.) GEISZLER.

**Wilhelm Hofmann**, *Werkstoffeigenschaften von Blei, mit Hinblick auf den chemischen Apparaturbau*. Inhalt: Reinheitsgrad, mechan. Eigg. im Kurzvers., Rekristallisation u. Kornwachstum, Dauerstandfestigkeit, Dauerschwingungsfestigkeit, Korrosion. (Chem. Apparatur 25. 92—95. 108—10. 25/3. 1938. Berlin, Techn. Hochsch., Bleiforschungsstelle im Inst. f. Metallkunde.) SKALIKS.

**Robert Mond**, *Entwicklung der Nickelindustrie*. Überblick über berg- u. hüttenmänn. Gewinnungsverfahren. Ni in Legierungen. (Chim. et Ind. 38. 835—39. Nov. 1937.) GEISZLER.

—, *Gewinnung von Nickel*. Bergmänn. Gewinnung, Aufbereitung u. Kopf-Bodenschmelzen von Ni-Erzen mit etwa 4% Ni vom Sudbury-Distrikt in der COPPER-CLIFF-HÜTTE u. Raffination des Ni nach dem Mondverf. in Clydach. (Nickel Bull. 10. 253 bis 256. Dez. 1937.) GEISZLER.

—, *Einige Anwendungen von Nickellegierungen in der Glasindustrie*. Allg. Überblick. (Glass Ind. 18. 340—42. Okt. 1937.) GEISZLER.

**A. Froli**, *Bergmännische Gewinnung, Reduktionsverfahren und Gesteungskosten auf der ozeanischen Quecksilbermine in Cambria, San Louis Obispo County, Californien*. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Informat. Circular 6950. 13 Seiten. Sept. 1937.) GEISZL.

—, *Abbinden von für zahnärztliche Zwecke geeigneten Amalgamen. Konstitution der ternären Ag-Sn-Hg-Legierungen*. Theorien verschied. Forscher über den Abbindevorgang bei Amalgamen. Rkk. zwischen intermetall. Verb. von Ag u. Sn u. Hg. Einfl. der Korngröße der Ag-Sn-Legierungen. (Chem. Age 37. Metallurg. Sect. 15—16. 4/9. 1937.) GEISZLER.

**H. Röhrig**, *Stufen zum reinen Aluminium*. Geschichtlicher Rückblick. (Aluminium 20. 69—71. Febr. 1938. Lautawerk.) GEISZLER.

**Karl Siedentopf**, *Aluminiumraffination*. Elektrolyt. Herst. von Reinstaluminium mit 99,990—99,999%. Die D. des Elektrolyten, z. B. einer Mischung aus BaCl<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> u. NaF, liegt zwischen der des Reinstaluminiums (Kathode) u. des Anodenmetalls, das durch Zulegierung von Cu oder Zn schwerer gemacht sein kann. Vorsichtsmaßregeln beim Umschmelzen u. Gießen von Reinstaluminium. (Aluminium 20. 71—73. Febr. 1938. Bitterfeld.) GEISZLER.

**R. Irmann**, *Aluminium-Kokillenguß*. (Vgl. C. 1937. II. 2255.) Vorteile des Kokillengusses vor Sandguß (neben wirtschaftlichen Vorteilen: besseres Aussehen, größere Maßhaltigkeit, dichter Guß, höhere Festigkeit), Anforderungen an für Kokillenguß geeignete Legierungen, gutes Formausfüllungsvermögen, geringes Schwindmaß, geringe Warmbrüchigkeit). Mechan. Eigg. einiger für den Kokillenguß geeigneter Legierungen. (Werkstatt u. Betrieb 70. 283—86. Nov. 1937. Neuhausen.) GEISZLER.

**W. Feldmann**, *Die physikalischen Eigenschaften von Aluminium hohen Reinheitsgrades*. Auf Grund der in der Literatur vorliegenden Vers.-Ergebnisse wird gezeigt, wie sich die beim Reinstaluminium gefundenen Werte von denen eines weniger reinen Metalls unterscheiden. Einfl. von Verunreinigungen auf die Erstarrungstemp., Rekristallisation, Verformungsgrad, elektr. Leitfähigkeit, Wärmeausdehnungskoeff., Reflexionsvermögen, magnet. Verhalten. (Aluminium 20. 73—74. Febr. 1938. Hannover.) GEISZLER.

**Hans Schiek**, *Technologische Eigenschaften von Aluminiumbändern*. Einfl. des Abwalzgrades auf die technolog. Eigg. (Zugfestigkeit, Dehnung, Streckgrenze, Härte, Erichsenzahl, Biegezahl) von Al-Bändern verschied. Reinheitsgrades (99,9975, 99,94,



99,50%). Das Gießen der Barren, ihr Auswalzen zu Blechstreifen bei verschied. Abwalzgraden (hart,  $\frac{1}{2}$ -hart,  $\frac{1}{4}$ -hart, weich) u. die Herst. von Probestäben (parallel u. quer zur Walzrichtung) wird beschrieben. Mikrogefüge für die verschied. Härtegrade. Bei 99,99%<sub>ig</sub>. Al ist im Gegensatz zu Hüttenaluminium das Glühen bei 300° ohne Einfl. auf die Korrosionsbeständigkeit. (Aluminium 20. 75—79. Febr. 1938. Grevenbroich.)

GEISLER.

**D. A. Petrow**, *Die Alterung von Duralumin*. Im Einklang mit anderen Forschern stellt Vf. fest, daß Si bei der natürlichen Alterung von Legierungen Al-Cu-Mg-Si nicht teilnimmt, wohl aber, in Verb. mit Mg, bei der künstlichen Alterung. Bei der natürlichen Alterung von Legierungen Al-Cu-Mg, die aus reinem Al hergestellt sind, muß außer CuAl<sub>2</sub> auch Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub> beteiligt sein. Mg<sub>2</sub>Si nimmt auch an der natürlichen Alterung von Duralumin nicht teil, als wirksame Bestandteile hierbei sind CuAl<sub>2</sub> u. Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub> anzunehmen. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 12. Nr. 6. 98—105. 1 Tafel. Juni 1937.)

R. K. MÜLLER.

**Wolfgang Dietze**, *Metallkundliche Untersuchungen über die natürliche Alterung an widerstandsgeschweißten und genieteten Aluminiumknetlegierungen*. Es wurde versucht, durch eine möglichst große Anzahl von Verss., die an den gebräuchlichsten Al-Legierungen gemäß Normblatt DIN 1713 angestellt wurden, eine Zusammenfassung der Alterungserscheinungen durch Lagern bei Raumtemp. zu bringen u. gleichzeitig die Brauchbarkeit u. Anwendbarkeit der beiden Verb.-Arten Schweißen u. Nieten, bes. hinsichtlich ihrer Gleichmäßigkeit, zu zeigen. Die Unters. beschränkten sich vorwiegend auf stat. Festigkeitsunterss., da durch den Zerreißvers. die durch die Aushärtung erzielte Festigkeitszunahme am leichtesten nachgewiesen werden kann. Neben dem Zerreißvers. wurden die Proben metallograph. hinsichtlich ihres Gefügebauens untersucht. Die Verss. ergaben, daß Schweißungen an Al-Knetlegierungen nach dem elektr. Widerstandsschweißverb. bei Anwendung geeigneter Schweißmaschinen hoher Leistung u. kürzester Schweißzeitregulierung sich mit Sicherheit durchführen lassen. Bei aushärtbaren Al-Legierungen altern die Schweißverb. durch Lagern bei Raumtemp. beträchtlich; die durch natürliche Alterung erzielten Festigkeitssteigerungen bewegen sich je nach den Legierungen zwischen 10—25%. Am 1. Aushärtungstage ist bei diesen aushärtbaren Legierungen fast stets ein Festigkeitsabfall wahrzunehmen. Die Aushärtung ist gewöhnlich nach dem 7. Tage abgeschlossen. Die verschied. Streuungen u. Festigkeitsabweichungen sind jedoch bei den aushärtbaren Al-Legierungen noch sehr erheblich. Die Punktschweißungen an plattierten Legierungen bereiten noch Schwierigkeiten u. sind dort, wo es auf höchste Festigkeit ankommt, nicht zu verwenden. Bei Nahtschweißungen liegt die Ausnutzbarkeit des Werkstoffes je nach den Legierungsarten zwischen 35 u. 75% gegenüber dem ungeschweißten Werkstoff. Die Aushärtbarkeit ist bes. bei den vergütbaren Werkstoffen sehr beträchtlich; sie wird aber nur dann die höchsten Festigkeiten erreichen, wenn durch sorgfältige Maschineneinstellung die Vorschubgeschwindigkeit u. Stromstärke richtig aufeinander abgestimmt sind. — Der Alterungsvorgang bei den geschlagenen, vergütbaren Nietlegierungen ist schneller abgeschlossen als bei den widerstandsgeschweißten Proben; die Aushärtung ist gewöhnlich bereits nach einigen Tagen abgeschlossen. Die durch Lagern nach dem Schlagen erzielten Festigkeitserhöhungen der warm- u. kalt-aushärtbaren Al-Nietlegierungen, mit Ausnahme von Lantal, bewegen sich zwischen 8 u. 20%. Die nichtaushärtbaren Legierungen, auch Hydronalium, behalten ihre anfänglichen Festigkeitswerte durchgehend bei oder erreichen nur eine unmerkliche Festigkeitssteigerung durch Aushärtung. Wie bei den aushärtbaren, so ist auch bei den nichtaushärtbaren Legierungen ein Glühen auf 500° mit anschließendem Abschrecken vor dem Schlagen empfehlenswert, da die Festigkeiten der Niete dadurch nicht herabgesetzt, sondern vielmehr teilweise noch beträchtlich verbessert werden. Auch die Hydronaliumnietlegierung weist durch 1-std. Erhitzen vor dem Schlagen auf 350° gleichmäßigere Werte u. leichtere Verarbeitbarkeit auf. (Forschungsarb. Metallkunde Röntgenmetallogr. Folge 25. 91 Seiten. 1937.)

FRANKE.

**M. Bosshard, H. Hug und E. Hänslar**, *Verfahren zur Prüfung der Gashaltigkeit des Aluminiums mit dem Vakuummetallprüfapparat nach Straube-Pfeiffer*. Eine bestimmte Metallmenge (etwa 150 g) wird in einem Eisentiegel unter Vakuum gesetzt u. der Gasaustritt bis zur Erstarrung des Metalles durch ein Schauglas beobachtet. Die frei werdende Gasmenge u. das Aussehen der erstarrten Metalloberfläche gibt über die Güte des Metalls in bezug auf seinen Gasgeh. Aufschluß. Zur weiteren Prüfung wird der erstarrte Metallblock aufgeschnitten u. die Anzahl der Lunken festgestellt.



Das Verf. gestattet eine Unters. des Metalls in kurzer Zeit, so daß im Betrieb größere Mengen an Ausschußware vermieden werden können. (Aluminium 19. 699—704. Nov. 1937. Neuhausen, Schweiz.) GEISZLER.

**W. Weiler**, *Aluminium als Werkstoff in der Textilveredelungsindustrie*. (Dtsch. Färber-Ztg. 74. 27. 16/1. 1938.) GEISZLER.

**M. v. Schulthess**, *Verwendung von Aluminium und Aluminiumlegierungen als Baustoff für Haushaltungswaschmaschinen*. Es wird über Erfahrungen mit Waschmaschinen berichtet, deren Einzelteile aus Al oder Al-Legierungen bestehen. Ferner werden Ergebnisse eigener Verss. mit einer Waschmaschine mit Al-Siebtrommel mitgeteilt. Die Verss. mit Waschlagen verschied. Zus. (Kernseife u. Soda allein oder mit Wasserglaslg., „Persil“ oder Javellelauge) ergaben, daß n. Waschlagen keinen Angriff auf das Al ausüben. Ein größerer Überschuß an Soda darf nur in Ggw. von Wasserglas als Schutzmittel verwendet werden. „Persil“ ist unschädlich. Chlorhaltige Waschmittel sind ebenfalls verwendbar, wenn deren Alkaligeh. durch einen Zusatz von Wasserglas unschädlich gemacht wird. (Aluminium 19. 711—17. Nov. 1937. Neuhausen.) GEISZLER.

**W. Stein**, *Die Verwendung von Magnesium und Magnesiumlegierungen in der Elektrotechnik*. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 17. 37—40. 14/1. 1938. Berlin.) GEISZLER.

**F. Panzer**, *Magnesiumgußlegierungen in der Elektroindustrie*. (Elektrotechn. Z. 1938. 255—58. 10/3. 1938. Erlangen.) SKALIKS.

**S. R. Zimmerley**, *Der Einfluß des Vermahlens auf die Schwimmaufbereitung von oxydhaltigen Silber-Bleierzten*. Beim Vermahlen von Erzen mit Gehh. an Anglesit, Cerussit u. Hornblende in mit n. Geschwindigkeit betriebenen Kugelmöhlen wurde in der abgesetzten Trübe ein schwerer Bodensatz von Schwammblei u. in der darüber befindlichen Fl. metall. Fe festgestellt. Es wird angenommen, daß das Pb durch Umsetzung von PbSO<sub>4</sub> mit Fe gebildet wurde. Ein vollständig oxydiertes Erz mit etwa 57% SiO<sub>2</sub>, 8% Pb, 377 g Ag je t u. geringen Mengen Cu, Zn, As, Sb, Mn u. Au wurde mit verschied. Fl. (W., NaCl-Lsg. sauer, neutral, kalt u. heiß) gemahlen u. das Mahlgut gesichtet u. mit verschied. Zusätzen flotiert. Ohne Schwefelungsmittel konnten 74% des Pb u. 83% des Ag gewonnen werden. Aus einem teilweise oxydierten Erz mit 68% SiO<sub>2</sub>, 4,5% Pb, 755 g Ag je t, 7% S u. geringen Mengen Cu, Zn, As u. Sb wurden die Sulfide zunächst durch Flotieren entfernt, worauf der Rückstand fein gemahlen (Mahlfll.: heiße u. kalte saure NaCl-Lsgg. u. gegebenenfalls Schwefelungsmittel) u. unter Verwendung verschied. Zusätze flotiert wurde. In einem Falle wurden 81% des Pb u. 94% des Ag in einem bleireichen sulfid. Konzentrat gewonnen. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3364. 7—30. Dez. 1937.) GEISZLER.

**H. Spies**, *Beitrag zur Aufbereitung von oxydischen Mangan-Silbererzen, beschrieben an der Entwicklung der Aufbereitungsanlage der Gold-Silbergrube Mangani auf Sumatra während der Betriebsdauer*. Es traten zunächst sulfid. Erze auf, die cyanidiert wurden. Später wurden oxyd. Mn-Ag-Erze nach dem Vermaesverf. (Chlorierungsverf. im Schacht-ofen bei Temp. unter 300° unter Beimischung eines Red.-Mittels, wie Sägemehl) verarbeitet. Trotz guter Ergebnisse der Vers.-Anlage war das Metallausbringen bes. beim Ag im Großbetrieb nicht günstig. In einer dritten Betriebsperiode wurde mit wirtschaftlichem Erfolg die Flotation in Verb. mit der Cyanidlaugerei eingeführt. (Metall u. Erz 35. 1—6. 1938. Bad Pyrmont.) GEISZLER.

**E. Grenville-Holt**, *Verarbeitung eines Kupfer und Arsen enthaltenden Golderzes*. Das im Omeo-Cassilidistrikt in Ost-Viktoria vorkommende Erz mit 15—23 g Au je t u. 20—30% Sulfiden (Pyrit, Arsenkies, Kupferkies) muß vor der Cyanidierung zur Entfernung des Kupferkieses flotiert werden. (Chem. Engng. Min. Rev. 29. 373 bis 376. 8/7. 1937. Melbourne.) GEISZLER.

**D. D. Howat**, *Aufbereitung von Golderzen im Porcupinedistrikt in Ontario*. (Mine and Quarry Engng. 2. 377—83. Okt. 1937.) GEISZLER.

**D. D. Howat**, *Gewinnung von Gold und Kupfer aus Erzen der Hornemine in Noranda, Quebec*. Es handelt sich um pyrit. Erze, die gemahlen u. flotiert werden. Die kupferreichen Konzentrate mit etwa 11% Cu werden zusammen mit einem zur unmittelbaren Schmelzung geeigneten Anteil der Erze im Flammofen auf einem Stein verschmolzen, der verblasen wird. Aus dem Konverterkupfer gewinnt man elektrolyt. reines Cu. Die Abgänge von der Flotation werden cyanidiert. (Mine and Quarry Engng. 3. 53—58. Febr. 1938.) GEISZLER.



**S. R. Zimmerley**, *Ansammlung von Gold im Eisenabrieb beim Mahlen von Erzen*. Beim Feinmahlen von Feingold enthaltenden Erzen mit quarziger Gangart werden in dem magnet. oder durch Flotation abgetrennten Eisenabrieb Au-Gehh. festgestellt, die viel höher sind (z. B. das 8-fache betragen), als im Erz. Bei Au-Erzen mit weicher Gangart ist die Au-Menge im Abrieb sehr gering. Es wird angenommen, daß das Au infolge seiner Geschmeidigkeit mechan. an der rauhen Oberfläche der Mahlkörper haften bleibt u. mit den abgeriebenen Fe-Teilen entfernt wird. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3364. 3—5. Dez. 1937.) GEISZLER.

**A. Lambertz**, *Werkstoffforschung und Physik*. Eine Übersicht über die theoret. u. experimentelle Arbeitsweise der Physik läßt die engen Beziehungen zwischen dieser Wissenschaft u. der Werkstoffforschung erkennen. Verschied. ist bei beiden nur ihre Gliederung u. ihr Ziel. (Mitt. dtsh. Materialprüf.-Anst. Sond.-Heft. 32. 39—40. 12/8. 1937.) GEISZLER.

**O. Werner**, *Entwicklung der chemischen, physikalisch-chemischen und physikalischen Prüfverfahren in ihrer Anwendung auf die Metallkunde*. Chem. Analyse. Therm. Analyse u. andere physikal. Unters.-Methoden in der Metallkunde. (Mitt. dtsh. Materialprüf.-Anst. Sond.-Heft. 32. 41—42 c. 12/8. 1937.) GEISZLER.

**J. J. Curran**, *Untersuchung von Metallen auf ihre Kriechfestigkeit*. Allg. Überblick. (Heating, Piping Air Condition. 9. 551—52. Sept. 1937.) GEISZLER.

**F. A. Fox**, *Walzen und Glühen von Nichteisenmetallen*. Neuere Walzwerke zum Kaltwalzen, Öfen zum Weich- u. Blankglühen. (Machinery [London] 51. 195—200. 18/11. 1937.) GEISZLER.

**Gunji Shinoda**, *Untersuchung der Kühlwirkung von Härteflüssigkeiten*. Die Unterss. waren im Gegensatz zu früheren Unterss., bei denen die Kühlwrkg. von Härtefl. durch Aufnahme einer Abkühlkurve der zu härtenden Stahlproben bestimmt wurde, nur auf die Abschreckfl. selbst gerichtet. Es wurden die Bedingungen zur Bldg. eines Heißflusses in der Abschreckfl. untersucht u. dieser Heißfluß nach dem Verf. von SCHRIEREN photographiert. Es werden ferner die Ergebnisse über die Ausbildg. des Heißflusses bei der Härtung u. die Beziehung zwischen Oberflächentemp. der Härteprobe u. ihrer Wärmeabgabe in der Zeiteinheit mitgeteilt. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] 23. 980—85. 25/10. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) HOCHSTEIN.

**John F. Miller**, *Die Anwendung von Schneidflüssigkeiten*. Übersichtliche Zusammenstellung von an sich bekannten Schneidfl. für Werkzeugmaschinen. (Machinist 81. 554 E—56 E. 13/11. 1937.) HOCHSTEIN.

**Georges Kimpflin**, *Entwicklung der Schweißflamme, der Schweißbrennstoffe und des Sauerstoffscheidens*. Kurzer Überblick. (Nature [Paris] 1938. I. 143—46. 1/3.) H. ERBE.

**A. S. Falkewitsch**, *Gasschneiden von Gußeisen*. Beschreibung des ohne bes. Schwierigkeiten auszuführenden Schneidens von Gußeisen mit der O<sub>2</sub>-Acetylenflamme. Angaben über die zweckmäßige Ausführung eines Schneidbrenners. (Autogene Ind. [russ.: Awtogonnoje Djelo] 8. Nr. 5/6. 39—41. Mai/Juni 1937.) HOCHSTEIN.

**C. P. Keogh**, *Das Lichtbogenschweißen von unlegierten und legierten Spezialstählen sowie von Gußeisen*. Überblick. (Modern Engr. 12. 41—49. 20/1. 1938. Melbourne, Technical Coll.) FRANKE.

**J. P. J. Buckley**, *Das Schweißen von Spritzguß*. Überblick über das Schweißen von Spritzguß auf der Zn-, Pb-, Al- u. Cu-Basis, wobei vom Vf. bes. darauf hingewiesen wird, daß die Anwendung von Schweißpulver nicht erforderlich ist u. daß die Brennerdüse klein, die Schweißflamme scharf u. oxydierend sein muß. Die Umgebung der Schweißstelle muß vor dem Schweißen angewärmt werden, wobei die Temp. langsam gesteigert werden soll. Oxydverunreinigungen sind sorgfältig zu entfernen; ein leichtes Rühren mit dem Schweißstabe im Schmelzbad ist sehr angebracht. (Modern Engr. 12. 50—51. 20/1. 1938. Wonthaggi, Technical School.) FRANKE.

**S. M. Kotschergin**, *Zu der Erscheinung des Berstens von elektrolytischen Chromniederschlägen*. Es wurde beobachtet, daß auf der zur Festigung der Matrizen elektrolyt. abgeschiedenen Chromschicht bei der Herst. von Grammophonplatten auch ein radiales Bersten auftreten kann. Die Unterss. ergaben, daß nur die Dicke der Chromschicht dafür entscheidend ist. Diese darf allg. nicht mehr als 4 Mikron, bei Matrizen nicht mehr als 3 Mikron betragen (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1364—65. Aug. 1937. Nognische Fabrik f. Grammophonplatten.) V. KUTEPow.



**Gerhard Schikorr**, *Korrosionsforschung und Korrosionsverhütung*. Vortrag, wobei auf die fehlerhafte Anwendung der Korrosionstheorie bei der Korrosionsbekämpfung, auf falsche Deutung von Korrosionsschäden sowie auf einige Lücken in der Korrosionsforschung hingewiesen wird. (Chem. Fabrik 11. 157—59. 30/3. 1938. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) FRANKE.

**W. J. Müller**, *Die Korrosion von Metallen in Lösungen — ein elektrochemisches Phänomen*. Die von DE LA RIVE aufgestellte Hypothese, die Auflsg. von Zn in Säuren vollziehe sich durch Vermittlung von Lokalelementen, ist vor allem durch PALMAER u. seine Mitarbeiter auf die Korrosion anderer Metalle durch Säuren ausgedehnt worden u. hat schließlich zur Aufstellung einer Gleichung für den chem. Angriff geführt. Der Widerstand dieser Lokalelemente ist jedoch nicht konstant, wie PALMAER angenommen hat, sondern verändert sich im Verlauf der Korrosion. (Chim. et Ind. 39. 31—39. Jan. 1938. Wien, Techn. Hochschule, Inst. f. chem. Technologie.) FRANKE.

**Soc. Générale Métallurgique de Hoboken (Soc. An.)**, Belgien, *Entgasen von Metallen*, bes. Elektrolytkupfer. Kathoden werden in einem elektr. Strahlungs-Ofen, vorzugsweise einem Dreh- oder Kippofen, in dessen Achse der elektr. Widerstand angeordnet ist, unter Vermeidung eines Luftzutrittes unterhalb des F. des Metalles (bei 900—1000°) so lange erhitzt, bis der eingeschlossene H<sub>2</sub> zum größten Teil entfernt ist, worauf man das Metall schm. u. unter Luftabschluß vergießt. In dem Ofen wird zweckmäßig durch Einbringen von Holzkohle eine reduzierende Atmosphäre aufrecht erhalten. Das vollkommen porenfreie Metall besitzt bei guten mechan. Eigg. hohe elektr. Leitfähigkeit. (F. P. 825 262 vom 6/8. 1937, ausg. 28/2. 1938. E. Prior. 13/8. 1936.) GEISZLER.

**Alfred Reis**, Paris, Frankreich, *Entgasen von Metallen mit Ultraschallwellen* vor u. während der Erstarrung der Schmelze. Die Intensität oder Frequenz der Wellen wird während der Behandlung, gegebenenfalls period., verändert. Man kann die Einw. der Schallwellen zeitweise auch ganz unterbrechen. Die Veränderung der Intensität kann durch Überlagerung zweier benachbarter Frequenzen erfolgen. Durch die Behandlung werden die Gase bes. weitgehend entfernt. Außerdem wird ein feineres Gefüge erzielt. (E. P. 479 933 vom 8/7. 1936, ausg. 17/3. 1938. F. P. 823 995 vom 7/7. 1937, ausg. 29/1. 1938. E. Prior. 8/7. 1936.) GEISZLER.

**Franz Skaupy**, Berlin-Lichterfelde, *Verwendung von Quecksilberdampf bei metallurgischen Verfahren*. Als indifferente Füllung des Ofenraumes, in welchem die Erhitzung des zu sinternden Körpers vorzugsweise durch elektr. Widerstandsheizung erfolgt, dient Hg-Dampf, der große Wärmeableitung u. Diffusionsgeschwindigkeit besitzt, so daß Tiegel u. Ofenbaustoffe bei gleicher Verdampfung auf höhere Temp. erhitzt werden können. Verwendung zur Herst. kompakter Metalle durch Schmelzen, Gießen oder Sintern von Metallpulvern, bes. aus schwer schm. Metall, wie W, Ta oder Mo. (D. R. P. 657 093 Kl. 40b vom 8/2. 1934, ausg. 24/2. 1938.) GEISZLER.

**Lucien Paul Basset**, Frankreich, *Gleichzeitiges Herstellen von Eisen oder seinen Kohlenstoffverbindungen und von Zement oder hydraulischem Kalk im Drehofen* unter Verhütung des Mitreißens der gemahlene Rohstoffe durch den im Ofen herrschenden Gasstrom. Der Ofen wird durch eine Kohlenstaubflamme beheizt, die CO u. CO<sub>2</sub> in solchem Verhältnis bildet, daß die gewonnenen Fe-Erzeugnisse nicht reoxydiert werden können; die Beschickung besteht aus Fe-Erz, CaCO<sub>3</sub> u. einer zur Red. des Fe-Erzes u. des CaCO<sub>3</sub>, sowie zur Kohlhung des Metalles genügenden Menge Red.-Kohle; gegebenenfalls können noch andere als Zusatz oder zur Rektifizierung der Beschickung dienende Bestandteile, bes. Mn-Erz, vorhanden sein; Erz u. Kohle sollen grob gemahlen (0,25—1 mm), das CaCO<sub>3</sub> soll feinst gemahlen zugesetzt werden. — Direkte Herst. von fl. Fe mit regelbarem C-Geh. u. von hochwertigem, stets gleichmäßigem Portlandzement. Geringe Materialverluste. (F. P. 814 902 vom 9/3. 1936, ausg. 2/7. 1937. Belg. P. 420 388 vom 3/3. 1937. Auszug veröff. 2/10. 1937. F. Prior. 9/3. 1936.) HABEL.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin, *Magnetkern* wird hergestellt durch Reduzieren einer innigen Mischung aus Fe-, Ni- u. Cu-Oxyden. Eine geeignete Mischung enthält 78,5 (Teile) Fe, 21,5 Ni u. 5 Cu. Vgl. F. P. 819 289; C. 1938. I. 3533. (E. P. 473 238 vom 17/3. 1937, ausg. 4/11. 1937. D. Prior. 17/3. 1936.) HABEL.

**Hüttenwerk Siegerland Akt.-Ges.**, Siegen, *Gewinnen eines zinkreichen, eisenarmen Gichtstaubes* in der aus Trockenabscheidern oder Wirbelern u. einer NaBreinigung bestehenden Gichtgasreinigungsanlage eines Hochofens, in dem stark zinkhaltige



Eisenerze oder Agglomerate unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichloriden oder beiden verhüttet werden, dad, gek., daß die Größe u. Anzahl der Trockenabscheider oder Wirbeler so bemessen wird, daß in ihnen unter Abkühlung des Gases der schwere, Fe-haltige, Zn-ärmere Staub prakt. vollständig abgeschieden u. in der nachgeschalteten Naßreinigung ein Zn-reicher, Fe-ärmerer Staub ausgewaschen wird. — Der anfallende Staub ist ein hochwertiger Ausgangsstoff für die Zn-Gewinnung. (D. R. P. 658 356 Kl. 18a vom 5/8. 1936, ausg. 31/3. 1938. F. P. 821 978 vom 19/5. 1937, ausg. 17/12. 1937. E. P. 480 566 vom 21/5. 1937, ausg. 24/3. 1938. Die beiden letzten: D. Prior. 4/8. 1936.)

HABEL.

**George Frederick Alexander**, V. St. A., *Chromgewinnung*. Chrommineralien werden mit CaO gemischt. Die Mischung wird in Gw. von O<sub>2</sub> z. B. auf 1400° erhitzt. Das im wesentlichen aus CaCrO<sub>4</sub> bestehende Rk.-Prod. wird unter Druck mit CO<sub>2</sub> u. W. behandelt, wodurch je nach den Rk.-Bedingungen CaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bzw. H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> entstehen sollen. Die Lsg. wird vom unlösl. Rückstand abgetrennt. (F. P. 823 114 vom 15/6. 1937, ausg. 14/1. 1938.)

HORN.

**Radiowerk E. Schrack Akt.-Ges.**, Österreich, *Aluminium* mit bes. reaktionsfähiger Oberfläche. Möglichst reines Metall (mit höchstens 0,2, vorzugsweise unter 0,02% Verunreinigungen) wird derart gewalzt oder gezogen, daß der Durchmesser der Krystallite unter 0,001, vorzugsweise unter 0,0001 mm beträgt. Die spanlose Formung soll möglichst ohne Zwischenglühung erfolgen. Wenn das Metall zu hart wird, führt man möglichst kurzzeitige Glühungen bei niedriger Temp. (270°) durch. Nach dem Walzen wird die Oxydhaut am besten auf mechan. Wege, z. B. mit Stahlbürsten, entfernt u. das Metall dann längere Zeit mit konz. Säure, z. B. 16 Stdn. bei 10–15° mit HCl, behandelt. Das gewaschene u. getrocknete Metall hat nach der Behandlung ohne seine äußere Form verändert zu haben, etwa 45% seines Gewichtes verloren. Verwendung: Träger für Katalysatoren bei chem. Verff., Filter für Gase u. Fl., Füllung von Blitzlichtlampen. (F. P. 823 684 vom 29/6. 1937, ausg. 25/1. 1936. Oe. Priorr. 1/7. u. 28/11. 1936.)

GEISZLER.

**Aluminium Colors, Inc.**, V. St. A., *Aluminiumgegenstände*, bes. Kolben, Schrauben, Ventile, die mit einem selbstschmierenden festhaftenden Überzug versehen sind. Auf die zweckmäßig mit einem Oxydüberzug versehenen Gegenstände aus Al oder seinen Legierungen wird feinstverteilter Graphit, zweckmäßig in wss. Suspension, aufgebracht. Zur besseren Verb. von Grundmetall u. Überzug setzt man der Suspension ein anorgan. Bindemittel (Alkalisilicate, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zu. (F. P. 823 846 vom 2/7. 1937, ausg. 27/1. 1938. A. Prior. 3/7. 1936.)

GEISZLER.

**Bengt R. F. Kjellgren** und **Charles B. Sawyer**, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Berylliumelektrolyse*. Der Elektrolyt enthält neben einem eutekt. Gemisch aus KCl, NaCl u. LiCl 40–52% BeCl<sub>2</sub>; Beispiel: 50% BeCl<sub>2</sub>, 20,2% LiCl, 26,6% KCl, 3,2% NaCl. Das Bad wird bei 260–300° elektrolysiert. (Can. P. 371 194 vom 7/4. 1936, ausg. 11/1. 1938. A. Prior. 16/3. 1936.)

GEISZLER.

**Societa Anonima Processi Privative Industriali**, Mailand, Italien, und **Seri Holding S. A.**, Luxemburg, *Gewinnung von Beryllium* u. seinen Legierungen durch Umsetzung von Be-Verbb., bes. Fluoriden, mit Metallen oder Metalloiden, die elektropositiver sind als Be, z. B. Alkalimetallen (Na, K, Li), Erdalkalimetallen (Ca, Ba, Rb, Sr, Ce), Mg, Al oder Si, B, C. Um eine vollständige Gewinnung des Be aus den Verbb. zu ermöglichen, geht man von Mischungen aus, die das Zers.-Metall nur in der Verb. stöchiomet. Verhältnis enthalten. Die Umsetzung von BeNa<sub>2</sub>F<sub>4</sub> mit Mg erfolgt z. B. nach der Formel BeNa<sub>2</sub>F<sub>4</sub> + Mg = 2NaF + MgF<sub>2</sub> + Be. Eine Bldg. von freiem Na wird durch einen Zusatz von CaF<sub>2</sub> vermieden. Die Erhitzung erfolgt zweckmäßig in einem Induktionsofen, z. B. Hochfrequenzofen. Zur Herst. von Be-Legierungen setzt man der Mischung zweckmäßig ein Metall zu, das weniger elektropositiv als Be ist, vorzugsweise in Form einer Legierung mit dem zur Zers. dienenden elektropositiven Metall (vgl. It. PP. 342591; C. 1938. I. 428 u. 348085; C. 1938. I. 3533). (It. P. 351 374 vom 29/4. 1937. Ind. P. 24 048 vom 25/5. 1937, ausg. 1/1. 1938.)

GEISZLER.

**W. C. Heraeus G. m. b. H.**, Hanau a. M., *Goldlegierung* für Spinnröhren zur Herst. von Kunstseide u. Stapelfasern, bestehend aus 15–28% Pt, 0,1–3% Rh u. 72–85% Au. Die sehr feinkörnigen u. homogenen Legierungen lassen auf Hochglanz polierte Bohrungen zu. Außerdem bedingt die niedrige Anfangshärte ein leichtes Einbringen der Kanäle, während die Endhärte für die Verschleißfestigkeit der Bohrungen ausreichend ist. (Holl. P. 42 811 vom 7/4. 1936, ausg. 15/3. 1938. D. Prior. 12/3. 1936.)

GEISZLER.



**Thomas Cropper Ryley Shephard**, Boldrewood, und **Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd.**, London, *Umhüllte Schweißelektrode*. Die Umhüllung enthält neben Ton, SiO<sub>2</sub>, Feldspat, Asbest, Stärke, Wasserglas, Ferromangan, -titan, -vanadium u./oder -molybdän 10—90% TiO<sub>2</sub>, z. B. in Form von Ilmenit, sowie einen Stab oder ein Band aus Fe, dem Ni, Mn u./oder Cr zulegiert sein können. Es wird eine leicht entfernbare Schlacke erzielt. (E. P. 479 376 vom 19/10. 1936, ausg. 3/3. 1938.) H. WESTPH.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Deutschland, *Erzeugung wasserdichter Häutchen oder Überzüge aus Chromatgelatine auf Leichtmetall* durch Härten der Gelatineschicht mit Strahlen, die eine chem. Wrkg. ausüben. (F. P. 824 901 vom 29/7. 1937, ausg. 18/2. 1938. D. Prior. 30/7. 1936.) BRAUNS.

**Samuel Field** and **A. Dudley Weill**, *Electroplating: a survey of modern practice; including nickel, zinc, cadmium, chromium, and the analysis of solutions*. 3rd. ed. rev. and enl. London: Pitman. 1938. (391 S.) 12 s. 6 d.

**Alfred von Zeerleder**, *Technologie des Aluminiums und seiner Leichtlegierungen*. 3. Aufl. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1938. (XII, 449 S.) gr. 8°. M. 18.—; Lw. M. 20.—.

## IX. Organische Industrie.

—, *Acetylen als Ausgangsstoff für die Herstellung von Kondensationsprodukten*. II. (I. vgl. C. 1938. I. 3843.) Herst. einiger Halogenderiv. von Acetylenpolymeren, die für die Gewinnung kautschukartiger Stoffe Verwendung finden, wie Chlorbutadien (Chloropren). — Durch Literaturangaben unterstützte Ausführungen über die Polymerisation des letzteren zu Neopren. — Gewinnung von Brombutadien (Bromopren). — Herst. künstlicher Sikkative durch Einw. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf Divinylacetylen. Zu Sikkativen führt auch die Kondensation von Acetylenpolymeren mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. (Ind. chimique 25. 75—78. Febr. 1938.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Eduard Linckh** und **Fritz Winkler**, Ludwigshafen a. Rh., *Hydrierung von Kohlenoxyden*. Man leitet ein Gemisch aus einem Oxyd des Kohlenstoffs u. H<sub>2</sub> bei erhöhter Temp. durch eine Vorr., in welcher die mit dem Gemisch in Berührung kommende Oberfläche aus einem geätzten Metall, z. B. Fe, besteht. Man erhält gasförmige, fl. u. feste KW-stoffe u. ihre O-haltigen Derivate. (Can. P. 371 802 vom 2/4. 1936, ausg. 8/2. 1938. D. Prior. 9/4. 1935.) DONLE.

**Standard Oil Development Co.**, V. St. A., *Sauerstoffhaltige organische Stoffe aus Olefinen* (I). Mindestens 3 C-Atome enthaltende sek. I werden mit vorteilhaft niedrigmol. aliph. Carbonsäuren, z. B. *Essigsäure* (II), gegebenenfalls ununterbrochen, unterhalb 100° in Ggw. von BF<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> oder SiF<sub>4</sub> als Beschleuniger umgesetzt. Auf diese Weise können sek. u. tert. I aus Mischungen abgetrennt werden. — 20 (Teile) *Penten-2* werden bei n. Temp. mit 10 einer Lsg. von BF<sub>3</sub> in II behandelt. Nach der Hydrolyse gewinnt man 10,5 sek. *Amylacetat*. Aus *Methanol* erhält man auf ähnliche Weise mit *Trimethyläthylen* den tert. *Amylmethyläther* u. mit *Isobutyl*en den tert. *Butylmethyläther*. (F. P. 822 405 vom 4/9. 1936, ausg. 30/12. 1937.) DONAT.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **John William C. Crawford**, Norton-on-Tees, England, *Ungesättigte organische Verbindungen*. Zu E. P. 446 908, C. 1937. I 186 ist nachzutragen, daß auch *Acetoncyanhydrin* für die Umsetzung Verwendung findet. (A. P. 2 101 821 vom 5/11. 1935, ausg. 7/12. 1937. E. Prior. 7/11. 1934.) NIEMEYER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Clyde O. Henke**, Wilmington, Del., und **Howard M. Parmelee**, Salem, N. J., V. St. A., *Höhermolekulare Alkohole*, hergestellt durch die Na-Alkoholred., trennen sich leicht von den Rk.-Teilnehmern, wenn man der Mischung Stoffe zugibt, die sich als Hilfsmittel bei der Mercerisierung eignen. Als vorteilhaft haben sich arom. Oxyverb. der Bzl.-Reihe (*Phenole*) u./oder *hochmol. Fettsäuren* mit 6—10 C-Atomen im Mol. mit gerader oder verzweigter Kette erwiesen. (A. P. 2 104 803 vom 4/1. 1935, ausg. 11/1. 1938.) KÖNIG.

**Arthur D. Little, Incorp.**, Cambridge, Mass., übert. von: **Charles G. Harford**, Wollaston, Mass., V. St. A., *Chlorhydrine oder Ester derselben* erhält man aus organ. Verb., die die Äthylengruppe enthalten u. tert. *Butylhypochlorit* (I) in Ggw. von W. u./oder einer organ. Säure. I gewinnt man aus Butylalkohol, Kalkmilch (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg.) u. Cl<sub>2</sub> bei tieferen Temp. (10°). Es werden hergestellt: *Äthylenchlorhydrin*, *Chlorbutylacetat*. (A. P. 2 107 789 vom 13/2. 1931, ausg. 8/2. 1938.) KÖNIG.



**Chemische Fabrik Joh. Benckiser G. m. b. H.**, Ludwigshafen a. Rh., *Polymere Metaphosphorsäureester* erhält man durch Umsetzen von polymerer Metaphosphorsäure mit organ. Verbb., die OH-Gruppen u./oder mehrfache Bindungen enthalten. Die erhaltenen Ester können anschließend mit Alkalihydroxyden oder alkal. reagierenden anorgan. Verbb. oder mit NH<sub>3</sub> oder mit organ. Basen neutralisiert werden. (Belg. P. 420 600 vom 17/3. 1937, Auszug veröff. 28/10. 1937. D. Prior. 19/3. 1936.) KÖNIG.

**Great Western Electro-Chemical Co.**, übert. von: **Harry Bender**, Antioch, Cal., V. St. A., *Nitrieren organischer Verbindungen*, enthaltend ein durch die NO<sub>2</sub>-Gruppe ersetzbares Halogen, durch Behandeln der Halogenverbb. mit einem Nitrit der Alkali-, Erdalkalimetalle oder des NH<sub>4</sub> in einer Lsg., deren pH zwischen 6 u. 10 liegt. Dieses Verf. eignet sich bes. zur Herst. von *Nitromethan*. (A. P. 2 105 581 vom 23/10. 1935, ausg. 18/1. 1938.) KÖNIG.

**Trojan Powder Co.**, übert. von: **Joseph A. Wyler**, Allentown, Pa., V. St. A., *Nitrieren aliphatischer Alkohole* mit weniger als 6 C-Atomen im Mol. mittels HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub> in Ggw. eines W. aufnehmenden Stoffes u. eines *Akylesters einer aliph. Monooxycarbonsäure* (Methyl-, Äthyllactat oder Glykolat) bei Temp. < 20°. Es werden hergestellt: *Methyl-, Propyl- u. Butylnitrat*. (A. P. 2 105 802 vom 19/9. 1936, ausg. 18/1. 1938.) KÖNIG.

**Akt.-Ges. für Stickstoffdünger**, Knapsack bei Köln a. Rh., *Aluminiumsalze von Carbonsäuren* (I). Metall. Al wird mit I in Ggw. von Carbonsäureanhydriden erhitzt. (Belg. P. 421 095 vom 16/4. 1937, Auszug veröff. 28/10. 1937. D. Prior. 17/11. 1936.) DONAT.

**Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H.**, Dortmund-Eving, *Verseifung von Aminonitrilen mit Schwefelsäure*. Bei dem Verf. des Hauptpatents gibt man zur Vermeidung einer stürm. Rk. die Ausgangsstoffe in einem gekühlten Mischgefäß unter Rühren zusammen, läßt die Mischung langsam durch eine erwärmte Durchlaufvorr. fließen u. führt die Verseifung gegebenenfalls in einem beheizten Durchlaufgefäß zu Ende. (D. R. P. 656 539 Kl. 12 q vom 21/4. 1934, ausg. 19/2. 1938. Zus. zu D. R. P. 655 563; C. 1938. I. 3263.) NOUVEL.

**Monsanto Chemical Co.**, übert. von: **Joseph R. Mares**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Chlorieren von Benzol* durch Einleiten von Cl<sub>2</sub> in Bzl., bei Temp. von 30—40° in Ggw. von SnCl<sub>4</sub> bis etwa 75—80% des Bzl. in Monochlorbenzol übergeführt sind. Es entstehen noch 20—25% *Dichlorbenzol*. Das SnCl<sub>4</sub> wird durch fraktionierte Dest. wiedergewonnen. (A. P. 2 111 866 vom 21/9. 1934, ausg. 22/3. 1938.) KÖNIG.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Aminosubstituierte Arsenobenzol-Formaldehydbisulfiterverbindungen*. Oxyalkylaminobenzolarsinsäuren bzw. deren Red.-Prodd., d. h. Arsinoxyde bzw. Arsindichloride u. Arsine, werden mit Amino-benzolarsinsäuren, die auch einen Oxyalkylrest enthalten können, zu asymm. Arsenobenzololderivv. kondensiert u. mit Formaldehydbisulfitnatrium (I) umgesetzt. Man kann auch symm. Oxyalkylaminoarsenobenzole u. symm. Aminoarsenbenzole, die einen Oxyalkylrest enthalten können, zu den entsprechenden asymm. Arsenobenzolen kondensieren u. mit I umsetzen. — Beispiel: 30,7 g 3-(Dioxypropyl)-amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure (II) werden zusammen mit 2,33 g 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure u. 40 g KJ in 600 ccm 10%ig. Salzsäure gelöst, mit Tierkohle entfärbt u. mit 80 ccm 50%ig. unterphosphoriger Säure versetzt. Hierbei steigt die Temp. auf etwa 36°. Durch Einrühren in konz. Salzsäure entsteht eine gelbe Fällung von *salzsaurem 3-(Dioxypropyl)-amino-4-oxy-3'-amino-4'-oxyarsenobenzol*. Die Verb. löst sich leicht in Wasser. Aus der wss. Lsg. von 47,55 g des salzsauren Salzes wird die Base mittels Soda gefällt, abgesaugt, in W. suspendiert u. mit einer wss. Lsg. von 12,8 g Formaldehydnatriumbisulfit auf etwa 50° bis zur klaren Lsg. erwärmt. Hieraus fällt man durch Zugabe eines Gemisches von A. u. Ä. gelbes *3-(Dioxypropyl)-amino-4-oxy-3'-amino-4'-oxyarsenobenzolformaldehydbisulfitnatrium*. Das Prod. wird abgesaugt u. mit Ä. gewaschen; es löst sich leicht in Wasser. Das Ausgangsmaterial II erhält man durch Einw. von 1 Mol Glycid in der Wärme auf 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure. Es stellt ein farbloses Pulver dar u. ist in Sodalsg. leicht löslich. (Schwed. P. 91 606 vom 14/5. 1937, ausg. 3/3. 1938. D. Prior. 22/5. 1936.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Chlorieren oder Bromieren von C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>* nach dem Verf. F. P. 818251; C. 1938. I. 180. Man erhält aus C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>-Dampf u. Cl<sub>2</sub> in Ggw. von J als Katalysator  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Mono- u. auch etwas Dichlornaphthalin. (F. P. 823 021 vom 14/6. 1937, ausg. 12/1. 1938. D. Prior. 13/6. 1936.) KÖNIG.



**Hercules Powder Co.**, V. St. A., *Behandlung harzartiger Verbindungen durch Redieren* dieser mit einem Hydrierungskatalysator in Abwesenheit von Red.-Mitteln, die geeignet sind, die Doppelbindungen des Resinylkernes zu hydrieren. Hierdurch werden die chem. u. physikal. Eig. der Prodd. verändert, sie zeigen einen weniger stark ungesätt. Charakter, u. in manchen Fällen einen höheren F. u. verbesserte Eigenschaften. Vorzugsweise verwendet man 1—25% eines Pd-Katalysators, der auf Trägern, beispielsweise auf granuliertem Al, niedergeschlagen sein kann. Zu dessen Herst. wird 1 (Teil) PdCl<sub>2</sub>, 2 HCl konz., 8 H<sub>2</sub>O u. 5 granuliertes Al mit 2 einer 37%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. u. etwa 5 einer 10%ig. NaOH-Lsg., die ausreicht, um die Lsg. schwach alkal. zu machen, versetzt, u. aus ihr das Pd als Pd-Schwarz niederschlagen. Nach kräftigem Rühren filtriert man das Gemisch, wäscht mit H<sub>2</sub>O u. verd. CH<sub>3</sub>COOH u. trocknet bei 80 bis 100°. Als Ausgangsstoff wird Kolophonium, das ein Gemisch von isomeren Säuren der Formel C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>COOH, die einen Kern C<sub>19</sub>H<sub>29</sub> u. 2 Doppelbindungen besitzen, darstellt, u. aus Abietinsäure, Sapinsäure u. Pimarsäure besteht, verwendet. Ebenso kann man von partiell hydrierten Kolophoniumarten, die nur 1 Doppelbindung u. den Kern C<sub>19</sub>H<sub>31</sub> aufweisen, ausgehen. Man kann auch die Ester, Äther u. die durch Decarboxylieren der Harzsäuren erhaltenen KW-stoffe verfahrensgemäß behandeln u. in die weniger ungesätt. sogenannten „Hyex“-Verb. überführen. Die Behandlung geschieht bei 150 bis 250°, vorzugsweise bei 220—250° in Ggw. von Luft oder besser in inerte Atmosphäre, wie in Ggw. von CO<sub>2</sub> oder N während einiger Sek. bis zu 5 Stdn. in fl. Phase, gegebenenfalls in Lsg. von inerten Lösungsmitteln. Die Behandlung kann auch in Ggw. von Derivv. bildenden Stoffen geschehen, so daß die Ester oder Abietate die „Hyex“-Rk. zeigen (Nachw. von Doppelbindungen). Oder man kann den die „Hyex“-Rk. zeigenden Stoff hinterher in dessen Derivv. überführen. Man bringt z. B. französ. Harz „FF“ u. amerikan. „G“-Harz mit einem auf Al niedergeschlagenen Pd-Katalysator bei 230° in Berührung. Der F. des „G“-Harzes steigt von 90 auf 95°, die den Sättigungsgrad anzeigende Thiocyanatzahl sinkt von 94 auf 8. In gleicher Weise kann man Methylabietat, oder, zur Herst. der entsprechenden Derivv., Kolophonium in Ggw. von CH<sub>3</sub>OH oder Stearylalkohol, Glycerin, p-Toluolsulfonsäure, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PbOOC-CH<sub>3</sub>, PbO oder N-Abietat in Ggw. von MnSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O in W. behandeln. (F. P. 820 771 vom 20/3. 1937, ausg. 18/11. 1937. A. Prior. 12/6. 1936.) JÜRGENS.

**Torsten Hasselstrom**, New York, und **Washington Hull**, Savannah, Ga., V. St. A., *Vollkommene Hydrierung eines Kohlenwasserstofföls*, das in der Hauptsache aus Abietan (C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>) u. Abietin (C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>) besteht, in der fl. Phase in Ggw. eines Hydrierungskatalysators, der in der Hauptsache ein Metall der 8. Gruppe des Period. Syst. enthält, bei etwa 21 at u. mindestens 140°, wobei mehr als 4 H-Atome an jedes Mol Abietan, bzw. Abietin angelagert werden. Als Katalysatoren kommen Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir u./oder Pt, die auf Trägern wie Kieselgur oder Asbest niedergeschlagen sein können, in Betracht. Die neutralen Öle können vorteilhafterweise vor der Hydrierung über Na dest. werden. 128 (g) eines neutralen Harzöls, Kp. 351—358°, D<sub>20</sub> 0,9704, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,53297 + 95,4° werden während etwa 10 Stdn. in Ggw. von 2 eines Ni-Kieselgurkatalysators bei 21—36 at u. 175—185° mit H<sub>2</sub> hydriert. Man erhält 122 eines Prod., Kp. 353—362°, D<sub>20</sub> 0,9444, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,50605, der Formel C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>. Man kann die Hydrierung bis zum Octahydroreten bzw. Hexhydroabietin oder bis zum Tetrahydroabietin treiben. Durch die Hydrierung werden die Öle farblos u. beständig gegen Luft u. Licht. (A. P. 2 095 548 vom 19/4. 1933, ausg. 12/10. 1937.) JÜRGENS.

**Hercules Powder Company**, Wilmington, Del., übert. von **Rollin J. Byrkit**, Jr. Marshallton, Del., V. St. A., *Hydrieren einer Abietylverbindung* in der fl. Phase in Ggw. von H<sub>2</sub> bei erhöhtem Druck u. erhöhten Temp. in Ggw. eines Katalysators, insbesondere eines akt. Al-Ni-Legierung. Man stellt eine Legierung von Al u. Ni her u. setzt gegebenenfalls eine geringe Menge eines anderen Metalls, wie z. B. Cu, Zr, Ce, Co u. a. als Aktivator hinzu, bricht die Legierung in Stücke von der gewünschten Korngröße u. behandelt die Legierung mit H<sub>2</sub> oder einer alkal. Lsg. wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaOH. Die Stücke müssen durch ein 1/2-zölliges Maschensieb hindurchgehen u. von einem 10-Maschensieb zurückgehalten werden, wenn der Katalysator für die Hydrierung von Harz oder einer Abietylverb. verwendet werden soll. Bei Beginn der Operation erhitzt man den Abietylalkohol unter gleichzeitigem Hindurchleiten von H<sub>2</sub>. Das Harz, bzw. der Abietylalkohol können im Gleich- oder im Gegenstrom durch den Katalysatorraum hindurchgeführt werden. Zum Hydrieren von nur einer Doppelbindung der Abietylverb. bedarf es einer Temp. von 100° u. 15 at, zum Hydrieren der zweiten Doppelbindung 210—230° u. etwa 57—70 at. Wenn der Katalysator inaktiv



geworden ist, behandelt man ihn mit einem Lösungsm., das Harz löst u. wenn nötig noch mit einer alk. Lsg., wie z. B. mit NaOH. Der Katalysator kann auch mit Vorteil für die Hydrierung irgendeiner anderen organ. Verb., wie z. B. von Aceton zu Isopropylalkohol oder zum Hydrieren von Phenol, Naphthalin, Nitrobenzol, Furfur, Pyridin, Terpeneol, Pinen, Dipenten u. a. verwendet werden. (A. P. 2 094 117 vom 5/2. 1935, ausg. 28/9. 1937.)

JÜRGENS.

**Hercules Powder Company**, Wilmington, Del., übert. von: **Edwin R. Littmann**, Wilmington, V. St. A., *Äthyläther des hydrierten Abietylalkohols der Formel Ab-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>*, in der Ab den hydroaromat. KW-stoffrest der Abietinsäure bedeutet. Man red. beispielsweise Harz, das in der Hauptsache aus der hydroaromat. Abietinsäure u. der isomeren Pimarsäure C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>COOH besteht, entweder bis zum Abietylalkohol C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>CH<sub>2</sub>OH oder bis man ein Gemisch von Dihydro- u. Tetrahydroabietylalkohol C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>CH<sub>2</sub>OH u. C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>CH<sub>2</sub>OH erhält u. läßt hierauf Diäthylsulfat, gegebenenfalls in Ggw. eines inerten Lösungsm. bei -10—200°, vorzugsweise 100—125°, während etwa 24 Stdn. einwirken. Eine bessere Ausbeute erhält man, wenn man auf 1 Mol Hydroabietylalkohol u. 1 Mol Diäthylsulfat 1 Mol Alkali hinzufügt. Man erhält einen techn. etwa 85%ig. Hydroabietyläthyläther. Man erwärmt z. B. ein Gemisch von 25,4 (g) rohem hydriertem Abietylalkohol (93%ig), 27 Diäthylsulfat u. 3,5 NaOH unter heftigem Rühren. Nach etwa 20 Min. fügt man 100 ccm Bzn. hinzu, um die Viscosität herabzudrücken u. rührt, nachdem das Rk.-Prod. fest geworden, noch während 1/2 Stde. am Rückflußkühler weiter. Hierauf werden 100 ccm einer 5%ig. NaOH-Lsg. hinzugegeben u. während 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, um den Überschub des Diäthylsulfats zu zersetzen. Man erhält 30 eines Prod., das 36% des Hydroabietyläthyläthers enthält. (A. P. 2 094 545 vom 13/9. 1935, ausg. 28/9. 1937.)

JÜRGENS.

**Hercules Powder Co.**, übert. von: **Robert W. Martin**, Wilmington, Del., V. St. A., *Dehydratisieren von im Pineöl enthaltenen Alkoholen* durch Behandeln von Pineöl mit W. bei Temp. über 100° u. bei solchen Drucken, daß das Rk.-Prod. fl. bleibt. Wenn man nur die im Pineöl enthaltenen tert. Alkohole dehydratisieren will, arbeitet man vorzugsweise bei etwa 243—275°, u. bei etwa 7—23 at bzw. bei niedrigeren Temp. u. Drucken. Wendet man hingegen Drucke von über 23 at, vorzugsweise 30 at, an (235°), so werden auch die sek. Alkohole dehydratisiert. Behandelt man beispielsweise gleiche Teile Pineöl u. W. bei etwa 243—275° u. 7—23 at während 4 Stdn. unter Rühren, so werden nur die tert. Alkohole dehydratisiert. Diese werden sodann durch übliche Trennungsmethoden, beispielsweise durch fraktionierte Dest., von den tert. Alkoholen u. den KW-stoffen getrennt. Arbeitet man hingegen bei 335° u. 30 at, so werden die tert. Alkohole größtenteils u. 80% der sek. Alkohole dehydratisiert. (A. P. 2 103 429 vom 18/1. 1935, ausg. 28/12. 1937.)

JÜRGENS.

**Hercules Powder Co.**, übert. von: **Joseph N. Borglin**, Wilmington, Del., V. St. A., *Raffination eines Harzesters* durch Entfernen der in ihm enthaltenen Esteren Substanzen durch Zugabe von Furfuröl bzw. Furfurylalkohol zur Lsg. des Esters u. Abtrennen des die färbenden Bestandteile enthaltenden Niederschlages. Zwecks Behandlung eines rohen Äthylabietats, das z. B. die Farbstärke „B“ aufweist, werden 30 (g) in so viel Gasolin gelöst, daß eine 14%ig. Lsg. erhalten wird, worauf diese mit 30 Furfuröl während 1/2 Stde. erhitzt wird. Nach dem Abkühlen auf 15° u. Abscheiden des Nd., sowie darauffolgende Abdest. des Lösungsm. → Äthylabietat in einer Ausbeute von 85% mit der Farbstärke „K“. Ist im Harzester Fe enthalten, beispielsweise weil der Ester in einer Fe-haltigen App. hergestellt worden ist, so nimmt man die Behandlung mit Oxalsäure, Borsäure, Alkali- oder Ammoniumhydrosulfid vor. Die in der gleichen Weise, wie im Beispiel 1, hergestellte Lsg. wird z. B. mit Resorcin u. 5 Oxalsäure während 1 Stde. erhitzt. Nach dem Aufarbeiten wie im Beispiel 1 erhält man ein Äthylabietat in einer Ausbeute von 91,5% mit der Farbstärke „K“. (A. P. 2 103 445 vom 2/11. 1931, ausg. 28/12. 1937.)

JÜRGENS.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**Raffaele Sansone**, *Notizen über die Verwendung von Küpenfarbstoffen auf Viscosekunstseide*. Druckvorschriften. (Text. Colorist 60. 16—19. Jan. 1938.) SÜVERN.

**Metzger**, *Die Bedeutung suchgemäßer Hilfsmittel im Zeugdruck*. Die an ein Drucköl zu stellenden Anforderungen sind besprochen. Die Verwendung von Printogen, einem Anteile von gesätt. KW-stoffen enthaltenden Präp., hat sich als vorteilhaft erwiesen. Beispiele. (Mschr. Text.-Ind. 53. 82—84. März 1938.) SÜVERN.



**Ivan F. Chambers**, *Farbstoffe und Gummisorten für den Zeugdruck*. Allg. Übersicht nach Farbstoffklassen geordnet. Küpenfarbstoffe, unlösl. Azofarbstoffe, bas., Beizen- u. saure Farbstoffe. Druckverdickungen. (Trans. Amer. Soc. mech. Engr. **59**. 741—44. Nov. 1937.)  
FRIEDEMANN.

**Leland F. Gleysteen**, *Bemerkung über Küpdruckpasten*. Fortsetzung der Arbeiten von S. N. GLARUM (C. **1936**. II. 184 u. **1937**. II. 3384). Unterss. über die *Farbausbeute* bei Verwendung verschied. Verdickermengen, bes. von *British Gums*, die durch verschied. starkes Kochen in ungleichem Maße verflüssigt waren. Es fand sich, daß bei einem Verhältnis 1 : 1 von Stärke zu Gummi eine Kochtemp. von 200—210° F am besten ist, bei 1 : 2 u. mehr aber eine solche von etwa 175° F. Die Kochmethoden, welche die höchsten Viscositäten ergeben u. mit möglichst wenig Verdickung auszukommen gestatten, geben meist auch die besten Farbausbeuten. (Amer. Dyestuff Reporter **27**. 14—15. 10/1. 1938.)  
FRIEDEMANN.

—, *Neue Farbstoffe*. *Indanthrendruckschwarz BGL Suprafix Teig* der I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES. unterscheidet sich von den älteren Schwarzmarken TL u. Bl durch grünstichigeren Ton, die Drucke sind vorzüglich licht- u. sehr gut wasch- u. Cl-echt. Der Farbstoff kann sowohl für Schwarz- wie für Graudrucke verwendet werden u. ist ohne Einschränkung der Farbtiefe für Dekorations- u. Vorhangstoffe brauchbar. (Dtsch. Färber-Ztg. **74**. 201. 17/4. 1938.)  
SÜVERN.

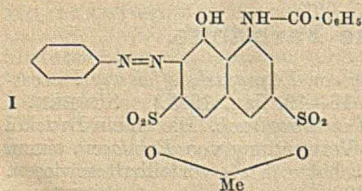
—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten*. Die Chemtizer Strumpffarbenkarte Winter 1938/39 für Wolle u. plattierte Strümpfe sollte im März erscheinen. — 2 neue echte Beizenfarbstoffe der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. sind *Chromechtgelb 5 GD* u. *Gd*, die nicht nur für den direkten Druck, sondern wegen ihrer Rongalitbeständigkeit auch für Buntätzen auf pflanzlichen, tier. u. künstlichen Fasern von Interesse sind. Die 5 GD-Marke gibt lebhaft, grünstichige Gelbtöne u. eignet sich sehr gut für brillante Grüntöne, z. B. in Verb. mit Galloviridin- u. Gallopheninmarken. Chromechtgelb GD liefert wesentlich röttere Drucke. Beide Farbstoffe lassen sich bei Mitverwendung von Solutionssalz C schon durch 8—10 Min. langes Dämpfen gut auf Baumwolle fixieren, auf Kunstseide, Seide u. Wolle verwendet man die Cr-Beize GV, die ebenfalls das Fixieren begünstigt u. den Drucken schönen weichen Griff gibt. Eine Karte der Firma zeigt Para- u. Diazofarbstoffe auf Zellwollgewebe (Vistra). (Melliand Textilber. **19**. 396. April 1938.)  
SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel*. *Wollinol P hochkonz.* der Firma BAUR, GAEBEL u. CO., Köln-Radertal, ermöglicht Wollwäsche ohne Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, die Wolle wird stärker, weißer u. voluminöser. Ein Spezialeulgator der Firma soll ermöglichen, mit 6—7% Olein auszukommen statt der bisher notwendigen 8—10%. — *Tylose TWA* der Firma KALLE u. CO., AKT.-GES., Wiesbaden-Biebrich, kann mit bestem Erfolg zum Leimen von Ketten aus Wolle u. Mischgarnen verwendet werden. (Kleppzigs Text.-Z. **41**. 199. 6/4. 1938.)  
SÜVERN.

**F. Henesey**, *Die Synthese von Indigotin*. Vf. untersucht den Einfl. der Rk.-Bedingungen auf die Ausbeute an Indigo bei der techn. Synth. aus Phenylglycin. Man verschm. Phenylglycin mit 2 Mol NaNH<sub>2</sub>; Alkali wirkt nur als Verdünnungsmittel, man verwendet am besten 55% KOH u. 45% NaOH, trägt Phenylglycin innerhalb 2 Stdn. ein u. hält insgesamt 5½ Stdn. auf 220—225°. NaNH<sub>2</sub> ist für jede Schmelze frisch darzustellen. Die Oxydation des Indoxyls zu Indigo wird durch geringe Mengen Fe-Oxyde begünstigt, deren Wrkg. in Stahlgefäßen besser zur Geltung kommt als in Gefäßen aus anderen Metallen. Man bringt die zu oxydierenden Lsgg. auf ca. 4% Indoxyl u. 6% Alkali. Bei Einhaltung dieser Rk.-Bedingungen steigt die Gesamtausbeute an Indigo von 59 auf 62,5 Gewichts-%. (J. Soc. Dyers Colourists **54**. 105—15. März 1938.)  
OSTERTAG.

**W. Christ**, *Indigosole*. Angaben über Eigg. u. Verwendungsweisen. (J. Soc. Dyers Colourists **54**. 93—98. März 1938.)  
SÜVERN.

**I. Kagan und A. Wetrow**, *Über Lackazofarbstoffe — Benzoyl-H-säurederivate*. Unters. der Angaben der D. R. PP. 180 089 u. 272 862/64. Die auf Ba u. Al niedergeschlagenen, durch Kuppeln mit Benzoyl-H-säure dargestellten Azofarben ergeben durchsichtige, brillante Lacke, so bereits die Kombination mit Anilin (I). Der Azofarbstoff aus Anilin u. Benzoyl-H-Säure hatte reinere Nuancen als Antosin B aus p-Nitranilin.





(Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlenost organitscheskoi Chimii] 3. 506—07. 1937.) SCHÖNFELD.

**N. Bunzelman** und **R. Witenberg**, *Analytische Kontrolle der Herstellung von Dinitro-4,4'-stilbendisulfo-2,2'-säure (DNS)*. In reinem DNS wurden 0,08—0,13, in reiner Dinitro-4,4'-dibenzylidisulfo-2,2'-säure (DNDB) 0,0—1,1% mit  $\text{KMnO}_4$  nicht Oxydierbares gefunden. Die  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation wurde in neutralem oder schwachalkal. Medium vorgenommen. Die Temp. beeinflusst die Ergebnisse, es wurde deshalb bei 0° oxydiert (vgl. LEVINSTEIN, D. R. P. 119 878). Der  $\text{KMnO}_4$ -Überschuß soll 100% betragen. Medium: Kongopapier soll rot, Brillantgelbpapier dunkelgelb bleiben. Der  $\text{KMnO}_4$ -Überschuß wird jodometr. zurücktitriert. Analyse der DNS-Paste: 10 g Paste werden mit 500 ccm warmen  $\text{H}_2\text{O}$  vermischt u. mit 4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Lsg. u. sauren Kongork. versetzt. Dann fügt man tropfenweise 10%ig. Sodalg. hinzu u. verd. zu 1 Liter. Zur Best. der Amine werden 500 ccm Lsg. verwendet. 50 ccm der Lsg. werden mit 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  vermischt u. durch Eiszusatz auf 0° abgekühlt. Unter Schütteln gibt man in den Kolben die 3,3-fache 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$  der Menge 0,1-n.  $\text{NaNO}_2$ , welche von 50 ccm verbraucht werden, u. schüttelt 1—2 Minuten. Dann gibt man in den Kolben 10 ccm 4%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 2 g festes KJ, verschließt, schüttelt durch u. titriert mit 0,1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Best. der Amine: Zu 500 ccm Lsg. (5 g Paste) gibt man 50 ccm  $\text{HCl}$  (1,19), erhitzt zum Kp. u. trägt bei 90—95° 30 g Zinkstaub ein. Nach 5—10 Min. dekantiert man durch ein Filter, wäscht den Nd. mit je 100 ccm W. (zweimal), mit 100 ccm 25%ig.  $\text{NH}_3$  u. 100 ccm W. u. vereinigt die Filtrate, welche bei 30—35° mit 0,5-n.  $\text{NaNO}_2$  titriert werden. Das Ansäuern erfolgt zweimal: erst bis auf Schwachsauer u. nach Zugabe von 8—10 ccm Nitrit auf Starksauer. — Best. von DNS in der Rk.-M. vor Abscheidung des DNS u. in der Mutterlauge vom DNS. Es wird die 20—25 ccm 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$  entsprechende Menge Lsg. verwendet. Die Lsg. wird mit 4%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert u. 10 Min. auf 75° erhitzt. Nach Abkühlen wird auf 200—300 ccm verd. u. auf neutrale Rk. eingestellt. Nach Zusatz von Eis wird wie oben weiter analysiert. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlenost organitscheskoi Chimii] 3. 500—04. 1937.) SCHÖNFELD.

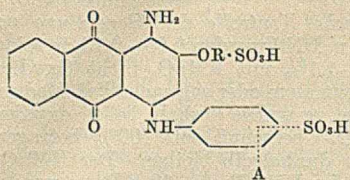
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Capillaraktive Produkte*. Ein prim. oder sek. cycl. Amin, das am Kern mindestens einen aliph. Rest mit mehr als 3 C-Atomen besitzt, wird mit einem Alkylenoxyd oder einem Monohalogenderiv. eines mehrwertigen Alkohols umgesetzt. — *Textilhilfsmittel*. (Belg. P. 420 825 vom 30/3. 1937, Auszug veröff. 2/10. 1937. D. Prior. 28/3. 1936.) DONLE.

**Imperial Chemical Industries, Ltd.**, London, *Anthrachinonderivate*. Man läßt auf Anthrachinonverb., die einen ersetzbaren negativen Substituenten besitzen, Verb. der Zus.  $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{R}'$ , worin R u. R' die Arylen- u. Arylradikale der Bzl.- oder Naphthalinreihe bezeichnen, einwirken, wobei die Ausgangsverb. auch Sulfonsäuregruppen enthalten können; auch können die erhaltenen Anthrachinonverb. noch mit sulfonierenden Mitteln behandelt werden. — Man erhält Farbstoffzwischenprodd. u. Farbstoffe für Acetatkunstseide, Wolle (I) u. Baumwolle (II). Man erhitzt 100 (Teile) 4-brom-1-aminoanthrachinon-2-sulfonsaures Na (IV), 1650 W., 50 4-Aminobenzol (III), 25  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 100  $\text{NaHCO}_3$ , 10  $\text{CuCl}$  u. 275 A. 48 Stdn. am Rückflußkühler. Der sich abscheidende Nd. wird mit W. u. dann mit Bzl. extrahiert. Der verbleibende Farbstoff färbt II u. III wasch-, walk- u. lichtecht grün. In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe u. Farbstoffzwischenprodd. aus: 4-Brom-1-aminoanthrachinon-2-sulfonsäure + III, IV + 4-aminoazobenzol-4'-sulfonsaures Na, färbt I aus saurem Bade grün; 2,4-Dibrom-1-aminoanthrachinon-5-sulfonsäure + III, färbt I grün; 5-Chlor-4-brom-1-aminoanthrachinon-2-sulfonsäure + III, färbt I gelblichgrün; IV + 4-Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamino-6(7)-sulfonsäure, färbt I dunkelgrün; 1-Chloranthrachinon + III, dunkelrote Blättchen aus Nitrobenzol u. 1,2-Dichlorbenzol, F. 215—217°, 4-Chlor-1-benzoylaminoanthrachinon + III, F. 262° nach der Reinigung mit Eisessig. — Man sulfoniert den Farbstoff aus III u. IV mit 98%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Der erhaltene Farbstoff färbt I gelblichgrün. (F. P. 824 649 vom 22/7. 1937, ausg. 11/2. 1938. E. Prior. 22/7. 1936. E. P. 478 665 vom 22/7. 1936 u. 20/7. 1937, ausg. 17/2. 1938.) ROTCK.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Anthrachinonfarbstoffe*. Man kondensiert 1-Amino-2-brom-, -chlor- oder -sulfo-4-arylamino- oder -sulfoarylaminoanthrachinone, deren Arylrest eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 8—20 C-Atomen als Kernsubstituenten enthält, u. die im Arylrest u. Anthrachinonkern noch Halogen, Methyl u. Hydroxylgruppen als Kernsubstituenten enthalten können, mit Phenolen oder Naphtholen, die durch Halogen, Hydroxyl- oder Methylgruppen substituiert sein können,



u. sulfoniert die entstandenen 1-Amino-2-aryloxy-4-arylaminanthrachinone. — Die Farbstoffe der nebenst. allg. Zus. (R = Phenylen oder Naphthylen u. A = langkettiger Alkyl- oder Alkoxyrest) färben *Wolle* (I) blau bis rötlichblau u. sind licht-, walk- u. waschechter als entsprechende Farbstoffe, denen die Alkyl- oder Alkoxykette fehlt. — Man erhitzt 56 (Teile) 2-Brom-1-amino-4-(4'-dodecylphenylamino)-anthrachinon, 10 NaOH u. 300 Phenol 4 Stdn. auf 170—175°, kühlt auf 80° u. gießt



in 2000 5 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH-Lösung. 50 des erhaltenen gewaschenen u. getrockneten 1-Amino-4-(4'-dodecylphenylamino)-2-phenoxyanthrachinons werden bei 20—25° in 500 100 $\frac{0}{10}$ ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, 150 20 $\frac{0}{10}$ ig. Oleum zugegeben u. gerührt, bis eine Probe wasserlösl. ist. Die M. wird in 2000 Eiswasser gegossen, filtriert, in 3000 W. bei 80° gelöst u. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert. Der mit NaCl ausgefällte violettblaue Farbstoff, ein 1-amino-4-(4'-dodecylphenylamino)-2-phenoxyanthrachinonsulfonsaures Na färbt I rötlichblau. In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe durch Sulfonieren von: 1-Amino-4-(4'-cetylphenylamino)-2-phenoxyanthrachinonsulfonsäure, 1-Amino-4-(4'-dodecylphenylamino)-2-p-kresoxyanthrachinonsulfonsäure, 2-brom-1-amino-4-(4'-dodecylphenylamino)-anthrachinonsulfonsaures Na +  $\beta$ -Naphthol oder 1-Oxy-4-chlorbenzol, 2-brom-1-amino-4-(4'-dodecyl-2'-methylphenylamino)-anthrachinonsulfonsaures Na + Phenol. — Man erhitzt 50 1-amino-4-(4'-dodecylphenoxyphenylamino)-anthrachinon-2-sulfonsaures Na, 300 Phenol u. 30 NaOH 24 Stdn. auf 175—180°, kühlt auf 60° u. gießt in 2000 5 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH, filtriert, wäscht mit W. u. trocknet. 30 des entstandenen 1-Amino-4-(4'-dodecylphenoxyphenylamino)-2-phenoxyanthrachinons wird in 300 Chlf. mit ClSO<sub>3</sub>H sulfoniert u. gibt einen Farbstoff, ein dunkelblaues Pulver, der I aus neutralem oder schwach saurem Bade rötlichblau färbt. Aus 1-Amino-4-(4'-cetoxyphenylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure erhält man durch Sulfonieren in ähnlicher Weise 1-Amino-4-(4'-cetoxyphenylamino)-2-phenoxyanthrachinondisulfonsäure. (F. P. 823 832 vom 1/7. 1937, ausg. 27/1. 1938. E. Prior. 1/7. 1936. E. P. 477 535 vom 1/7. 1936 u. 30/6. 1937, ausg. 27/1. 1938.) ROICK.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Anthrachinonfarbstoffe*. Man sulfoniert 1-Alkylamino-4-alkylphenylamino- oder -tolylaminoanthrachinone, bei denen die Alkylradikale 3—7 C-Atome aufweisen u. die durch Umsetzen von 1-Alkylamino-4-bromanthrachinonen mit Alkylanilinen oder Alkyltoluidinen hergestellt werden. — Man erhält 1-Alkylamino-4-sulfoalkylphenylamino- oder -tolylaminoanthrachinone, die *Wolle* u. a. *tier. Fasern* in blaugrünen Tönen licht-, walk- u. waschecht färben. — Die *Herst. sulfonierter Farbstoffe* ist beschrieben aus: 1-Isoamylamino-4-(4'-n-butylphenylamino)-anthrachinon, F. 91—92°; 1-Isobutylamino-4-(4'-n-butylphenylamino)-anthrachinon, F. 112—113°; 1-Isoamylamino-4-(4'-n-butyl-2'-methylphenylamino)-anthrachinon, F. 105—106°; 1-Isoamylamino-4-(4'-methyl-2-n-butylphenylamino)-anthrachinon; 1-Isoamylamino-4-(4'-n-hexylphenylamino)-anthrachinon, F. 94—95°. (F. P. 823 511 vom 23/6. 1937, ausg. 21/1. 1938. E. Prior. 23/6. 1936. E. P. 477 293 vom 23/6. 1936 u. 22/6. 1937, ausg. 20/1. 1938.) ROICK.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Corell**, Frankfurt a. M.), *Küpenfarbstoffe der Pyranthronreihe*. Man verschm. Tetraaroylpyrene mit Natriumaluminiumchlorid (I) zweckmäßig in Ggw. eines Oxydationsmittels, z. B. Sauerstoff (II), wobei Temp. von 150—180° angewendet werden. — Man trägt in 320 (Teile) I bei 120° unter Rühren u. Einleiten von II 40 Tetrabenzoylpyren ein u. verschm. bei 170—180°, bis eine Probe, mit W. zers., sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot löst. Nach dem Auskochen mit W. u. HCl erhält man ein gelbes Pulver, das umkryst. neben einem schwerlösl., orangefarbenen Farbstoff einen leichter lösl. Küpenfarbstoff ergibt, der durch Cl-Lauge oder durch Sulfatabscheidung aus der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gereinigt werden kann. Er färbt *pflanzliche Faser* aus violetter Küpe gelb. (D. R. P. 654 515 Kl. 22b vom 8/9. 1935, ausg. 21/12. 1937.) ROICK.

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

**Rodolfo Ruprecht**, *Isolierende Firnisse*. Richtlinien zur Herst. selbsttrocknender u. sogenannter Ofenlacke. (Vernici 16. 527—29. Nov. 1937. Mailand.) GRIMME.

**Edward Edelstein**, *Neue Verwendungsformen von Zinkresinat*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 3394 referierten Arbeit. (Drugs Oils Paints 53. 100—02. März 1938.) SCHEIFELE.



**R. D. Snow und F. E. Frey**, *Reaktion von Schwefeldioxyd mit Olefinen*. Unter dem Einfl. von Licht oder Katalysatoren konnten aus zahlreichen Olefinen [Äthylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1-Penten, 2-Penten, Isopropyläthylen (sehr schnell reagierend), 2-Hexen, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Decen, 1,5-Hexadien, Cyclopentadien], Allylalkohol, Allyläthyläther, ferner im Gegensatz zu den Beobachtungen von SOLONINA (C. 1939. I. 249), STAUDINGER u. RITZENTHALER (C. 1936. I. 307) u. aus ungesätt. Verb. mit negativen Gruppen, wie Allylessigsäure, Undecylensäure u. deren Methylester u. Vinylessigsäure oft in quantitativer Ausbeute Harze erhalten werden. Die Polymerisation ist schwach exotherm. Bei Propylen verläuft sie bei 0—10° in 5—30 Min., es tritt jedoch hierbei eine starke Erwärmung ein, die bei den anderen Olefinen wesentlich schwächer ist. Während der Polymerisation nimmt die Viscosität zunächst stark zu, später jedoch wieder ab. Die Polymerisation wird durch Oxydationskatalysatoren, bes. Nitrate, Ozon, H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>, organ. Peroxyde, stark katalysiert. Licht ist als Katalysator wirksam, wenn seine Wellenlänge < 3800 Å ist. Die katalyt. Polymerisation der n-Olefine wird durch Isoolefine stark gehemmt. Die Polymerisation von 2-Penten u. Isobutylen muß unterhalb der Zimmertemp. durchgeführt werden. Bei Temp.-Steigerung hört die Polymerisation auf. Die Harze sind farblos u. gehören zu den plast. Harzen. Oberhalb der FF. zers. sie sich. Die Harze werden mit steigendem Mol.-Gew. des Ausgangsolefins weicher, das des Äthylens ist hart u. in organ. Lösungsmitteln unlösl., das des 1-Decens kautschukartig u. löslich. Die Harze aus 2-Olefinen weisen höhere Erweichungspunkte auf als die aus 1-Olefinen, auch sind sie gegen Alkali beständiger. Die Harze sind nur unter Druck schmelzbar. (Ind. Engng. Chem. 30. 176—82. Febr. 1938. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Co.) J. SCHMIDT.

**E. L. Baldeschwieler, M. D. Morgan und W. J. Troeller**, *Der Kauri-Butanoltest für die Lösefähigkeit*. II. (I. vgl. C. 1936. I. 2841.) Für die Best. der Lösefähigkeit von KW-stoffen wird eine Mikrometh. (Best. des Trübungspunktes einer Standard-Lsg. von Kauriharz in Butanol durch Zugabe von dem zu prüfenden KW-stoff) entwickelt. Es wurde die Lösefähigkeit von 36 KW-stoffen bestimmt. Bei den Aliphaten sinkt die Lösefähigkeit proportional mit steigender Anzahl der C-Atome. Olefine weisen eine höhere Lösefähigkeit als die entsprechenden Paraffin-KW-stoffe auf. Bei Naphthenen sinkt die Lösefähigkeit mit der Länge der vorhandenen aliph. Seitenkette, so daß aus der Struktur die Lösefähigkeit zahlenmäßig errechnet werden kann. Ähnlich verhalten sich die Aromaten, doch machen hier Toluol, o-, m-Xylol, Pseudocumol u. Mesitylen Ausnahmen. Die Nitrometh. eignet sich auch zur Schnellbest. (20 Min.) der Lösefähigkeit von Lösungsmittelgemischen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 540—43. 15/11. 1937. Linden, N. J., Standard Oil Development Co.) J. SCHMIDT.

**Burgess Titanium Co.**, übert. von: **Max Hugo Kliefoth**, Madison, Wis., V. St. A., *Pigmente*. Aus einer *Alkalisilicofluoridlsg.* durch Ausfällen mit NH<sub>4</sub>OH u. Calciniere in kristallinem Zustand erhaltene Si-Verb. wird in Mengen von bis 25% bes. jedoch 5% zu Pigmenten wie *TiO<sub>2</sub>*, *Blei- oder Zinkweiß*, *Lithopone* oder dgl. zugemischt. (E. P. 481 317 vom 23/12. 1936, ausg. 7/4. 1938. A. Priorr. 13/1. u. 14/11. 1936.) MÖLLERING.

**United Color & Pigment Co. Inc.**, Newark, übert. von: **Walter F. Meister**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Gut netzbare, nicht absetzbare Pigmente, insbesondere Lithopone*. Die Pigmentteilchen werden mit einem Überzug von in W. unlösl. Metallseifen, die jedoch in Lacken, Öl u. Firnis lösl. sind, wie Stearate des Al, Pb oder Zn, u. Fettsäureglykolestern wie Glykoldistearat versehen. Eine gleichmäßige Verteilung wird durch Verwendung organ. Lösungsmittel erzielt. (A. P. 2 113 539 vom 7/6. 1933, ausg. 5/4. 1938.) MÖLLERING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Erzeugung organischer Pigmentfarben*, dad. gek., daß man organ. Farbstoffe, wie *Küpenfarbstoffe*, zuerst in einen umwandlungsfähigen Zustand (I) bringt u. ihn dann genau bestimmten Bedingungen (II) unterwirft. Unter I fällt bes. die Lsg. von Küpenfarbstoffen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Ausfällen durch Wasser. Der Vorgang II betrifft die Behandlung mit dem Farbstoff nicht oder nur wenig lösenden jedoch quellend wirkenden Fl., wie eine wss. Lsg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, von *Netzmitteln* oder wie *Alkohole, chlorierte KW-stoffe, organ. Säuren* oder Gemische hiervon. — 100 (Teile) *Indanthrenblau RS* werden in 1500 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst u. dann in viel W. gegossen. Der abfiltrierte, ausgefällte u. gewaschene Farbstoff (vgl. I) wird in 2000 *Trichlorbenzol* bei 20° dispergiert, bis er in eine feinnadlige blaue Form ge-



wandelt ist. Man filtriert, wäscht mit A. u. trocknet im Vakuum. Der sehr farbstarke Farbstoff kann z. B. in Kautschuk eingewalzt werden. — Der nach I erhaltene Farbstoff wird in 1000 *Alkohol-Monochlorbenzolgemisch* (40 : 60) verteilt u. behandelt, bis er in blaue Stäbchenform umgewandelt ist. (F. P. 824 639 vom 22/7. 1937, ausg. 11/2. 1938. D. Prior. 23/7. 1936.)  
MÖLLERING.

**André Fontaine**, Frankreich, *Feuersichere Farbe oder Schutzschicht*, bestehend aus einer Mischung von beispielsweise 86 (Teilen) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 4 ZnO, 10 Metallfittern, z. B. Al, Fe, Cu oder deren Verbindungen. (F. P. 825 015 vom 7/11. 1936, ausg. 22/2. 1938.)  
BRAUNS.

**Remington Arms Co. Inc.**, übert. von: **Watson H. Woodford**, Bridgeport, Conn., V. St. A., *Lackieren von Gegenständen*. Die mit Wachs imprägnierten Gegenstände werden zunächst in ein Lösungsm. für Wachs getaucht (Bzl., Toluol, Xylol, Bzn., CCl<sub>4</sub>, Di- u. Trichloräthylen u. dann mit einem Wachs nicht lösenden Lösungsm. behandelt (wie Methyl-, Äthylalkohol u. Aceton). Zum Schluß wird dann der Lack aufgetragen. (Can. P. 371 334 vom 30/4. 1936, Auszug veröff. 18/1. 1938.) WITTHOLZ.

**Hans Kaufmann**, Deutschland, *Erzielung von glänzenden Lackschichten auf Papier, Karton, Holz, Leder, Textilien und Kunststoffen*, dad. gek., daß man diese Werkstoffe zunächst zur Vertreibung der Feuchtigkeit, gegebenenfalls zwischen Heizwalzen, auf 70—80° erwärmt u. dann bei erhöhten Temp. eine oder mehrere Cellulosefolien verschieden. Härtegrade aufpreßt. (F. P. 821 985 vom 19/5. 1937, ausg. 17/12. 1937.) SEIZ.

**Ignaz Kreidl**, Wien, *Kunstharze*. Harnstoff wird mit CH<sub>2</sub>O (I) in alkal. Lsg. in Ggw. eines solchen Stoffes mit mehreren aneinander gebundenen S-Atomen, wie Alkali- oder Erdalkalipolysulfide, -polythionate, -thiosulfate kondensiert, der mit I keine geschwefelten Stoffe, wie Thioaldehyde, ergibt u. während Umsetzung gebildet werden kann. Gegebenenfalls verwendet man gleichzeitig einen Vulkanisationsbeschleuniger, z. B. ein Xanthogenat. Durch Ansäuern werden die geschwefelten Harze in fester Form gefällt. (A. P. 2 113 485 vom 15/12. 1932, ausg. 5/4. 1938. Oe. Prior. 19/12. 1931.)  
DONAT.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **John C. Woodhouse**, Wilmington, Del., V. St. A., *Polymerisierbare Acrylsäureverbindungen*. *Isobutylaldehyd* (I) oder *Isobuttersäure* oder deren Ester werden durch Red. in *Acrolein* (II) oder substituiertes II übergeführt, worauf durch anschließende Oxydation u. Esterifizierung die polymerisierbaren Acrylsäureverb. (bes.  $\alpha$ -Alkyl- u.  $\alpha$ -Aryl-) erhalten werden. — Z. B. wird I bei n. Druck u. 400° über einen Cu-Cr-Zn-Cd-Katalysator geleitet, das kondensierte Rk.-Prod., Methacrolein, wird in Methacrylsäuremethylester übergeführt. (A. P. 2 101 820 vom 5/12. 1933, ausg. 7/12. 1937.)  
NIEMEYER.

**General Electric Co.**, New York, V. St. A., übert. von: **Paul Nowak**, Charlottenburg, *Verarbeiten von Acrylharzen*. Man gibt zu Polyacrylsäure, deren Homologen oder Derivv. u. Mischungen dieser auch mit Füllstoffen u. Weichmacher geringe Mengen von *Bienenwachs*. Erleichterung der Verarbeitung, glattere Oberfläche. Eine Spritzmasse für elektr. Kabel besteht aus 200 (Gewichtsteilen) *Polyacrylsäureäthylester*, 118 *Polyvinylacetat*, 195 Ruß, 5 *Bienenwachs*, 467 Talkum. (A. P. 2 105 364 vom 27/4. 1936, ausg. 11/1. 1938. D. Prior. 8/5. 1935.)  
PANKOW.

**Kalle & Co. Akt.-Ges.**, Wiesbaden-Biebrich, *Schrumpfkörper*. Verwendung thermoplast., hochpolymerer Vinylverb., (Mischungen aus *Polyvinylacetat* u. *Polyvinylformaldehydacetat*, *nachchloriertes Polyvinylchlorid*, Mischung aus *Polyacrylsäuremethylester* u. *Polyvinylchlorid*), eventuell in Mischung mit Weichmachern, Farb- oder Füllstoffen, für Schrumpfkörper. (D. R. P. 655 737 Kl. 39b vom 13/12. 1932, ausg. 21/1. 1938.)  
PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Hochmolekulare, plastische Massen* geringer D. u. von guter Isolierwrkg. für Wand- u. Flurbelag oder als Überzüge auf Holz, Metall oder Steine durch Mischung zerkleinerter, poröser Kunstharze (poröse Harnstoff-, Thioharnstoff- oder Phenolformaldehydharze, poröses Polystyrol, *Polyvinylchlorid* oder *Polyvinylcarbazol*) mit Bindemitteln (*Linoloxyn*, *Kautschuk*, *Buna*, *Mischpolymerisate von Butadien mit Styrol* oder *Acrylnitril*, *Hydrokautschuk*, *Polyisobutylen*, *Polyvinyläther* oder -ester, *Polyacrylsäureester*) eventuell Zusatz von Kollophonium, Colcothar, Farbstoffen. (F. P. 823 815 vom 1/7. 1937, ausg. 27/1. 1938. D. Prior. 7/7. 1936. E. P. 478 701 vom 20/7. 1936 u. 6/7. 1937, ausg. 17/2. 1938.)  
PANKOW.

**Joseph C. Patrick**, Trenton, N. J., V. St. A., *Hochmolekulare, plastische Polysulfidmassen* durch Umsetzung eines Olefinhalogenderiv. mit Alkalipolysulfiden. Vor



oder nach der Rk. wird der M. eine Metallseife (Pb-, Ba-, Ca-, Mg-, Zn-Oleat, -Stearat, -Linoleat) als solche, in Form ihrer Komponenten oder in Form der Fettsäureglyceride, die mit Carbonaten u. dgl. verseift werden, zugesetzt. Zusatz von Asbest, Stoffabfällen, Sand, Staub, BaSO<sub>4</sub>, Pigmenten, Fasern; Verwendung als Flur- u. Wandbelag, bes. zusammen mit einer Gewebsunterlage, als Material für Reifen, Schläuche, ärztliche Artikel. (A. P. 2100 351 vom 14/11. 1934, ausg. 30/11. 1937.) PANKOW.

[russ.] G. S. Petrow, Künstliche Harze und plastische Massen. Moskau: Onti. 1937. (607 S.) 9.25 Rbl.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

O. A. Zeide und K. D. Petrow, *Die Umwandlung des Mercaptobenzthiazylsulfids*. (India Rubber J. 95. Nr. 14. 9—11. 2/4. 1938. — C. 1937. II. 871.) PANGRITZ.

Robert B. Clarke, *Synthetischer Kautschuk in der Druckerindustrie*. Vf. erörtert die Vorteile, welche eine Anwendung von synthet. Kautschuk in der Druckerei mit sich bringt. Bes. Neopren wird wegen guter Alterungseigg. u. Ölbeständigkeit empfohlen. (India Rubber J. 95. Nr. 13. 7—10. 26/3. 1938.) BOCK.

W. A. Masslowski und T. N. Popowa, *Die Klebfähigkeit von SKB-Lösungen*. Die nach Verdampfung der Lösungsmittel zurückbleibenden Filme von SKB (synthet. Na-Butadienkautschuk) sind im Gegensatz zu denen aus natürlichem Kautschuk im allg. nicht klebefähig. Die Klebefähigkeit der SKB scheint von dem Polymerisationsgrad abhängig zu sein. Der Klebevorgang hängt nach Vff. von folgenden Faktoren ab: 1. Von der chem. Natur des Klebstoffs; 2. dem Oberflächenzustand des klebenden Films (Viscosität u. Oberflächenenergie); 3. von der Adhäsionsfähigkeit; 4. von der mechan. Festigkeit des klebenden Films; 5. vom Oberflächenzustand des zu klebenden Stoffes u. 6. von der Fähigkeit des Klebstoffes „glasig“ zu erstarren. Die Lösungsmittel beeinflussen die Klebefähigkeit nicht. Der Oberflächenzustand der klebenden Filme im Moment des Aufeinanderlegens beeinflusst die Klebefestigkeit bes. stark, was für die Regulierung der Luft- u. Temp.-Verhältnisse in den Arbeitsräumen wichtig ist. Es zeigte sich in allen Fällen, daß die höher polymerisierten SKB-Lsgg. bessere Klebeeigg. besitzen. (Leder- u. Schuhwarenind. d. SSSR [russ.: Koschewno-obuwnaja Promyschlennost SSSR] 16. Nr. 9. 28—30. 1937. Leningrad, Labor. der Fabrik „Proletarskaja Pobeda N. 1“.) NERCESSIAN.

International Latex Processes Ltd., Guernsey, *Kautschukschaumherstellung*. Zur stetigen Herst. von Schaum aus Kautschukmilch wird diese mit 54% Feststoffen u. einem Gas in eine zylindr. Kammer von unten her eingeführt, in der ein Schaumschläger umläuft. Dem am Überlauf austretenden Schaum werden die erforderlichen Füllstoffe (Seifenlsg., Gelierungsmittel, Zinkoxyd) vor Eintritt in die unmittelbar angeschlossene Mischkammer zugesetzt. Die durch einen Rührer homogenisierte Mischung wird am Boden der Mischkammer abgezogen. (F. P. 819 052 vom 11/3. 1937, ausg. 9/10. 1937.) SCHLITT.

Republic Rubber Co., übert. von: Abraham K. Brill und Walter A. Wake, Youngstown, O., *Härten von Kautschukoberflächen* durch Behandeln mit Br, Cl, F, J oder HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, HJ, HBr oder deren Mischungen als Gase oder in Lösung. (A. P. 2102 456 vom 17/8. 1935, ausg. 14/12. 1937.) PANKOW.

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: Ernest M. Marks, Landsdowne, Pa., V. St. A., *Hydrierter Kautschuk*. Kautschuk wird in Ggw. von tonartigem Material wie Fullererde auf ca. 200 bis ca. 350° erhitzt u. H<sub>2</sub> unter 100 bis ca. 200 at eingeleitet. (Can. P. 370 362 vom 6/11. 1935, Auszug veröff. 7/12. 1937. A. Prior. 8/11. 1934.) PANKOW.

Rubber Producers Research Association, George Martin, Wilfrid Shacklock Davey und Herbert Charles Baker, London, *Bromkautschuk*. Man gibt Br-W. zu Kautschukmilch (I) oder künstlicher I oder solche Stoffe, die Br entwickeln, z. B. Bromid u. Bromat in Ggw. von HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man kann letztere Stoffe auch zu einer mit HCOOH stabilisierten I geben. Schließlich kann man zu I auch HBr u. Oxydationsmittel wie Bromate, Permanganate, Bichromate oder Peroxyde geben. Der Bromkautschuk kann kalandert, gespritzt, bei geringerem Br-Geh. mit S u. eventuell organ. Beschleuniger, bei einem Geh. von mehr als 12—13% Br mit ZnO allein vulkanisiert u. mit MgO stabilisiert werden. Das Vulkanisat ist beständiger gegen Öl u. organ.



Lösungsmittel als Kautschuk. (E. P. 476 269 vom 24/8. 1936 u. 16/8. 1937, ausg. 30/12. 1937.) PANKOW.

**Rubber Producers Research Association, George Martin, Wilfrid Shacklock Davey und Herbert Charles Baker**, London, *Chlorkautschuk*. Man gibt zu Kautschukmilch Cl-W. oder Stoffe, die Cl in Freiheit setzen, z. B. HCl + ein Oxydationsmittel (Chlorat, Permanganat, Bichromat, Hypochlorit, Peroxyd). Das Rk.-Prod. mit geringerem Cl-Geh. kann vulkanisiert werden. (E. P. 476 743 vom 15/6. 1936, ausg. 13/1. 1938.) PANKOW.

**Dunlop Rubber Co. Ltd.**, London, *Dehnungsprüfeinrichtung für Fäden oder dgl., insbesondere für aus Kautschuk bestehende Fäden* mit selbsttätig wirkenden Unterbrechern für den Antrieb der Einspannglieder, die beim Zerreißen des Fadens u. beim Erreichen einer einstellbaren Strecklänge wirksam werden u. als Umschalter der Bewegungseinrichtung der Einspannglieder ausgebildet sind, dad. gek., daß die Unterbrecher für den Antrieb der Einspannglieder derart ausgebildet sind, daß die Einspannglieder auch beim Erreichen einer einstellbaren Belastung in die Ursprungsstellung zurückgebracht werden u. daß die Bedienbarkeit der Einspannglieder wahlweise entweder beim Zerreißen des Fadens, beim Erreichen der einstellbaren Strecklänge oder der einstellbaren Belastung erfolgen kann. (D. R. P. 656 447 Kl. 42 k vom 15/2. 1934, ausg. 5/2. 1938. E. Prior. 22/2. 1933.) PANKOW.

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**Harold Silman**, *Eucalyptusöle*. Es werden die Eigg. u. der Cineolgeh. von *Eucalyptus Phellandra*, *E. Polybractea*, *E. Dives*, *E. Oneorifolia*, *E. Australiana* u. *E. Citriodora* angegeben. Die Prüfung auf Cineol, die industrielle Verwendung der Öle u. von *Piperiton* u. die baktericide Wirksamkeit der Öle wird besprochen. — Das Öl von *E. Macarthurii* weicht von den anderen Eucalyptusölen ab; es enthält 60—70% *Geranylacetat* u. kann in der Parfümerie Verwendung finden. (Manufactur. Perfumer 3. 39—42. Febr. 1938.) ELLMER.

**H. Stanley Redgrove**, *Dotterblumenöle in der Parfümerie*. Angaben über die Eigg. u. Verwendung des ind. *Segetaöls* (von *Chrysanthemum segetum* L.) u. des französ. *Tagetesöls* (von *Tagetes glandulifera*). (Manufactur. Perfumer 2. 254—56. Nov. 1937.) ELLMER.

**James Taylor**, *Plastische Massen und Kosmetica*. Verwendung von künstlichen plast. Massen als Verpackungsmaterial. (Manufactur. Perfumer 2. 257—58. Nov. 1937.) ELLMER.

**H. E. Cox**, *Bestandteile von Haarfarben vom Paraphenylendiamintyp*. Als Ersatz für das bei empfindlicher Haut schädliche *p*-Phenylendiamin finden eine Anzahl seiner Derivv. u. Verbb. ähnlicher Zus. Verwendung, bei welchen die Giftwrkg. mehr oder weniger herabgesetzt ist, z. B. *N-Methyl-p-phenylendiamin*, *p-Aminodimethylanilin* (dunkelbraune oder schwarze Färbungen), *p-Aminoacetanilid* (Bestandteil von *Ursol A*), *p-Phenylendiamin-N-monosulfonsäure* (Bestandteil von Pelz- u. Haarfärbemitteln), *p-Aminodiphenylamin* (schwarze Färbungen), *2,4-Diaminodiphenylamin*, *2,4'-Diaminodiphenylamin*, *4,4'-Diaminodiphenylamin* (schwarze Färbung in Verb. mit *Resorcin*), *N-Benzyl-p-toluyldiamin*, *N-Naphthyl-p-toluyldiamin* (braune Tönungen in Ggw. von Metallen), *Nitro-* u. *Chlor-p-phenylendiamin* (dunkelbraune u. rötliche Färbungen), *Diaminophenol* u. *Diaminoanisol* (dunkle Tönungen). (Manufactur. Perfumer 3. 108 bis 110. April 1938.) ELLMER.

**H. Stanley Redgrove**, *Wangenrot und Augenschattenfarben*. Angaben für die Herstellung. (Manufactur. Perfumer 3. 46—48. Febr. 1938.) ELLMER.

**Joseph Augustin**, *Lecithin-Badepräparate*. (Vgl. C. 1937. I. 4874.) Um einer zu starken Entfettung bei häufigem Baden entgegen zu wirken, empfiehlt Vf. den Zusatz von *Lecithin* oder *Lanolin* in Mischung mit geeigneten Emulgatoren. Vorschriften. (Manufactur. Perfumer 3. 45. 50. Febr. 1938.) ELLMER.

**H. Helfer**, *Gesichtspuder*. Angaben über Verwendung verschied. Grundstoffe. — Vorschriften. (Drug Cosmetic Ind. 42. 180—82. Febr. 1938.) ELLMER.

—, *Melanigen, ein neues Sonnenschutzpräparat*. *Melanigen* absorbiert etwa 90% der UV-Strahlen in dem für die Haut schädlichen Strahlengebiet; es neutralisiert die Haut oder gibt ihr eine schwach alkal. Rk.; unter diesen Bedingungen wird die *Melanin*-Bldg. durch die *Tyrosinase* gefördert. — Vorschriften für die Verwendung von *Melanigen* zu Sonnenschutzpräparaten. (Manufactur. Perfumer 3. 121—22. April 1938. Nyon, Labor. TH. MÜHLETHALER A.-G.) ELLMER.



**C. A. Rojahn**, *Bemerkungen zu der Arbeit von P. Danckwortt und J. Hotzel: Bestimmung der Tillmansschen Chloraminzahl bei ätherischen Ölen.* (Vgl. C. 1938. I. 3708.) (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 275. 552—53. Okt. 1937.) ELLMER.

## XV. Gärungsindustrie.

**G. Génin**, *Fortschritte der amerikanischen Industrie von Milchsäureverbindungen.* Besprechung der modernen Verff. zur Herst. von Gärungsmilchsäure u. deren Salze. (Lait 18. 43—45. Jan. 1938.) GRIMME.

**R. Illies**, *Dauerzüchtung von Presshefe in Melasselösung bei gleichbleibender Ausbeute und Triebkraft.* Inhalt ident. mit der C. 1938. I. 4545 referierten Arbeit. (Z. Spiritusind. 61. 107—08. 14/4. 1938.) SCHINDLER.

**W. S. Hubbard**, *Nährwert von Bier.* Literaturzusammenstellung über physiol. u. medizin. Wirkungen einzelner im Bier vorhandener Stoffe. (Amer. Brewer 71. Nr. 3. 17—19. Nr. 4. 29—31. 1938.) SCHINDLER.

**E. Lühder** und **B. Lampe**, *Praktische Versuche betreffend Malzersparnis in der Versuchs- und Lehrbrennerei am Institut für Gärungsgewerbe.* Inhalt ident. mit der C. 1938. I. 4390 referierten Arbeit. Berichtigung. (Z. Spiritusind. 61. 67. 75. 17/3. 1938.) SCHINDLER.

—, *Die Bierflaschen.* Beschreibung der physikal. Eigg. der Glasbierflasche u. die Wirkungen der Farbe des Glases, der Glasfehler, der Lichtabsorption, der Neutralität des Glases auf das Bier. (Bottling Nr. 56. 20—27. 1/4. 1938.) SCHINDLER.

**H. Schnegg** und **K. Weigand**, *Beiträge zur Kenntnis der Termobakterien und Essigbakterien.* Aus zahlreichen durch Tabellen belegten Verss. geht hervor, daß die Widerstandsfähigkeit der Termobakterien (I) gegen A. verschied. ist. Einige Stämme werden bei 3% A. in der Entw. gehemmt, andere wachsen noch bei 8% A.-Gehalt. Ein Absinken der Keimzahl tritt nach 15 Min. ein, nach 2 Tagen aber ist die Gewöhnung derart, daß rege Vermehrung einsetzt. Die durchschnittliche Schädlichkeitsgrenze liegt bei 5% A.-Gehalt. Assimilation des A. findet nicht statt. Unter anaeroben Bedingungen (Einschlußpräp.) gefundene Bakterien, die morpholog. u. biol. den I sehr ähnlich sind, wurden als echte, fakultativ aerobe Essigbakterien der Bacterium industrium-Gruppe identifiziert. (Z. ges. Brauwes. 61. 1—4. 9—14. 22/1. 1938.) SCHINDLER.

**C. Violante** und **G. Bemporad**, *Spektrophotometrische Untersuchungen über den Weinfarbstoff.* I. *Typische Kurven einiger Weine von Iripinia und gewöhnlicher künstlicher Farbstoffe.* Bericht über systemat. spektrophotometr. Unterss. von 5 typ. Rotweinen u. 2 Weißweinen u. von künstlichen Farbstofflösungen: Bordeaux B u. R, Vinolin, Säurefuchsin u. bas. Fuchsin u. Ponceau in 1%<sub>00</sub>ig. Lsg. in 10%<sub>00</sub>ig. Äthylalkohol. Die Farbstoffe kommen vor allem in der Fälschertechnik in Frage. Die erhaltenen Werte sind in Zahlen- u. Kurventabellen zusammengestellt. (Ann. Chim. applicata 27. 399—406. Aug. 1937. Avellino.) GRIMME.

**Felix Wagner**, *Titrimetrische Phosphorsäurebestimmung in der Hefe.* Erweiterung u. Berichtigung zu der Arbeit von KURZWEIL (C. 1938. I. 2970). (Z. Spiritusind. 61. 60—62. 3/3. 1938.) SCHINDLER.

**E. Schild**, *Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Endvergärungsgrades von Würze und Bier.* Durch hohe Hefegabe u. starkes Schütteln sind Würzen in 5 u. Biere in 2 Stdn. endvergoren. Vergleichende Bestimmungen mit der alten Meth. ergaben prakt. Übereinstimmung der Werte. Vorschrift für die neue Schnellvergärung. Tabellen. (Wschr. Brauerei 55. 109—12. 2/4. 1938.) SCHINDLER.

**Erich Walter**, *Die Bestimmung des Extraktgehaltes bei Spirituosen.* Vgl. der verschied. Best.-Methoden u. der damit erhaltenen Werte für den Extraktgehalt. Vf. weist nach, daß nicht eine einzelne Meth. als die beste bezeichnet werden kann, sondern daß die Wahl der Meth. von dem zu untersuchenden Prod. abhängt. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 59. 113. 5/3. 1938.) SCHINDLER.

**Philip P. Gray** und **Irwin M. Stone**, *Bestimmung von Luft und Kohlensäure im Bier.* Beschreibung einer einfachen Best.-Meth. u. der dazu erforderlichen Vorrichtung. Angaben über Korrekturfaktoren, Tabellen, Abbildungen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 15—19. 15/1. 1938.) SCHINDLER.

**Rolando Cultrera**, *Über die Bestimmung der wahren antifermentativen Kraft der schwefligen Säure, zugesetzt zu Traubenmosten, Süßweinen und Fruchtsäften.* Zu seinen Verss. benutzt Vf. folgenden App.: Ein 160-ccm-Erlenmeyer trägt als Verschluss einen



einmal durchbohrten Gummistopfen. Durch die Bohrung geht ein Glasrohr von 5 mm lichter Weite, welches unten bogig ausgebildet ist (s. Original) u. ca. 5 cm über dem Boden des Kolbens endet. Das freie Ende des Rohres ist mit einer Gummihaut verschlossen, welche beim Zusammendrücken eine Bewegung des Inhalts der Röhre gestattet. Zur Ausführung der Best. gibt man in den Kolben 50 ccm der SO<sub>2</sub>-haltigen Lsg., verschließt mit dem Verschlößapp., läßt 10 Min. stehen zum Ausgleich des Druckes im Luftraum des Kolbens, gibt dann in das Rohr  $\frac{1}{10}$  ccm einer mit Stärke gefärbten Jodlsg. von bekantem Geh. u. beobachtet die Zeit des Entfärbungseintritts unter mehrmaligem Bewegen der Testlösung. Zur Herst. der Testlsg. löst man 0,9925 g Jod in 250 ccm 2 $\frac{2}{10}$ ig. KJ-Lsg. u. stellt gegen Thiosulfat ein. Dann verd. man 1, 2 u. 3 ccm mit 100 ccm W., welches 2 ccm Stärkelsg. enthält.  $\frac{1}{10}$  ccm jeder Lsg. entspricht 1, 2 bzw. 3  $\frac{1}{1000000}$  g SO<sub>2</sub> im Luftraum des Apparates. Weitere Einzelheiten im Original. (Ann. Chim. applicata 27. 499—504. Okt. 1937. Modena.) GRIMME.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**Hans Deutsch-Renner**, *Der Einfluß der Vakuumkühlung auf den Brotgeschmack*. Durch Vakuumkühlung wird bei schneller Abkühlung ein erheblicher Teil des Geschmacks entfernt. Dies ist günstig bzgl. des Hefegeschmacks u. nachteilig bzgl. der sonstigen Brotaromastoffe. (Bakers techn. Digest 12. 299—301. April 1938.) HAEV.

**Waldemar Kröner**, *Über den Geschmack und die Lagerfähigkeit aromatischer Puddingmehle aus Kartoffelstärke*. Bericht über vergleichende Verss. über die Aromatisierung u. Lagerbeständigkeit von Speisemehlen aus Kartoffelstärke u. Maispuder. Reine Kartoffelstärke ist bedeutend lagerbeständiger als Maispuder. Beide Stärkearten lassen sich gleich gut aromatisieren, NaCl scheint die Lagerbeständigkeit des Aromas herabzusetzen. Aromatisierung mit Pektin-Milchzucker als Aromaträger wirkt geschmackabruhend. Näheres im Original. (Z. Spiritusind. 61. 29—30. 37—38. Febr. 1938. Berlin.) GRIMME.

\* **R. Lecoq**, *Vergleichende chemische und biologische Untersuchung von Trocken-datteln Degla-Beida und weichen Datteln Deglet-Nour aus Algier*. Aus den Werten der Unters. (Tabellen im Original) ergibt sich, daß die fast nur im Ursprungslande verwendeten Degla-Beidadatteln ein sehr beachtenswertes Nahrungsmittel darstellen. Voll ausgereift sind sie vollkommen stärkefrei u. sehr wohlschmeckend. Infolge ihres relativ niedrigen W.-Geh. lassen sie sich lange aufbewahren, das getrocknete Fruchtfleisch eignet sich bestens für die Bäckerei u. als Nahrungsmittel. Der etwas trockene Geschmack kann durch eine Dampfbehandlung behoben werden. Degla-Beida ist ärmer an A-, aber reicher an D-Vitamin als die übliche Konsumdattel Deglet-Nour. Im Geh. an Vitamin B u. C sind sie prakt. gleich. (Ann. Falsificat. Fraudes 30. 400 bis 405. Sept./Okt. 1937. Saint Germain en Laye.) GRIMME.

**L. Ségal**, *Die Verwendung von Diastasen zur Klärung von Fruchtsäften*. Die frischen Fruchtsäfte enthalten alle mehr oder weniger Pektin, welches infolge seiner koll. Eig. die Klärung der Säfte durch Filtration sehr erschwert. Nach neueren Erkenntnissen gelingt es, das Pektin in wahre Lsg. zu bringen unter teilweisem Abbau durch Vergärung mit dem Ferment Pektolase, welches sich in verschied. niedrigen Pilzarten findet. (Rev. Viticulture 88 (45). 65—67. 27/1. 1938.) GRIMME.

**G. D. Elsdon**, *Ingwer mit niedrigem Gehalt an wasserlöslicher Asche*. Bericht über ein im Juli 1937 vorgekommenes Ingwermuster mit nur 0,7% wasserlösl. Asche. (Analyst 63. 182—83. März 1938. Manchester, 50 Mosley Street.) HAEVECKER.

**H. Thaler**, *Über die Zellwand der Kakaobohne*. Die Schale des Kakaosamens besitzt eine mittels des Chlordioxydaufschlusses freilegbare Skelettsubstanz, welche wie diejenige anderer Angiospermen aus Cellulose, Xylan u. Acetylgruppen besteht. Die Zus. der Skelettsubstanz der Zellwände der Kakaokerne ist die gleiche wie die der Schalen. Die Menge der Skelettsubstanz der Schalen verschied. Kakaosorten schwankt, vermutlich infolge wechselnd starker Inkrustierung u. Verunreinigung durch Frucht-mus innerhalb erheblicher Grenzen, ebenso auch der Cellulosegehalt. Der Furfurolwert der Schalen steht jedoch in einem konstanten Verhältnis zum Cellulosegeh. (Cellulosefaktor). Der Furfurolwert der Kakaokerne verschied. Herkunft schwankt nur unbedeutend u. kann als Mittel zur Erkennung eines Schalenzusatzes zum Kakapulver dienen. (Bull. off. Office int. Cacao Chocolat 8. 135—39. April 1938. München.) HAEVECKER.



**Marcel Pichard**, *Verwendung der Kakaoschalen*. Kakaoschalen lassen sich auf einfache Weise nach Entziehung der Feuchtigkeit, Eintauchen in eine geeignete Lsg. ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oder  $\text{KNO}_3$ ) u. hierauf folgendes Trocknen zu einem organ.-chem. Dünger verarbeiten, der die fruchtbarsten Stoffe der Schalen, bes. deren Stickstoff, Pottasche u. Phosphorsäure verwertet. Diese Dünger können sowohl zum Streuen als auch zum Eingraben verwendet werden. (Bull. off. Office int. Cacao Chocolat 8. 127—30. April 1938.) HAEVECKER.

**L. A. Arutjunjan**, *Über die hämolytischen Eigenschaften des Fleisches*. Alkoh. Extrakte aus schlachtwarmem Fleisch besitzen keine hämolyt. Eig., dagegen erwirbt das Fleisch eine solche im Laufe der Reifung u. Zersetzung. Die hämolyt. Wrkg. der alkoh. Fleischextrakte ist durch freie Fettsäuren bedingt, die infolge der Zers. des intra- u. intermuskulären Fettes im Fleisch auftreten. Die hämolyt. Analyse liefert als empfindliche chem.-biol. Meth. objektive Anhaltspunkte für die Beurteilung der Qualität von Schlachtfleisch. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 6. Nr. 2. 43—58. 1937.) KLEVER.

**B. O. Ljubin**, *Der Einfluß der kulinarischen Verarbeitung auf den Gehalt des Fleisches an Mineralstoffen*. Der Aschengeh. des Fleisches schwankt in engen Grenzen u. beträgt etwa 1,15% vom Fleischfrischgewicht. Beim Kochen geht die Hauptmenge der Aschenbestandteile in die Brühe über. Wird das Fleisch vor Erhitzen in das W. gelegt, so gehen in die Brühe 66—72%, bei Einlegen in sd. W. 60—64% der Gesamtasche über. Beim Braten von Fleisch beträgt der Mineralstoffverlust ca. 14%. Ca, Mg, Fe u. P bleiben in der Hauptmenge im gekochten Fleisch zurück; der Verlust findet anscheinend auf Kosten von K, Na, Cl u.  $\text{SO}_3$  statt. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 6. 9—16. 1937.) SCHÖNFELD.

—, *In Glas verpackte Fleischprodukte*. I. Einzelheiten des Verfahrens. II. Einmachemethoden und Geleebeschaffenheit. Die zum Einmachen von Fleisch verwendete Gelatine muß prakt. frei von Ca-Salzen sein, da die Konserve sonst trübe wird. Ebenso darf der Eisengeh. Spuren nicht überschreiten, da er eine grüne Farbe hervorruft. Vf. gibt für die Best. von Ca u. Fe Vorschriften an. Über die jeweilige Eignung einer Gelatine hinsichtlich der Verflüssigung durch Salz können nur Verss. mit der gewünschten Fleischprobe Auskunft geben. (Food 7. 180—82. 227—29. März 1938.) HAEVECKER.

**Peter Biegler** und **Walter Obst**, *Der Fischsegen des Meeres als Rohstoffquelle*. Übersicht über Herst. von Fischöl, Fischleim, Fischfuttermehl, Fischguano, Fischleder, Perlessenz oder Fischschuppenessenz u. „Fischwolle“. Hierzu Abb. der maschinellen Fabrikationsanlagen. (Chemiker-Ztg. 62. 277—80. 16/4. 1938.) HAEVECKER.

**N. I. Kosin**, **N. P. Edelstein** und **M. B. Lurje**, *Emulgatoren für Mayonnaisen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. II. 3544 referierten Arbeit. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 13. Nr. 2. 20—23. Nr. 3. 28. 1937.) KLEVER.

—, *Emulgatoren für die Mayonnaiseherstellung*. Teilwiedergabe der C. 1937. II. 3544 u. vorst. referierten Arbeiten. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 34. 345—48. Aug. 1937.) KLEVER.

**Mary E. Pennington**, *Streiflichter über die Kallagerung von Eiern*. Zur erfolgreichen Kaltkonservierung von Eiern sind folgende Vorbedingungen nötig: höchstens 3 Tage alte Eier zur Konservierung bringen, möglichst schnelle Abkühlung auf  $10^{\circ}$  u. genügende Luftfeuchtigkeit zur Verhinderung von Veränderungen in der Luftzelle des Eies. (U. S. Egg Poultry Mag. 44. 222—23. 242—44. April 1938.) HAEVECKER.

**Adolf Bickel**, *Das Milcheiweiß vom ernährungsphysiologischen Standpunkt im Vergleich zu anderen Eiweißen betrachtet*. (Vgl. C. 1938. I. 3354.) (Dtsch. Molkerei-Ztg. 59. 489. Folge 15. 14/4. 1938. Berlin, Univ.) SCHLOEMER.

**F. Kieferle**, *Albigen, ein eiweißhaltiges, schlagfähiges Teilerzeugnis aus Milch*. Albigen ist ein Prod. der Ausfällung von Milcheiweiß mit Lattopekt, einem Apfelpektin; das getrocknete Prod. enthält größere Mengen Milchzucker (52,1%, außerdem 27,1% Eiweiß), die jedoch bei der Verwendung als partieller Ersatz für Hühnereiweiß nicht stören. Als Nebenprod. bei der Herst. von Albigen fällt das sogenannte Aminogen an, eine Eiweißemulsion, die ebenfalls getrocknet u. zur Herst. von Schaumcremes, als Bindemittel usw. verwendet werden kann. (Dtsch. Molkerei-Ztg. 59. 492—94. Folge 15. 14/4. 1938. Weihenstephan, Süddeutsche Vers.- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtschaft.) SCHLOEMER.

**W. Scheimpflug**, *Nochmals Albigen und die bei der Pektinscheidung der entrahmten Milch anfallenden eiweißführenden Phasen*. In der Praxis ist für die Fabrikation des Albigen eine Spezialzentrifuge notwendig. Wichtig ist die Schonung des Albumins



von hohen Temperaturen. Beschrieben werden die folgenden Produkte. a) Feste Stoffe: 1. *Albugen* (s. voriges Ref.); 2. *Caseigen* (55% Eiweiß, 19,5% Milchzucker); 3. *Aminogen* (75,5% Eiweiß, 4,5% Milchzucker). b) Fl. Stoffe: 4. albuminführendes Milchserum (7% Trockenmasse, darin 27% Eiweiß, 52% Milchzucker); 5. verdichtete *Caseinogen-emulsion* (20% Trockensubstanz, darin 55% Eiweiß, 19,5% Milchzucker). Die fl. Prodd. sind nur beschränkt haltbar. Die albuminführenden Erzeugnisse zeichnen sich durch Schlag- u. Schaumfähigkeit aus. Die caseinogenführenden Erzeugnisse haben einen hohen Nährwert, weshalb durch sie Eigelb u. Fett eingespart werden kann. Die Erzeugung der Prodd. in der Praxis wird eingehend beschrieben. (Dtsch. Molkerei-Ztg. 59. 528—29. Folge 16. 21/4. 1938. Wien, Hochschule f. Bodenkultur, Inst. f. Milchwirtschaft.) SCHLOEMER.

**André Chollet** und **André Camus**, *Untersuchung des Fettes von Ziegenmilch. Anwendung beim Nachweis von Mischungen aus Ziegen- und Kuhmilch.* Als Kriterien für die Reinheit von Ziegenmilch bestimmen Vf. im Fett den Geh. an lösl. u. unlösl. flüchtigen Säuren, die Kennzahlen nach CRISMER, KÖTTSTORFER u. PLANCHON, die JZ. u. n.p. Die gleichen Werte wurden von Fett aus Käsen aus Ziegen- u. Kuhmilchgemischen bestimmt. Bisher lassen sich noch keine eindeutigen Schlüsse aus den Resultaten ziehen. (Ann. Falsificat. Fraudes 30. 405—10. Sept./Okt. 1937.) GRIMME.

**Henri Blin**, *Behandlung der Milch, der Butter und des Käses in der Technik.* Inhaltlich ident. mit der C. 1937. I. 222 referierten Arbeit. (Laiterie Ind. Ferme 44. 57—61. 16/4. 1938.) SCHLOEMER.

**Walter Ludorff**, *Schmelzkäse, seine Herstellung und Bedeutung für Ernährung und Wirtschaft.* Theorie u. Praxis der Schmelzkäserei werden an Hand der einschlägigen Literatur, die in weitem Umfang erfaßt ist, kurz behandelt. Statistik 1936/1937 im Text. (Dtsch. Molkerei-Ztg. 59. 530—31. Folge 16. 21/4. 1938.) SCHLOEMER.

**Kurt Krebs**, *Der Wert der Amide bei der Fütterung des Rindes. Historische Betrachtung der Entwicklung der Amidfrage, kritische Wertung des Standes unserer heutigen Kenntnisse.* Krit. Sichtung des vorhandenen Schrifttums. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 9. 394—508. 1937. Berlin.) GRIMME.

**W. Wöhlbier** und **C. Windheuser**, *Vergleichender Fütterungsversuch mit kohlen-saurem Kalk und Calciumformiat an Junghennen.* Calciumformiat wirkte im Futter bei der Aufzucht von Junghennen nicht so günstig wie  $\text{CaCO}_3$  infolge schlechterer Futteraufnahme. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 9. 371—73. 1937. Hechenheim.) GRIMME.

**W. Stahl**, **O. Brüninghaus** und **H. J. Hildebrand**, *Versuche zur Mast von Fettschweinen.* Die mit verschied. Futtermischungen durchgeführten Mastverss. zeigten, daß zur Herst. ausgesprochener Fettschweine die zweckmäßige Eiweißzufuhr ebenso wichtig ist wie die bestmögliche Gesamtnährstoffzufuhr. Eine durch die Fütterungstechnik bedingte längere Vollmastzeit führt zu einem bei der Ausschlachtang reiferen Mastprod. als die Intensivmast. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 9. 355—70. 1937. Ruhlsdorf.) GRIMME.

**E. Mangold** und **A. Columbus**, *Verdaulichkeit und biologische Wertigkeit von Kartoffeleiweiß beim Schwein.* Die Verss. wurden durchgeführt mit Kartoffeleiweiß-Pülpflocken (I) u. Kartoffeleiweißflocken (II). Hiervon enthielt I 26,9%, II 75,1% Rohprotein mit einer Verdaulichkeit von 66,5 bzw. 73,9%. Die Verss. ergaben als biol. Wertigkeit für Kartoffeleiweiß für die Erhaltung Werte von 86 bzw. 83, für Erhaltung + Wachstum von 83 bzw. 79. (Landwirtsch. Versuchsstat. 129. 12—27. 1937. Berlin.) GRI.

**A. Faure**, *Moderne Analysenmethoden in der Nahrungsmittelindustrie.* Vf. gibt Arbeitsvorschriften für folgende Methoden: RAMAN-Spektr., Capillaranalyse, Lichtabsorption im sichtbaren u. im UV-Licht. Es wird die Anwendung dieser Methoden beschrieben zur Analyse von Kakao, Cocos, Säuren, Coupageweißen, ferner zur Best. von Tannin in Wein, von Eisen, von Blei in Konserven, von Glucose in Blut durch Red. von Pikrinsäure. (Mém. Soc. Ing. Civils France 90. 637—53. Sept./Okt. 1937.) HAEV.

**U. Bertozzi**, *Methode zur Bestimmung von schwefeliger Säure in Fruchtkonserven.* Vf. beschreibt einen ganz aus Glas angefertigten App. zur Austreibung der  $\text{SO}_2$  aus  $\text{SO}_2$ -haltigen Lsgg. u. Absorption der  $\text{SO}_2$  durch  $\text{KJO}_3$ -Lsg. in der Kälte. Abb. im Original. (Ann. Chim. applicata 27. 539—43. Nov. 1937. Rom.) GRIMME.

**I. A. Artjuch**, *Über die Anwendung der histologischen Methode zur Beurteilung der Qualität des Fleisches.* Die Querstreifung ist in verdorbenem Fleisch nicht mehr zu erkennen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 6. 145—48. 1937.) SCHÖNF.



**R. C. Wright und E. B. Anderson**, *Nachweis von Spuren oxydierender Mittel in Milch*. Hypochlorite werden gelegentlich als Sterilisierungsmittel verwendet. Vff. gründen den Nachw. in Milch u. Sahne auf die Anwesenheit von Chlorat in Hypochloritlösungen. 3 cem Milch, auf 0—5° abgekühlt, werden mit 3 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (73,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub>), die 0,025<sup>0</sup>/<sub>100</sub> SnCl<sub>2</sub> enthält, versetzt, geschüttelt u. 3 Min. in Eis-NaCl gekühlt. Darauf wird 3 Min. mit 2500 Touren/Min. zentrifugiert u. die Zentrifugate im UV-Licht auf gelbe Fluoreszenz untersucht. Bei der Unters. von Sahne geht man von 1 cem Sahne, die mit 1,3 cem W. verd. ist, aus. Die Empfindlichkeit der Meth. erlaubt noch 48 Stdn. nach dem Zusatz des Hypochlorit, dieses nachzuweisen. Nachweisgrenze: noch unter 50<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Chlor in Milch u. Sahne. (Analyst 63. 252—56. April 1938. Wood Lane, London, United Dairies Ltd.) HAEVECKER.

**Georg Roeder**, *Eine neue automatische Pipette für den praktischen Gebrauch*. Es handelt sich um eine Einhandpipette mit einem „Schiebehahn“, das zylindr. geschliffene Glaskücken wird nicht gedreht, sondern hin u. her geschoben. Hauptsächlich für Massenbestimmungen geeignet. (Molkerei-Ztg. 52. 583. 15/3. 1938.) SCHLOEMER.

**E. Darmois**, *Verfahren zur Unterscheidung von Schafkäse und Kuhkäse*. Vff. führt den Nachw. mittels der REICHERT-MEISZL- u. der POLENSKE-Zahl. Ersterer beträgt bei Schafmilchfett in der Regel 33, letztere 5,55—6,25. (Bull. Ass. Chimistes 54. 935 bis 936. Dez. 1937.) GRIMME.

**Food Machinery Corp.**, San Jose, Cal., übert. von: **Bronson C. Skinner**, Dunedin, Fla., V. St. A., *Reifen von Früchten im Lagerraum*. Eine feuchte Mischung aus Luft u. Dampf wird über die Früchte geleitet. Kondensierte Feuchtigkeit wird durch neuen Dampf ersetzt. Anschließend Kühlung mit Luft. (A. P. 2 112 580 vom 19/4. 1930, ausg. 29/3. 1938.) BECHLER.

**Gebrüder Sulzer Akt.-Ges.**, Winterthur, Schweiz, *Imprägnieren von Fruchtsäften* mittels eines unter Druck durch eine Düse in den Fruchtsaft eingeführten, gasförmigen Imprägniermittels, bes. Imprägnieren von alkoholfreien Fruchtsäften oder Mischungen von solchen mit anderen Fll. gegen Gärung, dad. gek., daß die Düse in einer Expansionsdüse besteht, die derart ausgebildet u. angeordnet ist, daß der Druck des Imprägniermittels in der Düse unter Umsetzung in Geschwindigkeit auf den Druck des Fruchtsaftes entspannt wird, bevor das Imprägniermittel mit dem Fruchtsaft sich mischt zum Zweck, unter Vermeidung von Blasenbdg. die Auflsg. des Imprägniermittels im Fruchtsaft zu beschleunigen. — Zeichnung. (Schwz. P. 193 911 vom 18/9. 1936, ausg. 1/2. 1938.) M. F. MÜLLER.

**Bergedorfer Eisenwerk Akt.-Ges. Astra-Werke**, Bergedorf, *Behandlung von Milch*, bei der die von dem Sammelbehälter kommende Milch (I) einem Erhitzer oder einer Zentrifuge zugeleitet wird, dad. gek., daß zur Sicherung der I u. der mit ihr in Berührung kommenden Vorr.-Teile, z. B. Stopfbüchsen, gegen Überhitzung infolge Unterbrechung oder Verringerung der I-Zufuhr, Kühlfl., z. B. kalte I, mit Hilfe selbsttätig wirkender Vorr. in den dem Erhitzer oder der Zentrifuge zulaufenden I-Strom geleitet wird. Verhindern des Anbrennens der Milch. (D. R. P. 658 132 Kl. 53 e vom 16/9. 1932, ausg. 23/3. 1938.) SCHINDLER.

**Anton Andersson**, Schweden, *Entfernen der unangenehmen Riechstoffe aus separierter Milch (I)*, indem man I auf 80° erhitzt u. dann anschließend bei 70—75° einer Vakuumbehandlung unterwirft. Beim Abkühlen säuert man die I an. (Ung. P. 117 132 vom 22/10. 1936, ausg. 15/10. 1937.) KÖNIG.

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

**C. D. V. Georgi**, *Eine verbesserte Methode zur Trocknung von Palmkernen*. Vff. gibt zunächst einen Überblick über die Verff. zum Trocknen von Palmkernen u. beschreibt dann einen Trockner, mit dem der W.-Geh. in 2 Stdn. um 5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> vermindert werden kann. 1 Abb. im Original. (Malayan agric. J. 25. 454—56. Nov. 1937.) NEU.

**W. H. Simmons**, *Zulässiges freies Alkali in Toilette-, Haushalt- und Waschseifen*. (Manufactur. Perfumer 3. 105—07. April 1938.) ELLMER.

**C. R. Kemp**, *Hydrierte Seifenfette*. Beschreibung der Hydrierung von Ölen im großen, Eigg. hydrierter Öle, ihr Ersatz für natürliche Hartfette, sowie Grenzen des Ersatzes. (Soap 13. Nr. 12. 23—26. Dez. 1937. J. F. WATKINS Company.) NEU.



**Werner Nagel und Rolf von Have**, *Zur katalytischen Oxydation fetter Öle*. Die von EVERS u. SCHMIDT (C. 1934. II. 2020) für Mineralöle entwickelte Meth. (Oxydator-verf.) wurde auf fette Öle übertragen. Als Katalysatoren dienten die Oxide von Cu, Ni, Co u. Ag, ferner Pt auf Silicagel. Die Katalysatoren wurden durch Tränken des Gels mit Nitraten von Cu, Ni u. Co, dann auch mit Cu-Formiat u. Ni-Acetat u. Glühen hergestellt. Der fertige Katalysator enthielt pro Mol SiO<sub>2</sub> 0,01—0,15 Mole Oxyd. Der Pt-Katalysator wurde durch Umsatz von [(PtCl<sub>6</sub>)H<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O] mit NH<sub>3</sub> u. Ameisensäure auf dem Gel u. Trocknen bei 800° hergestellt. Der Ag-Katalysator wurde durch Fällen von AgNO<sub>3</sub> auf dem Gel mit KOH gewonnen. Die Katalysatoren waren sehr unterschiedlich in ihrer Wrkg., die Prüfung erfolgte gegen ein bekanntes Transformatoröl, die O-Aufnahmen zeigten Werte von kaum meßbar (NiO 0,01 Mol) bis 28,87 mg O (CuO 0,10 Mol aus Formiat). Der Ag-Katalysator wurde nicht geprüft. Untersucht wurden: Ölsäuremethylester (bei Verwendung von CuO war die O-Aufnahme äußerst gering); Elaidinsäure (wie Ölsäure); α-Eläostearinsäure (die O-Aufnahme war in den ersten 12 Min. sehr heftig, ließ später sehr rasch nach); β-Eläostearinsäure (wie α-Eläostearinsäure); Linolensäure (der O-Verbrauch setzt langsam ein, steigt nach 15 Min. stark an, erreichte nach 40 Min. den Höhepunkt u. fiel dann langsam ab); Linolsäure (der O-Verbrauch war erst langsam, wurde nach 45 Min. lebhafter, erreichte nach 140 Min. den Höhepunkt u. fiel dann langsam wieder ab). Dauer jedes Vers. 420 Minuten. Die quantitativen Ergebnisse der Verss. sind in Kurven wiedergegeben. Angaben über die Herst. der verwendeten Fettsäuren. (Wiss. Veröff. Siemens-Werken 17. 48—58. 25/2. 1938. Berlin, SIEMENS & HALSKE.) WITTKA.

**Mario Testoni**, *Über eine genügend scharfe Reaktion zur Identifizierung von Trielin (Trichloräthylen)*. Trichloräthylen findet vielfach in der Praxis der Ölextraktion Verwendung. Zum Nachw. von Lösungsmittelspeuren in Ölen u. Fetten werden 2 cem Öl oder geschmolzenes Fett mit einigen Tropfen alkoh. 2°/jg. α-Naphthollsg. u. 2 cem konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kräftig durchgeschüttelt, dann setzt man 1—2 cem W. zu u. schüttelt abermals kräftig, darauf läßt man absitzen. Bei Abwesenheit von Trichloräthylen ist die untere Schicht schwach gelblichbraun bis farblos, bei Anwesenheit jedoch ziegelrot bis rot. (Ann. Chim. applicata 27. 497—99. Okt. 1937. Florenz.) GRIMME.

**E. R. Bolton und K. A. Williams**, *Die Verunreinigung von Walöl mit Heizöl*. Walöl kann auf dem Transport in Tankdampfern mit Heizöl verunreinigt werden. 0,003% Heizöl sind in Walöl noch feststellbar nach folgender Meth.: Das Walöl wird mit alkoh. Lauge verseift, die Lsg. mit W. verd. u. mit PAe. ausgezogen. Das Unverseifbare wird nochmals mit alkoh. Lauge gekocht u. nach dem Wiederabtrennen in Essigsäureanhydrid heiß gelöst. Nach 24-std. Stehen bei Zimmertemp. ist bei Ggw. von Heizöl dieses in Form brauner Öltropfen abgeschieden. Die Öltropfen werden abfiltriert, in PAe. gelöst u. nach dem Abdampfen gewogen. Dann wird davon die Jodzahl bestimmt. — Eine zweite, chromatograph. Meth. wird beschrieben, nach der eine Lsg. des Walöls in PAe. durch eine Säule von aktiviertem Aluminiumoxyd filtriert wird. Bei Ggw. von Heizöl bildet sich eine dunkelbraune oder schwarze Abscheidung, die mit Äther herausgelöst werden kann. Anschließend Aussprache über vorst. Methoden. (Analyst 63. 84—93. Febr. 1938.) HEIDER.

**Industrial Patents Corp.**, übert. von: **Harold S. Mitchell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Stabilisieren von Fetten und Ölen*, dad. gek., daß in dem Öl 0,05% hydriertes u. raffiniertes Sojaöl u. 0,2% Lecithin gelöst werden. (A. P. 2 113 216 vom 24/11. 1936, ausg. 5/4. 1938.) MÖLLERING.

**Industrial Patents Corp.**, übert. von: **Charles T. Walter**, Chicago, Ill., V. St. A., *Margarineherstellung*. Die gemischten u. emulgierten Bestandteile werden fortlaufend unter Druck gekühlt u. verformt. (Can. P. 372 464 vom 19/9. 1935, Auszug veröff. 15/3. 1938.) MÖLLERING.

## XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

**F. G. Brown**, *Textilhilfsmittel*. II. *Ihre Chemie und Verwendung*. (Fortsetzung zu C. 1937. II. 3834.) Angaben über Proteine. (Text. Colorist 59. 821—23. 843. Dez. 1937.) SÜVERN.

**Siegfried Kosche**, *Kritische Betrachtungen zur Frage des Entschlichtens zur Hochdruckbeuche*. Peraktivin u. Vival E konz. erfüllen beide ihren Zweck vollkommen,



empfohlen wird Entschlichten mit Vivaler E konz. u. Auskochen mit Peraktivin. Mit Peraktivin erzeugtes Weiß kommt dem mit der kombinierten O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Bleiche erzielten sehr nahe. (Kleppzigs Text.-Z. 41. 201—02. 6/4. 1938. Santiago, Chile.) SÜVERN.

**Karl Walter**, *Plextol-Einbadverfahren für waschfeste Appreturen*. Angaben über die Verwendung polymerisierter Acrylverbb., die als Plextole oder Plexigum in verschied. Marken im Handel sind. Vorschriften u. Muster. (Melliand Textilber. 19. 376 bis 378. April 1938.) SÜVERN.

**Chas. E. Mullin**, *Velan und ähnliche wasserabstoßende Appreturen*. Nach Besprechung älterer Vorschläge ist das mit quaternären Ammoniumsalzen, z. B. Octadecyloxymethylpyridiniumchlorid arbeitende Velanverf. an Beispielen erläutert. Weiter ist eine Reihe neuerer, das Wasserabstoßendmachen von Cellulose betreffender Patente behandelt. (Text. Colorist 60. 96—100. 163—66. 204. März 1938.) SÜVERN.

**Max Lüdtkke**, *Untersuchungen über den Röstvorgang der Bastfaserpflanzen*. (Vgl. auch C. 1937. II. 317. 1938. I. 2650.) Wesentlich für den Verlauf der Röste u. die Eigg. der Faser sind u. a.: Temp., Eigg. des W. u. Zus. des Stengelmaterials, einschließlich seiner Mikroflora. Verss. bei 30° in stehendem W., bei vorheriger 6-std. Auslaugung u. bei Entnahme von Proben während des Röstprozesses. Durch Auslaugen wird nur die Säuremenge, nicht das p<sub>H</sub> geringer; bei Entnahme von Proben (Störung der Oberflächenflora, Eintritt von Luft) werden Säuregrad u. Säuremenge geringer. Bei verschied. Temp. wird die Röststreife z. B. bei 20° in 218 Stdn., bei 40° in 59 Stdn. erreicht; das Optimum der Bakterienwirksamkeit liegt bei 32—37°. Bei 40° ist das Optimum überschritten, die Bakterien wirken anders u. es tritt leicht *Überröste* ein. Hierfür ist auch die Zus. des Stengelmaterials, bes. sein Geh. an zu Säuren abbaubaren Prodd., wesentlich. *Ca-* u. *Mg-Härte* des W. hatte keinen merklichen Einfl. auf den Röstverlauf u. die Weichheit der Faser. Zwecks Herabsetzung des Säuregeh. u. Abkürzung der Röstzeit wurden Puffersubstanzen zugesetzt, bes. solche, die gleichzeitig einen Bakteriennährstoff darstellen. Weder *Na-Acetat*, noch *PO<sub>4</sub>HNa<sub>2</sub>* kürzten die Röstzeit ab; beim Acetat war die erzielte Faser weich, beim Phosphat hart. *Harnstoff* setzte zwar p<sub>H</sub> u. Säuremenge herab, doch war seine Wrkg. auf Röstdauer u. Fasergüte unregelmäßig u. gering. Während Temp., W. u. Art der Röste durch den Röster beeinflusst werden können, ist dies beim Stengelmaterial nicht der Fall u. es muß je nach Umständen gearbeitet werden. (Angew. Chem. 51. 143—46. 12/3. 1938.) FRIEDEMANN.

**J. S. Brown**, *Notizen über Untersuchungen an Wolle*. Neuere Arbeiten über die Konst. der Wolle, Carbonisieren u. Reinigen unter Verwendung von Lösungsmitteln sind besprochen. (Text. Colorist 60. 83—85. 128. Febr. 1938.) SÜVERN.

**Frank J. Rizzo und Hugh Christison**, *Die Adsorption von Alkoholen durch Wolle. A. Studien über das System Äthylalkohol-Wolle. B.: Das System Alkohol-Wolle*. A. Ofentrockene Wolle hält bei 105—110° 1,8% A. fest. Läßt man die Wolle wieder Luftfeuchtigkeit anziehen, so wird der A. verdrängt. Die Rk. ist in Übereinstimmung mit Feststellungen von SPEAKMAN eine lose esterartige Verb. zwischen Wolle u. A. (vgl. C. 1930. I. 2186). Mischungen von A. mit *Methylalkohol* gaben sinkende Adsorptionen bis 1,2% bei reinem Methylalkohol. Höhere Alkohole, vom Isopropylalkohol ab, werden bei 105° nicht mehr adsorbiert. Verbb. ohne Hydroxylgruppen werden nicht adsorbiert, *Aceton* wird von trockener Wolle nicht adsorbiert. Von Wolle n. Feuchtigkeit wird Aceton, in der Enolform, in geringem Maße festgehalten. *Cholesterol* wird von A. leicht extrahiert u. ist in Ä. lösl., während sich aus Wolle mit Ä. kein Cholesterol ausziehen läßt. Das in esterartiger Bindung mit der Wolle verbundene Cholesterol wird aus noch unbekanntem Gründen bei der Wollwäsche nicht ganz entfernt. (Amer. Dyestuff Reporter 27. 2—6. 10/1. 1938.) FRIEDEMANN.

**S. R. Trotman**, *Das Wasserfestmachen von gewirkten Wollgeweben*. Allg. Übersicht. Verss. mit Metalleisen, mit Fetten u. Wachsen, mit Metalloxyden u. mit kombinierten Mitteln. Es ergab sich, daß die besten Resultate im Zweibadverf. erzielt werden, indem heiß mit einer verd. Emulsion von Ceresin in K-Stearatlsg. u. nachfolgend mit einer kalten Lsg. von AlCl<sub>3</sub> gehandelt wird. Die Stammemulsion bestand aus 50 g Talgseife im Liter, der 20 g geschmolzenes Ceresin u. Stearinsäure bis zur neutralen Rk. zugesetzt waren; diese Stammlsg. wurde zum Gebrauch 1:20 verdünnt. (J. Soc. chem. Ind. 57. 56—60. Febr. 1938.) FRIEDEMANN.

**Johannes Bartsch**, *Über Cellulosefasern in technischen Filztuchen*. Die *techn. Filze aus reiner Schafwolle* oder aus Kombinationen derselben mit pflanzlichen oder mineral. Fasern. Die gewebten u. gewalkten Filze u. die aus mehreren Vliesen zusammengepreßten „Preßfilze“, Art u. Aufgaben der *Papiermaschinenfilze* in der Naß- u. der



Trockenpartie. Kalandertilze, Walzenbezüge, Drucktücher, Zylindertuche usw. Vorzüge der Wolle überall: Walkbarkeit u. Haltbarkeit. Ein Zusatz von weniger als 20% Zellwolle beeinträchtigt die Walkfähigkeit nicht, schadet auch bei trockener Beanspruchung der Filze nicht. Kommt es, wie bei Drucktüchern, Zylindertuchen usw. auf Elastizität an, so ist Zellwollebeimischung nicht ratsam, ebenso, wo in feuchtem Zustande stark mechan. beansprucht wird. Bes. gilt dies für Kalandertilze, wo noch hohe Temp. u. chem. Beanspruchung hinzutritt. Kunstfaser für techn. Filze muß bes. naßfest u. walkfähig sein. (Faserforsch. 13. 99—108. 16/3. 1938.) FRIEDEMANN.

**Luigi Burgo**, *Cellulose aus Reisstroh*. Zur Gewinnung von Cellulose aus Reisstroh eignet sich am besten der Aufschluß mit Monosulfid, da es für italien. Verhältnisse das beste u. billigste Prod. liefert. (Ind. Carta 4. 429—30. Nov. 1937.) GRIMME.

**J. Wakelin**, *Warum sind die Celluloseäther löslich in Wasser?* In Ggw. von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd methylierte Cellulose ist leichter lösl. in W., als wenn in Ggw. von NaOH methyliert wird. Die Unlöslichkeit von Cellulose in W. beruht darauf, daß benachbarte OH-Gruppen sich neutralisieren. Stört man dies Gleichgewicht durch Einführen einiger neuer Gruppen, Alkoxy statt OH, so sind die verbleibenden OH-Gruppen nunmehr reaktionsfähig, sie sind fähiger zur Hydratisierung u. können n. löslichmachend wirken. (Text. Colorist 60. 81—82. Febr. 1938.) SÜVERN.

**B. Florinski**, *Luftdurchlässigkeit von Geweben*. Es wird eine ungefähre Gesetzmäßigkeit für die Luftdurchlässigkeit von Geweben festgestellt u. eine Meth. zu deren quantitativen Best. ausgearbeitet. (Leichtind. [russ.: Legkaja Promyschlenost] 16. Nr. 5. 73. Mai 1937.) V. KUTEPOW.

**Herbert F. Schiefer**, *Bewertung von knitterfesten Appreturen für Gewebe*. (Amer. Dyestuff Reporter 27. 22—30. 10/1. 1938. — C. 1938. I. 3411.) FRIEDEMANN.

**C. J. Huber**, *Prüfungen auf Qualität der Rohseide*. Zur Prüfung der Fadengleichmäßigkeit dient das HUBER-Evenometer, zur Prüfung der Reinheit des Fadens eine Vorr., bei der 3 verschied. weite Reiniger Unreinigkeiten von dem Faden abstreifen. (Text. Manufacturer 64. 101. 129. März 1938.) SÜVERN.

**M. Marini**, *Mitteilungen über mikroskopische Analysen*. 1. Faserzus. in pflanzlichem Pergament. Die benutzte Meth. beruht auf der Beobachtung, daß native Cellulose (Baumwolle u. dgl.) durch angesäuerte Ca(CNS)<sub>2</sub>-Lsg. kaum angegriffen wird, während bearbeitete Cellulose (aus Holz oder ähnlichem) sehr stark angegriffen wird. Die in Streifen geschnittene Probe wird in die auf 90—95° erwärmte Lsg. (100:100) von Ca(CNS)<sub>2</sub> nach deren Ansäuern mit Essigsäure eingebracht u. dann in der Lsg. erkalten gelassen. Man wäscht mit kaltem W. den auf der Oberfläche der Streifen befindlichen Celluloseschleim ab u. mikroskopiert in Chlorzinkjodlösung. Hierbei erscheinen Baumwollfasern weinrot, Cellulose u. amorphe Amyloide blau. — 2. Nachw. von künstlichen Cellulosefasern in Papierlumpen. Das Material wird mit 1—2%<sub>10</sub>ig. Sodalsg. behandelt u., wenn nötig, mit Hypochlorit oder Hydrosulfid gebleicht. Man mikroskopiert in Chlorzinkjodlösung. Kunstseiden vom BEMBERG-Typ erscheinen mehr oder weniger blau, Acetatseide gelblich oder bläulich, native Cellulose weinrot. (Ind. Carta 4. 435—36. Nov. 1937.) GRIMME.

**Walter Brell**, *Nach welchen Methoden wird der ungebleichte und gebleichte Zellstoff im Betriebe laufend geprüft?* (Vgl. C. 1938. I. 3560.) Erläuternde Besprechung der einzelnen Unters.-Methoden, ihres Zweckes u. ihrer prakt. Bedeutung. (Svensk Pappers-tidn. 41. 108—15. 28/2. 1938.) FRIEDEMANN.

**Frank Howlett** und **A. R. Urquhart**, *Analyse von Gemischen von Baumwolle und Kunstseide aus regenerierter Cellulose*. Krit. Übersicht über bekannte Methoden. Die Methoden mit Ca-Thiocyanat geben an sich gute Resultate, erfordern aber Einhaltung genauer Temp. u. bringen gewisse Unbequemlichkeiten in der Handhabung. Vff. haben in Anlehnung an Arbeiten von DAVIDSON (C. 1934. II. 1613) drei Methoden entwickelt, bei denen die Kunstfaser in NaOH mit ZnO aufgelöst wird. Es werden benutzt: 1. (für Viscose) Im Liter 140 g NaOH (3,5-n.) u. 21 g ZnO. 2. (für Viscose) Im Liter 100 g NaOH (2,5-n.) u. 15 g ZnO. 3. (für Kupferseide) 220 g NaOH (5,5-n.) u. 66 g ZnO im Liter. Es werden etwa 0,27 g des Musters klein zerschnitten in eine kon. Flasche gebracht, auf 14° abgekühlt u. unter zweimaligem Umschütteln 1 Stde. in der geeigneten Lsg. belassen. Dann wird durch einen Glasfiltertiegel abfiltriert, mit NaOH, W., 0,2-n. HCl u. W. gewaschen, bei 110° getrocknet u. gewogen. Der Trockengeh. wird in einer besonderen Portion bestimmt. (J. Textile Inst. 29. Trans. 43—54. März 1938.) FRIEDEMANN.



**E. Da Schio**, *Analytische Bestimmungen an Lanital*. Es werden quantitative analyt. Methoden zur Trennung des Lanitals von anderen Textilfasern, tier. oder pflanzlichen Ursprungs, bes. von Wolle, mitgeteilt. Da das Ergebnis dieser Unterss. nicht als endgültig anzusehen ist, wird wahrscheinlich für die Zukunft eine Abänderung des hier vorgeschlagenen analyt. Verf. notwendig sein. (Boll. Ass. ital. Chim. tess. colorist. 12. 180—84.) BÄR.

**Ed. Löflund & Co. G. m. b. H.** und **Paul Fränkle**, Stuttgart, *Herstellung eines als Entschlichtemittel dienenden diastaserreichen Malzextraktes*, dad. gek., daß als Ausgangsstoff Malzkeie verwendet wird. Diese kann aus Gersten-, Weizen- oder Roggenmalzkeie für sich oder in Mischung miteinander bestehen. Das übliche Maischen erfolgt bei Temp., die keine Diastaseschädigungen verursachen. Schließlich wird auf Dickextrakt verkocht. (D. R. P. 658 349 Kl. 6 b vom 24/12. 1931, ausg. 1/4. 1938.) SCHINDLER.

**American Cyanamid & Chemical Corp.**, New York, übert. von: **William Harry Harding**, Baldwin, N. Y., V. St. A., *Harzleim*. Ein trockner Papierleim wird durch Vermischen u. Vermahlen von festem Harz, festem Alkali, bes. *Ätzalkali* u. einer wss. konz., jedoch gekühlten Alkalislg. erhalten. Bei der Zubereitung soll ein Temp.-Anstieg vermieden werden. (Can. P. 372 435 vom 17/6. 1936, Auszug veröff. 15/3. 1938. A. Prior. 25/6. 1935.) MÖLLERING.

**J. P. Bemberg Akt.-Ges.**, Wuppertal-Oberbarmen, *Herstellung von Kupferkunstseide mit vermindertem Glanz*. Die Herst. erfolgt unter Verwendung von Ammoniumsalze enthaltendem Fällwasser u. ist dad. gek., 1. daß im Spinntrichter nach dem Streckspinnverf. gearbeitet wird, 2. daß dem Fällwasser beim Spinnen eines Titers von 120 den bei einem Abzug von 30 m u. einer Durchlaufmenge von etwa 600 cem in der Min. ca. 2,5—8 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf den Liter zugesetzt werden, 3. daß beim Spinnen eines feineren Titers u./oder bei geringerer Abzugsgeschwindigkeit u./oder bei größerer W.-Durchlaufmenge der Geh. an NH<sub>4</sub>-Salz herabgesetzt wird oder umgekehrt. (D. R. P. 657 891 Kl. 29 b vom 22/6. 1934, ausg. 16/3. 1938. A. Prior. 22/11. 1933.) PROBST.

**Kodak Ltd.**, London, England, *Weitgehende Hydrolyse von Celluloseacetat*. Um Ester mit einem Acetylgeh. von 28—24, 24—19 oder 19—13% zu erhalten u. während der Hydrolyse Gelierung u. Zers. zu vermeiden, muß man den W.-Geh. des Hydrolysierbades — über das übliche Maß hinaus — auf 15—30% erhöhen. — 100 (Teile) *Celluloseacetat*, das bereits teilweise hydrolysiert ist u. einen Acetylgeh. von 33% hat, werden in 1000 Essigsäure (60%<sub>0</sub>ig), die 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, gelöst, die Lsg. 120 Stdn. auf 100 bis 120° F gehalten, das Prod. durch Eingießen in viel W. gefällt, gewaschen, getrocknet. Es enthält 21% Acetyl. — Die Eigg. der Prodd. sind folgende: 1. Acetylgeh. 24—28%; unlösl. in Aceton (I), W. u. Mischungen von Äthylenchlorid (II) u. Methanol (III), lösl. in Äthylenglykolmonomethyläther (IV); 2. Acetylgeh. 19—24%; unlösl. in I, W., IV u. Mischungen von II u. III, lösl. in Mischungen von IV u. W. (1:1); 3. Acetylgeh. 13—19%; lösl. in Wasser. (E. P. 479 239 vom 3/2. 1937, ausg. 3/3. 1938. A. Prior. 4/2. 1936.) DONLE.

**Rhodiaceta**, Frankreich, *Verwendung von Kupferoxydammoniak als selektives Lösungsmittel*. Fäden oder Gewebe, die neben Celluloseacetatkunstseide natürliche Seide oder Kunstseide aus regenerierter Cellulose enthalten, werden bei Temp. bei —10 u. —15° ca. 30—40 Min. in einem Kupferoxydammoniakbad behandelt. Während die natürliche Seide u. die Kunstseide aus Cellulose in Lsg. gehen, bleibt die Celluloseacetatkunstseide als ungelöst zurück. Oberflächlich verseifte Acetatkunstseide wird dadurch von der verseiften Oberfläche befreit. Man kann dadurch auf Garnen u. Geweben die verschiedensten Effekte erzielen. (F. P. 824 348 vom 20/10. 1936, ausg. 7/2. 1938.) PROBST.

**Max Rudolf Oswald**, Deutschland, *Herstellung von Reibungskörpern*, bes. für Kupplungen u. Bremsen, dad. gek., daß man anorgan. Füllstoffe, bes. Asbestfasern in loser oder verwebter Form, in Mischung mit schm. oder lösl. Kohlenhydraten (z. B. Dextrin, Zucker), gegebenenfalls unter Zusatz von Ölen u. Harzen, bei solchen Temp. (260—300°) verpreßt, daß die Kohlenhydrate verkohlen. (F. P. 825 161 vom 27/11. 1937, ausg. 24/2. 1938.) BRAUER.

**Max Rudolf Oswald**, Deutschland, *Herstellung von Reibungskörpern* unter Verwendung einer hitzebeständigen Fasermasse (I), eines Füll- u. eines Bindemittels (II), dad. gek., daß man als I Metallwolle von weichen Metallen oder deren Legierungen (Al, weicher Stahl, Messing) verwendet. Hierbei kann man als II ein durch Behandeln



einer Mischung von z. B. 1 (Teil) schm. Kohlenhydrat u. 2 eines ligninhaltigen Stoffes (Holz, Kohle) mit Phenolen bei 140—170° in Ggw. saurer Katalysatoren, gegebenenfalls unter Druck, erhaltenes Harz verwenden. (F. P. 825 162 vom 27/11. 1937, ausg. 24/2. 1938.) BRAUER.

Edmund Walter, Zellwollhaltige Gewebe in der Wäsche. Berlin: Adler-Verl. Dr. Carl Adler. 1938. (122 S.) 8° = Schriftenreihe d. Wäscherei-Plätterei-Zeitung. M. 3.50.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**Et. Audibert und Cheradame**, *Die Beseitigung von Brennstaubexplosionen mit Hilfe von Gesteinsstaub*. Grad der Gesteinsstaubzugabe auf Grund der Kohleiegg. u. ihrer Feinheit u. der Art des Gesteinsstaubes. Prakt. Anwendung der Gesteinsstaubbehandlung. Ergebnisse. (Rev. Ind. minéral. 1938. 105—22. 15. März.) SCHUSTER.

**Francesco Pambieri**, *Die Anlagen nach Wiesner-Tosi zur Verbrennung von Kohlenstaub*. Beschreibung der Anlage unter bes. Berücksichtigung der Verbrennung von Staub aus Arsa kohle. (Calore 11. 44—47. 28/2. 1938. Bologna.) CONSOLATI.

**Gerhard Lorenzen**, *Die Erzeugung von Schwefel und Ammoniumsulfat aus dem Gasschwefel. Alkacid- und Katalysverfahren*. Beschreibung der beiden Verfahren. (Z. Ver. dtsh. Ing. 82. 462—64. 16/4. 1938. Bochum.) SKALIKS.

**R. Meslier**, *Industrielle Anwendung der Acetylenflamme*. Flammenarten. Heiz-, Schweiß- u. Schneidbrenner. (Chaleur et Ind. 19. 159—62. Jan. 1938.) SCHUSTER.

**F. R. Russell und H. C. Hottel**, *Kompressibilität von flüssigem Naphthalin*. Es wurde die Kompressibilität von fl. Naphthalin bis zu 425° u. Drucken bis zu 400 at gemessen u. die Ergebnisse sind als Beziehung von D. zu Temp. bzw. Druck graph. u. tabellar. wiedergegeben. (Ind. Engng. Chem. 30. 343—45. März 1938. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology.) J. SCHMIDT.

**N. Kishi und M. Ando**, *Die Inhaltsstoffe von rohem Fushunschieferöl*. II—IV. (I. vgl. C. 1938. I. 4402.) Fushunschieferöl wurde in Paraffin, zwei Arten Öle u. drei Arten Harze zerlegt. Ihre Spalttemp. stiegen in der gleichen Reihenfolge. Die Harze des Rohöls verhindern die Krystallisation des Paraffins. Durch Druckhydrierung ließ sich aus den in Essigsäure lösl. Anteilen des Fushunrohöles ein viscoses Maschinenöl gewinnen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 212 B—13 B. Juni 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHMELING.

**F. W. Jessen und J. H. Lightfoot**, *Kompressibilität von Butan-Pentangemischen bei Drucken unter einer Atmosphäre*. Es wurde die Kompressibilität von n-Butan, n-Pentangemischen bei 30° u. 0—500 mm Hg bestimmt. Sie ist innerhalb der Vers.-Fehler (1%) rein additiv. Ferner wurde die Kompressibilität von Propan bei 0 u. 50° u. von Isobutan bei 0 u. 30° bestimmt. Der Temp.-Koeff. der Kompressibilität wurde experimentell merklich größer gefunden, als er sich aus der Gleichung von CAWOOD u. PATTERSON (C. 1933. II. 2653) errechnet. Für Gasgemische, wie sie in Erdgasen vorkommen, kann die Kompressibilität auf Grund der Additivitätsregel ermittelt werden. (Ind. Engng. Chem. 30. 312—14. März 1938. Houston, Tex., Muntle Oil & Refining Co.) J. SCHMIDT.

**G. M. Liljenstein**, *Senkung der Gasbenzinverluste durch vereinfachte Absorptionskontrolle*. Vorschläge für die Betriebskontrolle in Erdgas-Entbenzinierungsanlagen. (Oil Gas J. 36. Nr. 37. 180—83; Nat. Petrol. News 30. Refin. Technol. 91—94. März 1938.) SCHMELING.

**Frithjof Schmeling**, *Der Einfluß des Schwefels und seiner Verbindungen auf Mineralöle*. Besprochen wird der Einfl. des S auf physikal. Eigg. (D., E., Löslichkeit, Oberflächenspannung, Brechungsindex, Viscosität, DE., Dipolmoment u. Mol.-Refr.), auf chem. Eigg. (Alterung, Korrosion, Brennpunkt), sowie physiol. Eigg. (Carcinombldg.). — In einer Tabelle werden die in Deutschland, England, USA höchstzulässigen prozentualen S-Gehh. von Fliegerbenzin, Marinetreibölen, Gasöl, Heizöl, Motorenbenzin usw. miteinander verglichen, der zwischen 0,3 u. 1,5% schwankt. — Es muß darauf hingewiesen werden, daß die neuen synthet. Öle hinsichtlich Korrosivität, verbrennungstechn. u. physiol. Eigg. infolge ihrer S-Freiheit die günstigsten Mineralöle sind. (Oel Kohle Erdoel Teer 13. 273—79. 1937.) WALTHER.

**S. W. Adey**, *Anwendung automatischer Kontrolle im Raffinationsprozeß*. Beschreibung, Theorie u. wirtschaftliche Aussichten der wichtigsten Typen von Kontrollinstrumenten. (J. Instn. Petrol. Technologists 24. 125—39. März 1938.) VOLGER.



**P. W. Putschkow** und **A. F. Nikolajewa**, *Über die Berginisation bei niedriger Temperatur.* (Vgl. C. 1937. II. 1707.) Vff. berichten über die Ergebnisse der Berginisation von Ischimbajewteer (Masut) bei verschied. Temp. u. H<sub>2</sub>-Drucken mit 10% MoS<sub>2</sub> als Katalysator. Es wird gezeigt, daß bei 420–460° u. niedrigem H<sub>2</sub>-Druck hauptsächlich Spaltung unter Bldg. von ziemlich viel ungesätt. KW-stoffen erreicht wird. Die Paraffine werden dabei am leichtesten gespalten, am beständigsten sind die Aromaten. Die Zerfallsprodd. zeigen deswegen Paraffincharakter. Bei 360–400° u. erhöhtem Druck tritt die Spaltung zurück u. die Hydrierung wird verstärkt. Die Aromaten bes. von höherem Mol.-Gew. werden leicht hydriert u. gespalten; die Paraffine werden unter diesen Bedingungen weniger gespalten; die erhaltenen Spaltprodd. weisen deswegen mehr arom. Charakter auf; auch Schwefelverb. werden unter diesen Bedingungen bes. leicht unter H<sub>2</sub>S-Entw. zersetzt. (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. chim. [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR Sserija chimitschesskaja] 1937. 171 bis 184.)

v. FÜNER.

**Franz Spausta**, *Treibstoffe für Kraftfahrzeuge.* Herst., Eigg. u. Verwendung von Kraftstoffen jeglicher Art für Otto- u. Dieselmotore. (Österr. Chemiker-Ztg. 41. 65 bis 75. 20/2. 1938. Wien, Vers.-Anstalt f. Kraftfahrzeuge.)

MARDER.

**L. C. Lichty** und **C. W. Phelps**, *Benzin-Alkoholgemische für Verbrennungsmotore.* Es wird die Wrkg. von A.-Zusätzen zum Bzn. auf die einzelnen Konstanten im Motorbetrieb eingehend untersucht u. zwar für Ein- u. Mehrzylinder motore. Ermittelt wurden Octanzahl, Mischungstemp., volumetr. Wrkg.-Grad, Leistung, Brennstoffbedarf, Auspufftemperaturen. Die techn. Vorteile, die durch 10 bzw. 20% A.-Zusatz erzielt werden, werden jedoch durch den höheren A.-Preis ausgeglichen, so daß eine erhöhte Wirtschaftlichkeit des Motorbetriebes nicht erzielt wird. (Ind. Engng. Chem. 30. 222–30. Febr. 1938. New Haven, Conn., Yale Univ.)

J. SCHMIDT.

**Domenico Meneghini**, *Untersuchungen über Dimethylacetal als Ersatzkraftstoff.* Es wurden auf dem Prüfstand Reihenverss. mit Bzn., das bis zu 50% Acetal enthält, gemacht. Es wurden, in Anbetracht der hervorragenden Lösungsvermittelnden Eigg. des Acetals Verss. mit Bzn.: Alkohol: Acetalmischungen im Verhältnis 75:20:5, auch auf solche Gemische ausgedehnt. Die Zugabe von Acetal ermöglicht eine größere Wirtschaftlichkeit u. eine vollständigere Verbrennung im Motor. (Vgl. C. 1937. II. 3415.) (Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2] 8. II. 591–99. Dez. 1937. Padua, Univ.)

CONSOLATI.

**Ryonosuke Kobayasi** und **Schunji Kajimoto**, *Untersuchungen über Klopfestigke.* IV. *Die Wirkung von Ethylfluid auf Spaltbenzine.* (III. vgl. C. 1938. I. 794.) Reine KW-stoffe wurden mit 0,10% Diäthylsulfid, Äthylmercaptan, Schwefelkohlenstoff bzw. Dimethylsulfat versetzt. Die Klopfestigkeit der KW-stoffe wurde dadurch nicht oder kaum geändert. Derart geschwefelte KW-stoffe sprechen aber auf Bleitetraäthyl viel schlechter an als die reinen KW-stoffe. Spaltbenzine haben schlechte „Bleiempfindlichkeit“, weil sie wenig bleiempfindliche arom. u. ungesätt. KW-stoffe u. ferner Schwefelverb. enthalten. Die ungesätt. Verb. der Spaltbenzine bilden zum Teil bei der Raffination mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Schwefelsäureester, die im Bzn. verbleiben u. die Bleiempfindlichkeit herabsetzen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 354 B–56 B. Okt. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]

HEIDER.

**Ryonosuke Kobayasi**, *Untersuchungen über Klopfwerte. V. Beziehungen zwischen Molekularstruktur und Klopfwert bei Paraffinkohlenwasserstoffen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Arbeit sucht nach quantitativen Beziehungen zwischen Struktur u. Klopfwert bei Kraftstoff-KW-stoffen. Aus der linearen Raumerfüllung  $D$ ,  $D'$  u.  $D''$  jedes KW-stoffmol. in Richtung der drei Raumachsen wird seine relative Instabilität in der Richtung der Achsen festgelegt als das Verhältnis  $\alpha : \beta : \gamma = D/D' : D'/D : D''/D$ . Das Prod. von  $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma$  wird als „Instabilitätsprod.“ definiert; für einige Isoparaffine ist eine Korrektur der Größen  $D$ ,  $D'$  u.  $D''$  notwendig. Die Messung der Klopfzahl erfolgt an einer 20%ig. Mischung der KW-stoffe mit einem Bezugskraftstoff. Die Auswertung ergibt bei 24 untersuchten KW-stoffen einen eindeutigen Anstieg der Octanzahlen mit steigenden Instabilitätsprodukten. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 153 B–56 B. April 1937.)

G. R. SCHULTZE.

**Ryonosuke Kobayasi**, *Untersuchung über Klopfwerte. VI. Beziehung zwischen Instabilitätsprodukt und Antiklopfcharakteristiken von Olefinkohlenwasserstoffen.* (V. vgl. vorst. Ref.) Dieselbe Beziehung zwischen Instabilitätsprod. u. Klopfwert wie bei paraffin. KW-stoffen (I. c.) besteht auch für Olefine. Vf. vermutet, daß die beiden C-Atome an der Äthylenbindung miteinander a) direkt oder b) in einem Abstand vom



Zwischenraum des verlorenen H-Atoms verbunden sind. Für beide Fälle wird aus dem Mol.-Bau der wirkliche Durchmesser folgender Olefinmoll. berechnet: Penten-(2), Penten-(1), Octen-(2), Buten-(1), 2-Methylbuten-(2), 2-Methylhexen-(5), 2,3-Dimethylpenten-(2), 2,2,3-Trimethylbuten-(3). Aus den wirklichen Durchmessern läßt sich das Instabilitätsprod. a bzw. b, je nach Bindung der Äthylen-C-Atome (s. oben) ableiten. Bei allen Olefinen mit Octanzahl < 130 wird ein Anwachsen der Instabilitätsprodd. a u. b von einer regelmäßigen Erhöhung des Klopfwertes begleitet. Die errechneten Instabilitätsprodd. b von  $\alpha$ -Olefinen sind in Übereinstimmung mit den entsprechenden Octanzahlen von NASH (vgl. GARNER, WILKINSON u. NASH, C. 1933. I. 3265). Die errechneten Instabilitätsprodd. a stimmen mit den entsprechenden Octanzahlen von BOYD (vgl. LOVELL, CAMPBELL u. BOYD, C. 1931. II. 1378) überein. Da das Instabilitätsprod. aus der Mol.-Struktur bestimmt wurde, besteht, bzgl. der Olefin-KW-stoffe, zwischen dieser u. der Antiklopfcharakteristik eine enge Beziehung. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 219 B—22 B. Juni 1937. Tokyo, Technical Univ. College, Fuel Research Labor. [Nach engl. Ausz. ref.] MORNEWEG.)

**Ryonosuke Kobayasi**, *Untersuchungen über Klopfwerte. VII—VIII. VII. Instabilitätsprodukt und Octanzahl von aliphatischen Kohlenwasserstoffen. VIII. Instabilitätsprodukt der Kettenkohlenwasserstoffe.* Vf. berechnet aus der Bindungsfestigkeit der Atome von über 300 aliphat. KW-stoffen untereinander das sogenannte Instabilitätsprod. der KW-stoffe, woraus er an Hand einer Kurve eine errechnete Octanzahl entnimmt, die er dann mit einer experimentell ermittelten Mischocctanzahl (für 20%<sub>0</sub>ig. Mischungen bei 100° Manteltemp.) vergleicht. Es wurde hinreichende Übereinstimmung gefunden. Bei Olefinen ist die JZ. nicht maßgebend für die Klopfestigkeit, vielmehr wächst sie genau wie bei den Paraffinen mit zunehmender Zentralisierung bzw. Verzweigung des Moleküls. Außerdem nimmt die Klopfneigung ab, wenn die Doppelbindung in die Mitte des Mol. rückt, dagegen steigt sie mit zunehmendem Mol.-Gewicht. Die Octanzahlen der aliphat. Alkohole liegen um ca. 33 höher als die der zugehörigen Paraffine. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 317 B—323 B. Sept. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.] SCHMELING.)

**E. G. Roberts**, *Grundlagen der Verbrennung von Heizöl.* Besprechung der einzelnen Stufen, die die Verbrennung als Kettenrk. bilden. (Power Plant Engng. 42. 111—14. Febr. 1938.) SCHUSTER.

**J. Poppleton**, *Schmieröle.* Allgemeinverständlicher Vortrag über die Zus., Eigg., Herst. u. Unters. von Schmierölen für Verbrennungskraftmaschinen. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 36. 1118—37. 1936.) HEIDER.

**Rafael Fussteig**, *Synthese von Schmieröl durch Polymerisation gasförmiger Kohlenwasserstoffe.* Besprechung bisheriger Veröffentlichungen über Schmierölsynthesen. Daraus wird der Schluß gezogen, daß Schmieröle ringförmige KW-stoffe mit aliphat. Seitenketten enthalten müssen. Vf. stellte Schmieröle her durch Chlorierung von FISCHER-TROPSCH-Synth.-Gasöl u. Kondensation desselben mit Aromaten durch AlCl<sub>3</sub>. Besprechung der Möglichkeiten zur Herst. von Synth.-Gas (CO + 2 H<sub>2</sub>) aus Methan mit überhitztem W.-Dampf gemäß CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O → CO + 3 H<sub>2</sub> u. Oxydation des überschüssigen H<sub>2</sub>. (Petrol. Engr. 9. Nr. 5. 120—27. Febr. 1938.) HEIDER.

**A. Rolet**, *Olivenöl als Schmiermittel für Motoren.* Bericht über erfolgreiche Verwendung von Olivenöl für die Schmierung von Verbrennungsmotoren. (Matières grasses—Pétrole Dérivés 30. 2—4. 15/1. 1938.) SCHMELING.

—, *Lassen sich Mineralöle durch pflanzliche Öle ersetzen?* Zusammenfassende Übersicht über die Vers., Mineralschmieröle u. -treibmittel durch pflanzliche Öle oder deren Deriv. zu ersetzen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 35. 27—35. Jan. 1938.) SCHMEL.

**R. G. Batson**, *Einige Probleme in Verbindung mit modernen Straßen und modernem Straßenbau.* Vf. bespricht einige weniger alltägliche Momente, die für den Straßenbau Bedeutung haben. (Chem. and Ind. [London] 56. 1065—68. 27/11. 1937. Liverpool, Univ.) CONSOLATI.

**D. M. Wilson**, *Sichere Straßenoberflächen.* Methoden zum Bau rauher Straßenbeläge werden beschrieben. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 18. 46—51. 1936.) CONSOLATI.

**Tommaso Gualano**, *Die einheimischen Produkte hinsichtlich der Rauheit von Stampsphalt.* Krit. Betrachtung u. Angabe von Arbeitsweisen. (Asfalti, Bitumi, Catrami 10. 94—100. März 1938.) CONSOLATI.

**W. Bierhalter**, *Füller — Bindemittel — Fehlergrenzen.* Die aus der Praxis sich ergebenden Unterschiede zwischen Analysenbefund u. tatsächlichem Verh. von Asphalt-



belägen werden einer krit. Betrachtung unterzogen. (Bitumen 8. 43—45. 58—60. 1938. Frankfurt a. M.) CONSOLATI.

**B. C. Tiney**, *Wichtige Einzelheiten bei der Stabilisierung mit Calciumchlorid.* (Publ. Works 69. Nr. 1. 22. Jan. 1938.) CONSOLATI.

**Pasquale Babuscio**, *Die modernen, automatisch arbeitenden Apparate zur Analyse von CO<sub>2</sub> und CO + H<sub>2</sub>.* Beschreibung der auf elektr., chem. Grundlage u. auf der der Gasdichte arbeitenden neuesten Apparaturen. (Calore 11. 14—23. 1938. Bagnoli di Napoli.) CONSOLATI.

**A. W. Trusty**, *Anilin in der Erdöluntersuchung.* Die Arbeitsweisen zur Best. des Aromatengeh. bzw. des Naphthen- u. Paraffin-KW-stoffgeh. von Bznn. werden besprochen. Die Anilinpunkte zahlreicher KW-stoffe werden angegeben. Der Wert des Anilinpunktes für die angenäherte Ermittlung der Klopffestigkeit von Bznn. u. der Zündwilligkeit von Dieselmotoren sowie für die Best. der in Spaltanlagen erzielten Spaltwrkg. wird erläutert. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 17. 101—03. März 1938. Shreveport, Louis.) MARDER.

**Takewo Kurosawa**, *Bedingungen für die Bestimmung des Verdampfungsverlustes und Beziehungen zwischen diesem Test und dem Flammpunkt von Erdölen.* I., II. Günstigste Erhitzungsdauer beim Verdampfungstest und Verdampfungsverlust-Temperaturabhängigkeit. Als günstigste Dauer für die Erhitzung wurde die Zeit von 3 Stdn. gefunden. Bei Auftragung des Verdampfungsverlustes gegen die Temp. auf einem halblogarithm. Blatt wurde eine fast gerade Linie erhalten, so daß man den 3-Stdn.-Verdampfungsverlust leicht aus jedem anderen extrapolieren kann. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 372 B. 405 B. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHMELING.

**Takewo Kurosawa**, *Bedingungen für die Bestimmung des Verdampfungsverlustes und Beziehungen zwischen diesem Test und dem Flammpunkt von Erdölen.* III. Verdampfungsverlust-Flammpunktbeziehung. (II. vgl. vorst. Ref.) Tabellar. Zusammenstellung der mit dem Flammpunkt in Beziehung gesetzten Verdampfungsverluste von 100er, 150er u. 200er Ölen, die empir. u. nach der Gleichung  $y z^n = k$ , in der  $y$  den Verlust u.  $z$  den Flammpunkt bedeutet, ermittelt, bzw. 10-gradweise in 3 Stdn. experimentell bestimmt wurden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 15 B. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) WALTHER.

**S. S. Kurtz jr.** und **C. E. Headington**, *Analyse von Leichtpetroleumfraktionen.* Es wird eine Meth. angegeben für die Best. von konjugierten Diolefinen, cycl. Monoolefinen, acycl. Monoolefinen, Paraffinen, Naphthenen oder gesätt. cycl. Verbb. u. Aromaten in Leichtpetroleumfraktionen, die von 40—200° sieden. Die Meth. schließt ein die Behandlung des Materials mit Maleinsäureanhydrid u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Dest. in 30° umfassende Fraktionen u. Messung der D. u. des Refraktionsindex der Fraktionen. Die Berechnung der Ergebnisse stützt sich auf graph. Methoden u. wird durch die Anwendung einer neuen Konstante, des „Refractivity Intercept“ (KURTZ u. WARD, C. 1938. I. 4604) verbessert. Beispiele u. Tabellen im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 21—25. 15/1. 1937.) MORNEWEG.

**Carlos F. Lang**, *Betrachtungen über den praktischen Wert physikalischer und chemischer Bestimmungsmethoden bei Schmiermitteln.* Die im Labor. vorzunehmenden Prüfungsmethoden werden einer krit. Betrachtung unterzogen. (Rev. brasil. Chim. 4. 173—75. 1937. São Paulo.) CONSOLATI.

**Arnaldo Foschini**, *Nochmals der Gehalt an Bitumen in asphaltischen Materialien.* Die Aufmerksamkeit wird auf die Meth. der Extraktion im App. nach SOXLETH gelenkt. (Vgl. C. 1937. II. 3564.) (Asfalti, Bitumi, Catrami 10. 65—66. Febr. 1938. Rom.) CONSOLATI.

**W. Becker** und **W. Maaß**, *Die Vorbereitung des Bindemittelblättchens für die Brechpunktsbestimmung nach Fraass.* Beschreibung der App. von B. JOST, Duisburg. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 37. 623—24. 3/11. 1937.) CONSOLATI.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Helmut Hanisch** und **Oswald Pattenhausen**, Leuna), *Entschwefelung von Vergasungs- oder Feuerungsrückständen unter gleichzeitiger Gewinnung eines wertvollen H<sub>2</sub>S-haltigen Gases*, 1. dad. gek., daß die feinkörnigen oder staubförmigen Rückstände mit W. aufgeschlämmt u. mit gasförmiger CO<sub>2</sub> oder vorwiegend aus CO<sub>2</sub> bestehenden Gasgemischen bei nicht über 45° in Türmen fortlaufend im Gegenstrom behandelt werden, wobei für eine gute Durchmischung der Fl. mit dem Gas gesorgt wird. (D. R. P. 658 061 Kl. 12i vom 10/4. 1935, ausg. 21/3. 1938.) BRAUNS.



**Ruhrchemie Akt.-Ges.**, Oberhausen-Holten, *Gewinnung von Wasserstoff oder an Wasserstoff angereichertem Gas aus technischen Gasen, wie Koksofengas*, die neben H<sub>2</sub> noch ein oder mehrere schwer adsorbierbare Gase enthalten, durch Überleiten des Gasgemisches über Aktivkohle, gek. durch die Verwendung einer Kohle, die mit H<sub>2</sub> oder einem noch leichter adsorbierbaren Gas aufgeladen ist, wobei aber das zur Vorbehandlung benutzte Gas nicht durch diejenigen Bestandteile des Gases verunreinigt sein darf, von denen H<sub>2</sub> abgetrennt werden soll. (D. R. P. 657 067 Kl. 12i vom 7/2. 1935, ausg. 23/2. 1938.)

BRAUNS.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Entwässern von Mineralölen*. Man entwässert Mineralöle mittels hochgespannter elektr. Ströme, wobei das zu entwässernde Rohöl von oben nach unten durch röhrenförmige Elektroden in einen großen Behälter strömt. Die andere Elektrode ist als Spitzenelektrode in der Mitte der röhrenförmigen Elektroden, die mit dem Kessel leitend verbunden sind, angeordnet. Das W. sammelt sich an den Spitzenelektroden, fließt nach unten ab. Am Boden des Behälters wird ständig ein bestimmter W.-Stand aufrechterhalten, so daß durch das herabtropfende W. ein dauernder Stromschluß von der Mittelelektrode zur Gefäßwandung gegeben ist. (A. P. 2 108 258 vom 30/11. 1931, ausg. 15/2. 1938.)

J. SCHMIDT.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, übert. von: **John M. Cage**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Entwässern von Mineralölen*. Man entwässert Erdöl-W.-Emulsionen mittels hochgespannter elektr. Ströme, wobei der Ölbehälter als die eine Elektrode dient, während die andere als Spitzenelektrode in der Mitte des Behälters angeordnet ist mit auslaufender Spitze nach unten. Die Emulsion wird auf halber Höhe tangential eingeführt. Unter dem Einfl. des elektr. Feldes (100000—120000 V) wandern die W.-Teilchen zur Mittelelektrode, ballen sich hier zusammen u. laufen nach unten ab, um dann vom Boden abgezogen zu werden. (A. P. 2 108 259 vom 25/4. 1930, ausg. 15/2. 1938.)

J. SCHMIDT.

**Standard Oil Development Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., *Nitrieren von Petroleum-KW-stoffen* mit Nitriensäure nach bekannten Methoden. Als KW-stoffe verwendet man die bei der destruktiven Behandlung mit H<sub>2</sub> in Ggw. eines Katalysators erhaltenen Stoffe (930—1050° F, 20—200 at). Die Ausgangs-KW-stoffe erhält man durch Extrahieren mit selektiven Lösungsmitteln, wie SO<sub>2</sub>, Phenol, Furfurol. Die H<sub>2</sub>-ärmeren Teile werden mit H<sub>2</sub> behandelt u. anschließend nitriert. *Explosionsmittel, Zwischenprodd.* für die Farbstoffherstellung. Red. ergeben sie Amine, die als *Antioxygene für Bzn.*, *Schmieröle u. a. KW-stoffverbb.*, auch *Kautschuk* geeignet sind. Sie wirken auch als *Antidetonationmittel* beim Gasolin. (E. P. 477 014 vom 19/6. 1936, ausg. 13/1. 1938. A. Prior. 16/10. 1935.)

KÖNIG.

**Henry C. Pennrich**, Brüssel, Belgien, *Spaltverfahren*. Man vermischt auf etwa 270° vorgewärmtes Gasöl mit heißen Spaltprodd., so daß deren Temp. auf etwa 400° gesenkt wird, verdampft das Gemisch unter Entspannung, führt den Spaltteer ab u. fraktioniert die Dämpfe. Das hierbei anfallende Rücklauföl wird zunächst auf 350—425° unter Vermeidung einer Spaltung vorgewärmt u. dann unter Vermischung mit erhitzten Spaltgasen (Temp. 565°) u. schneller Temp.-Erhöhung auf etwa 460—470° gespalten u. mit dem vorgewärmten frischen Gasöl abgeschreckt. Die Erhitzung der Öle u. des Spaltgases erfolgt unter etwa 70 at. Man vermeidet hierdurch eine Koksbildung. Spaltdauer etwa 10 Minuten. (A. P. 2 111 223 vom 26/2. 1935, ausg. 15/3. 1938.) J. SCHMIDT.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Jean Delattre Seguy**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Rohöl wird in einer Erhitzerschleife unter Vermeidung einer Spaltung auf etwa 410° bei 3,5 at erhitzt u. dann in einem Trennturm in bis etwa 340° sd. Destillat u. Rückstandsöl zerlegt. Das Rückstandsöl wird unter Vermischung mit heißen Spaltprodd. in einer Spaltkammer bei etwa 2,2 at gespalten, aus dieser der Rückstand (37% des Rohöles) als Heizöl abgezogen u. die Dämpfe in Bzn. u. Rücklauföl fraktioniert, wobei dieser Fraktionierzone das Destillat nach vorheriger Kondensation der Druckdest. zugeführt wird. Das Rücklauföl wird in einer Erhitzerschleife bei etwa 520° u. 38 at gespalten u. zusammen mit dem Dest.-Rückstand weiter verarbeitet. Man erhält neben Heizöl 56% Bzn. (Octanzahl 75) u. 600 Kubikfuß Gas. (A. P. 2 107 509 vom 10/5. 1933, ausg. 8/2. 1938.)

J. SCHMIDT.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Lyman C. Huff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Frischöl wird entweder einem Verdampfer oder einer Fraktionierkolonne für Spaltprodd. zugeleitet. Aus der Fraktionierkolonne werden Bzn., Schwerbenzin (Kp. 165—250°), Mittelöl u. Rückstand abgezogen. Das Mittelöl wird in einer



Erhitzerschlange bei etwa 510° u. 28 at gespalten, dann von oben nach unten durch eine Spaltkammer geleitet, aus der unten Dämpfe u. fl. Anteile getrennt abgezogen werden. Die Dämpfe werden unter Entspannung einem Verdampfer zugeleitet, aus dem die nichtkondensierten Dämpfe der Fraktionierkolonne zugeleitet werden. Die fl. Anteile aus der Spaltkammer u. dem Verdampfer werden einer Verkokungskammer zugeleitet, in die man außerdem das Rücklauföl aus der Kolonne nach Spaltung in einer Erhitzerschlange bei etwa 14 at u. 480° oben einführt. Die Verkokungszone wird bei etwa 3,5 at betrieben. Das Schwerbenzin wird bei etwa 550° u. 56 at behandelt u. dann entweder unten in die Verkokungszone oder in den Verdampfer eingeleitet. Man erhält etwa 60% Bzn. (Octanzahl 70) u. 100 lbs Koks je Barrel Frischöl. (A. P. 2 107 793 vom 19/1. 1935, ausg. 8/2. 1938.)

J. SCHMIDT.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Charles H. Angell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Man gibt zu spaltendes Frischöl entweder in einen Verdampfer für Spaltprodd. oder in die dahintergeschaltete Fraktionierkolonne für die Dämpfe aus dem Verdampfer auf. In der Fraktionierkolonne werden Bzn., Mittelöl u. Rücklauföl gewonnen. Dieses wird in einer Erhitzerschlange bei etwa 490° u. 28 at milde gespalten u. dann dem erwähnten Verdampfer zugeleitet. Der Rückstand aus dem Verdampfer wird in einer 2. Erhitzerschlange auf 535° unter 7 at erhitzt u. bei diesem Druck verkokt. Das Mittelöl wird in einer 3. Erhitzerschlange bei 525° u. 62 at strenge gespalten, unter Entspannung verdampft u. die Dämpfe werden fraktioniert, wobei das Rücklauföl aus den Dämpfen in die 1. Spaltzone u. der Rückstand aus dem Verdampfer in die 2. Erhitzerschlange zurückgeleitet werden. Die Dämpfe aus der Verkokungskammer werden entweder dem 1., oder dem 2. Verdampfer zugeführt. Man erhält etwa 66% Bzn. u. 55 lbs Koks je Barrel Frischöl. (A. P. 2 110 495 vom 11/12. 1935, ausg. 8/3. 1938.)

J. SCHMIDT.

**Gasoline Products Co., Inc.**, Newark, N. J., übert. von: **Harold V. Atwell**, White Plains, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Man spaltet Gasöl in einer Erhitzerschlange in der Gasphase bei etwa 480—535° u. 14 at u. leitet die Spaltprodd. in eine Spaltkammer. In diese führt man weiter ein getopptes Rohöl oder einen Röhrlückstand, gegebenenfalls nach gelinder Spaltung, ein, ferner ein Zwischenkondensat (Gasöl), das aus den Dämpfen der Prodd. dieser Spaltkammer gewonnen wurde u. in einer Erhitzerschlange bei 535—565° u. 35—70 at gespalten wurde. Die Prodd. aus der Spaltkammer werden unter Entspannung in Dämpfe u. fl. Anteile zerlegt. Die fl. Anteile u. ein aus den Dämpfen gewonnenes Rücklauföl werden in einem 2. Spaltsyst. in analoger Weise gespalten, indem das Rücklauföl wie das Gasöl u. der fl. Rückstand aus dem Verdampfer wie das getoppte Rohöl der 1. Spaltzone behandelt werden. Auch hier wird der Spaltkammer ein hochoerhitztes Zwischenkondensat aus den dampfförmigen Prodd. der Spaltkammer als Wärmeträger zugeführt. (A. P. 2 109 875 vom 31/12. 1935, ausg. 1/3. 1938.)

J. SCHMIDT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Abtrennung von tertiären Olefinen aus Gasgemischen*. Man behandelt das Gasgemisch (Crackgas oder Naturgas) bei Temp. von 50—120° mit gasförmiger HCl in Ggw. von Ba- oder Mg-Halogenid, z. B. Bromid. Die Olefine werden dabei in die entsprechenden tert. Alkylhalogenide übergeführt, die aus dem Rk.-Gemisch z. B. durch Waschen desselben mit hochsd. arom. KW-stoffen abgetrennt u. durch fraktionierte Dest. gewonnen werden können. (E. P. 473 501 vom 27/7. 1936, ausg. 11/11. 1937.)

BEIERSDORF.

**Shell Development Co.**, San Francisco, übert. von: **David Louis Yabroff** und **John Wilkinson Givens**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Entschwefeln von Kohlenwasserstoffölen*. Um aus KW-stoffölen Mercaptane, bes. unter 350° sd., zu entfernen, behandelt man die KW-stofföle mit konz. Alkalilauge (50—60% ig) bei 0—60°, vorzugsweise im Gegenstrom u. mit großem Überschuß an Alkali. Hierbei tritt eine Zerlegung in drei fl. Phasen ein, in gereinigte KW-stoffe, wss. Alkalilauge u. Alkalimercaptide. Auf diese Weise können z. B. aus einem Gemisch von Diisobutylen u. Amylmercaptan mit 50% ig. NaOH 97% des Amylmercaptans extrahiert werden. Durch Fernhalten von Luft wird eine Bldg. von Disulfiden bewußt vermieden. (A. P. 2 110 412 vom 17/8. 1936, ausg. 8/3. 1938.)

J. SCHMIDT.

**Sharples Speciality Co.**, V. St. A., *Herstellung von Weißölen*. Man behandelt Rohöle stufenweise mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei eine Temp.-Erhöhung über 60° zu vermeiden ist. Man mischt daher Öl u. Säure in einem intensiv wirkenden Mischer u. trennt unmittelbar anschließend in einer Zentrifuge den Säureschlamm ab, worauf das Öl in gleicher Weise mit frischer Säure behandelt wird. Bei dieser Arbeitsweise



lassen sich 30—40% der sonst benötigten Säure ersparen. (F. P. 825 179 vom 4/8. 1937, ausg. 24/2. 1938. A. Prior. 7/8. 1936.) J. SCHMIDT.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **John Mc Arthur Harris jr. und Norman F. Black**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Neutralisieren gesäuertes Mineralöle*. Man bläst gesäuerte Schmieröle mit NH<sub>3</sub> bei Temp. oberhalb der Sublimationstemp. des sich bildenden (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Neben einer vollständigen Entfernung der Säurereste erhält man reines (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (A. P. 2 106 976 vom 17/12. 1935, ausg. 1/2. 1938.) J. SCHMIDT.

**Shell Development Co.**, San Francisco, Cal., übert. von: **George Hugo von Fuchs**, Wood River, Ill., V. St. A., *Wiederbeleben von ausgebrauchter Bleicherde*. Man extrahiert gebrauchte Bleicherde mit flüchtigen, nicht saueren u. stabilen verdampfbaren Lösungsmitteln, bes. Gemischen von Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Äthern, KW-stoffen, Halogen-KW-stoffen u. NH<sub>3</sub> oder bas. organ. Verb., wie Aminen, Diaminen, Oxaminen, Hydrazinen, Pyridin, Chinolin, Erdölbasen, Pyrrol, Iminen, Piperidin, Pyrrolidin, Piperazin. Bes. geeignet sind Gemische von alkoh. NH<sub>3</sub> mit Bzl. mit etwa 60—80% Benzol. (A. P. 2 102 341 vom 15/4. 1936, ausg. 14/12. 1937.) J. SCHMIDT.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Holland, *Gewinnung von Aromaten und Olefinen aus Naphthene und paraffinische Kohlenwasserstoffe enthaltenden Ölen*. Diese, bes. Leichtöle u. Mittelöle, werden in der Dampfphase über Katalysatoren dehydriert, wobei der Gesamtdruck 0,7—7 at bei einem H<sub>2</sub>-Partialdruck von 30—80% betragen soll. Als Katalysatoren verwendet man Ag, Cu, Fe, Ni, Co, Al, deren Legierungen oder Oxyde oder Sulfide von Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Al, Pb, Bi, Sn, V oder bes. vorteilhaft Oxyde oder Sulfide der Metalle der 6. Gruppe des period. Syst., wie Cr, Mo, W, U, Se, Te, Po. Die dehydrierten Prodd. werden vom H<sub>2</sub> getrennt, wieder verdampft u. unter Entspannung bei etwa 450° in 1—60 Sek. ohne Katalysatoren gespalten. Die Spaltprodd. werden in Spaltgas, KW-stoffe mit 3—5 C-Atomen, höhersd. aliph. KW-stoffe u. arom. KW-stoffe fraktioniert. Die leichte Fraktion mit 3 bis 5 C-Atomen wird katalyt. zu Bzn. polymerisiert. Die aliph. KW-stoffe werden bei 300—600° über Katalysatoren weitgehend zu gasförmigen Olefinen gespalten, die der katalyt. Polymerisation zugeleitet werden. Aus der erwähnten Fraktionierzone kann man die aliph. u. arom. KW-stoffe auch gemeinsam abziehen u. durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln voneinander trennen. (F. P. 824 535 vom 19/7. 1937, ausg. 10/2. 1938. A. Prior. 20/7. 1936.) J. SCHMIDT.

**Marion H. Gwynn**, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Katalytische Hydrierung von rohen Benzolderivaten*. Um in Gemischen arom. KW-stoffe, die leicht verharzenden Anteile, wie Styren, Cumaron, Inden u. auch Naphthalin, unschädlich zu machen, hydriert man sie über Ni-Kontakten bei einer mittleren Hydriertemp. von 125—145° in mehreren Stufen entweder in der Dampfphase oder in der fl. Phase oder teils in der Dampfphase, teils in der fl. Phase. Z. B. leitet man die Dämpfe bei 115, 130, 140 u. 150° jeweils unter Zusatz von frischem H<sub>2</sub> über Ni bei einem Druck von 1½ at (vgl. auch A. P. 2073578; C. 1937. I. 4719). (A. P. 2 106 735 vom 17/9. 1932, ausg. 1/2. 1938.) J. SCHMIDT.

**Union Oil Co. of California**, übert. von: **Edward G. Ragatz**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Stabilisieren von Benzin*. Bei der Stabilisierung von Benzin in einer Kolonne müssen in dieser die Dest.-Bedingungen weitestgehend konstant gehalten werden. Hierzu wird durch besondere Regelorgane dafür gesorgt, daß die aus der Kolonne abgezogene Menge Bzn.-Dämpfe konstant bleibt, ferner wird der Rücklauf selbsttätig derart geregelt, daß ein vermehrter Zulauf von Rücklaufbenzin das Zuführungsventil drosselt. Die Kolonne wird ferner durch Umlauf der Bodenfraktion unter gleichzeitiger Erhitzung dieser Fraktion außerhalb der Kolonne beheizt, dabei wird die zurückgeführte Menge der Bodenfraktion selbsttätig in Abhängigkeit der Temp. der abgezogenen Bodenfraktion geregelt u. auch die Beheizung in Abhängigkeit der Temp. der der Kolonne wiederzuffließenden Fraktion konstant gehalten. (A. P. 2 109 201 vom 10/7. 1933, ausg. 22/2. 1938.) J. SCHMIDT.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Holland, *Flüssige gesättigte Kohlenwasserstoffe. Isobutan (I)* oder dieses enthaltende Gemenge u. Alkylene mit 3 oder 4 C-Atomen werden intensiv mit 90—100%/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei —10° bis +30° gemischt. — Man leitet z. B. bei 20° in 1 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96% ein Gemisch äquimol. Mengen I u. Propylen. Wenn 1100 g Gasgemisch eingeleitet sind, unterbricht man die Rk. (70 l Gas entweichen nicht umgesetzt). Über der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheiden sich 844 g einer Fl. ab, die aus



gesätt. KW-stoffen besteht, Bromzahl 0, 74% haben Kp. 60—160°, Octanzahl 83. (E. P. 479 827 vom 1/7. 1937, ausg. 10/3. 1938. Holl. Prior. 16/7. 1936.) ALTPETER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Vladimir Ipatieff** und **Vasili Komarewsky**, Chicago, Ill., V. St. A., *Alkohole* erhält man aus Olefinen oder Olefinmischungen (Spaltgase) u. *Phosphorsäure* enthaltend Metallsalze u./oder Oxyde bei höheren Temp. (> 120°) u. hohen Drucken (> 10 at). Bei diskontinuierlich arbeitendem Verf. verwendet man Lsgg. der Phosphorsäuren, bes. der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Dabei erhält man entsprechend dem W.-Geh. der Säure *Alkohole* u. *polymerisierte Olefine*. Bei kontinuierlich arbeitendem Verf. wird W. oder W.-Dampf laufend zugeführt. Propylen ergibt *Propylalkohol* u. polymere KW-stoffe, hauptsächlich Di- u. Trimere, die als *Antiklopfmittel* Verwendung finden. (A. P. 2 107 794 vom 1/9. 1933, ausg. 8/2. 1938.) KÖNIG.

**Brown, Boveri & Cie.**, Schweiz, *Verbrennen von Heizölen oder Masut*. Man setzt den Ölen oder der Flamme geringe Mengen von Salzen des Al oder Mg oder auch CaO, zum Neutralisieren der S-Verbb. der Öle zu. Man erhöht hierdurch den F. der Aschen der Öle, wodurch deren Festbacken an Feuerungswandungen wie auch eine Koksabscheidung verhindert wird. (F. P. 824 841 vom 27/7. 1937, ausg. 17/2. 1938. D. Prior. 27/7. 1936.) J. SCHMIDT.

**Gulf Oil Corp.**, Pittsburgh, übert. von: **Troy Lee Cantrell** und **James Otho Turner**, Lansdowne, Pa., V. St. A., *Schmiermittel*, bestehend aus einem Mineral-schmieröl, dem eine geringe Menge (0,02—1,0%) eines Alkyl- oder Arylthioäthers des  $\alpha$ -Anthrachinons, z. B. des Äthyl-, Butyl-, Propyl- oder Amylthioäthers, zugesetzt wird. Dieser Zusatz verhindert die Korrosion der Lagermetalle durch das Öl. (A. P. 2 109 463 vom 2/9. 1936, ausg. 1/3. 1938.) GRÄGER.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Peter J. Gaylor** und **Luther B. Turner**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Schmiermittel*. Zur Herst. werden tier., pflanzliche oder Fischöle oder auch synthet. Ester, wie sie z. B. aus ein- oder mehrwertigen Alkoholen u. bei der Oxydation von Wachsen erhaltenen Fettsäuren hergestellt werden, u. die über 205° sd., entweder in Ggw. von Katalysatoren, wie MoS<sub>3</sub>, erhitzt oder vorzugsweise stillen elektr. Entladungen mit hoher Voltzahl zweckmäßig im Vakuum ausgesetzt. Das erhaltene Prod. wird bes. durch Hydrieren oder auch Halogenieren, Schwefeln oder Kondensieren mit anderen organ. Verbb. in eine beständige Form übergeführt. (A. P. 2 107 316 vom 20/9. 1933, ausg. 8/2. 1938.) GRÄGER.

**Walter Villa Gilbert**, Croydon, England, *Schmiermittel*, dem eine oder mehrere Mn-Verbb. zugesetzt sind, die entweder Chromate oder Salze einer Fettsäure, wie Ölsäure, sind. Die Zusätze sollen möglichst die gleiche Farbe wie das Schmiermittel haben u. frei von Chloriden, Nitraten u. Sulfaten sein. Sie wirken korrosionshindernd. (E. P. 478 273 vom 17/7. 1936, ausg. 10/2. 1938.) GRÄGER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Melvin A. Dietrich**, Wilmington, Del., V. St. A., *Schmieröl*, dem eine geringe Menge eines öllösl., polymerisierten Acryl- oder  $\alpha$ -alkyl-, bes.  $\alpha$ -methylsubstituierten Acrylsäureesters eines Aminoalkoholes, der einwertig, am N aliph. substituiert ist, u. außer den aliph. Resten keine Substituenten enthält, oder eines öllösl. Salzes einer höheren Fettsäure, wie Stearin-, Palmitin- oder Ölsäure, oder Naphthensäure mit einem solchen Ester zugesetzt ist. An den Amino-N soll zweckmäßig wenigstens ein aliph. Rest mit mindestens 4 C-Atomen gebunden sein. Die zuzusetzende Verb. soll ein Mol.-Gew. von mindestens 800 haben. Verwendbar sind z. B. die Polymere von 2-Aminocyclohexyl-,  $\beta$ -N-Dibutylaminoäthyl-,  $\beta$ -Dimethylaminoäthyl-, 2-Diäthylamino-cyclohexyl-, Didodecylaminoäthyl-,  $\beta$ -Dicyclohexylaminoäthyl- oder  $\beta$ -Diäthylaminoäthylmethacrylat, 1-( $\beta$ -Methacrylyloxyäthyl)-piperidin, 4-( $\beta$ -Methacrylyloxyäthyl)-morpholin oder  $\gamma$ -Diäthylamino-N-propylacrylat. Der Zusatz verringert die Schlamm-bildung. (A. P. 2 104 796 vom 29/8. 1936, ausg. 11/1. 1938.) GRÄGER.

**Lubri-Zol Development Corp.**, Cleveland, O., übert. von: **Bert H. Lincoln** und **Alfred Henriksen**, Ponca City, Okla., V. St. A., *Schmieröl*, bestehend aus einem KW-stofföl, dem eine geringe Menge (0,1—5%) eines halogenierten, vorzugsweise chlorierten, natürlich vorkommenden, wachsartigen Esters, der etwa 5—50% Cl enthält, zugesetzt ist. Verwendbar sind z. B. die Chlorierungsprodd. von Spermöl, Walrat, Carnauba-, Candelilla-, Raphia-, Baumwollsamens-, Palm-, Bienen-, Bürzeldrüsen-, Japan- oder Myrtenswachs. Durch den Zusatz werden die Schmiereigg. verbessert. (A. P. 2 109 357 vom 22/1. 1934, ausg. 22/2. 1938.) GRÄGER.

**Lubri-Zol Development Corp.**, Cleveland, O., übert. von: **Bert H. Lincoln** und **Alfred Henriksen**, Ponca City, Okla., V. St. A., *Schmieröle*, denen geringe Mengen



(0,1—5%) eines halogenierten, bes. chlorierten Oxydationsprod. von aliphat. KW-stoffen, das durch O-Behandlung unter Anwendung von Druck u. Hitze u. nachfolgende Chlorierung erhalten worden ist, zugesetzt sind. Durch diesen Zusatz werden die Schmiereigg. der aus KW-stoffen bestehenden Schmieröle verbessert. (A. P. 2 106 554 vom 22/6. 1932, ausg. 25/1. 1938.) GRÄGER.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Per K. Frolich**, Roselle, N. J., V. St. A., *Schmieröl*, bestehend aus einem Mineralöl, z. B. mit einem Viscositätsindex unter 50, in dem als Verdickungsmittel etwa  $\frac{1}{2}$ —25% eines harzartigen, in Ggw. von BF<sub>3</sub> oder AlCl<sub>3</sub> bei niedrigen Temp. (unter 40°) hergestellten Kondensationsprod. von Olefin- u. Diolfen-KW-stoffen, wie sie in Naphthaspaltprodd., die z. B. unter 180° sd., vorkommen, gelöst sind. (A. P. 2 109 772 vom 21/10. 1933, ausg. 1/3. 1938.) GRÄGER.

**Standard Oil Development Co.**, V. St. A., *Schmieröl für Präzisionsapparate*, bestehend aus oder enthaltend einen fl., organ. Ester der Phosphorsäure, wie Trikresylphosphat der eine Viscosität von 100—200 Sek. Saybolt bei 38°, einen Stockpunkt unterhalb von —18° u. eine Ausbreitungsfähigkeit hat, die geringer als die des Delphin-kinnbackenöls ist. Dem Phosphorsäureester kann noch ein Ester eines mehrwertigen Alkohols mit einer mehrbas. Säure, wie Glykolphthalat, zwecks Verdickung, 0,5—20% Mineralsäure u./oder ein Mittel zur Erzielung von Salbenkonsistenz zugesetzt werden. (F. P. 822 789 vom 8/6. 1937, ausg. 7/1. 1938. A. Prior. 15/7. 1936.) GRÄGER.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Arnold J. Morway**, New York, N. Y., V. St. A., *Hochdruckschmiermittel*, bestehend aus einem viscosen Mineralschmieröl, z. B. mit einem Viscositätsindex über 70, mit einem Zusatz einer Zn-Seife (2—5%), einer Fettsäure, Naphthensäure, Sulfonsäure, Alkylschwefelsäure oder von Säuren, wie sie bei der Oxydation von Paraffinwachs gewonnen werden, gegebenenfalls einer gleichartigen Pb-Seife u. einer korrosiven S-Verb., z. B. ein Mercaptan, Polysulfid, sulfuriertes Olefin oder sulfuriertes pflanzliches, tier. oder Fischöl. (A. P. 2 109 779 vom 19/6. 1934, ausg. 1/3. 1938.) GRÄGER.

**Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Elmer Wade Adams** und **George M. McNulty**, Hammond, Ind., V. St. A., *Hochdruckschmiermittel*, bestehend aus einem Mineralschmieröl, dem  $\frac{1}{2}$ —70% einer organ. Verb. zugesetzt sind, die entweder ein organ. Sulfid mit der Formel R-S-R<sub>1</sub>, in der R u. R<sub>1</sub> Phenylreste oder solche Alkylreste bedeuten, die mehr als 5 C-Atome haben, oder ein organ. Disulfid mit der Formel R<sub>2</sub>-S-S-R<sub>3</sub> ist, in der R<sub>2</sub> u. R<sub>3</sub> Alkyl- oder Phenylreste darstellen, z. B. Amyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Äthylphenyl-, Methylphenyl-, Toly- oder Butylphenylsulfid, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Cyclohexyl-, Äthylpropyl-, Amyl-, Heptyl-, Toly- oder Phenyldisulfid. In gleicher Weise können auch die Ärylthiocyan-säureester oder -isothiocyanäureester, wie die Phenyl-, Toly- oder Naphthylester, u. die Xanthogensäureverb. mit den Formeln R-O-CS-S-R oder R-O-CS-S-S-CS-O-R, in denen R eine Alkylgruppe darstellt, verwendet werden. (A. P. 2 110 281 vom 31/3. 1934, ausg. 8/3. 1938.) GRÄGER.

**Standard Oil Co.**, übert. von: **Lawrence C. Brunstrum**, Chicago, Ill., und **Elmer Wade Adams**, Hammond, Ind., V. St. A., *Schmierfett*, das mit einer Ca-Seife hergestellt ist, beständig ist u. kein Öl absondert, bestehend aus einem Schmieröl, 54—96%, vorzugsweise 67—92%, 3—35%, vorzugsweise 5—25% Seife, 1—8%, vorzugsweise 3—6% Stabilisierungsmittel u. 0—3%, vorzugsweise 0—2% W., wobei als beständigmachende Mittel in dem Fett öllösl., einwertige, möglichst n. Alkohole, die über 93° sd., enthalten sind, z. B. n-Propanol, n-Butanol, n-Amyl- oder Cetylalkohol. (A. P. 2 108 643 vom 31/12. 1935, ausg. 15/2. 1938.) GRÄGER.

**Standard Oil Co.**, übert. von: **Lawrence C. Brunstrum**, Chicago, Ill., V. St. A., *Schmierfett*, das eine Ca-Seife enthält, bei Temp. über 150° beständig ist u. sich beim Abkühlen nicht entmischt, bestehend aus einem Mineralschmieröl, 3—35% Seife, weniger als 3% W. u. 2—8% eines teilweise mit einer Fettsäure veresterten, mehrwertigen Alkohols. Der Fettsäurerest dieses Esters soll 13—20 C-Atome aufweisen u. der Ester nicht mehr als 2 Fettsäurereste enthalten, z. B. Glykolmonostearat, Diglykolmono- oder -distearat, Mono- oder Distearinsäureglycerid. Außerdem können in dem Schmierfett noch feste Stoffe enthalten sein, wie Metallpulver, Flockengraphit, Glimmer oder Asbestfasern. (A. P. 2 108 644 vom 22/3. 1934, ausg. 15/2. 1938.) GRÄGER.

**Texas Co.**, New York übert. von: **Gus Kaufman**, Beacon N. Y. V. St. A., *Herstellung von Schmierfett*. Eine Na-Seife z. B. aus Harttalg (13,5%) die noch 1% W., bezogen auf das Endprod., enthalten kann, wird mit einem Schmieröl, z. B. Zylinder-



schmieröl (85,5%) gemischt. Dieses Gemisch wird zweckmäßig in geschmolzenem, fl. Zustande ein- oder mehrmals durch ein Getriebe, z. B. ein Hypoidgetriebe, gedrückt, um es weitgehend zu homogenisieren. Eine geeignete Vorr. ist eingehend beschrieben. (A. P. 2 108 016 vom 31/5. 1935, ausg. 8/2. 1938.) GRÄGER.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Gus Kaufman**, Beacon, N. Y., V. St. A., Herstellung von Schmierfett. Na-Seife aus Harttalg (14%), die noch bis zu 1,5% W. bezogen auf das Endprod. enthalten kann wird mit einem Mineralschmieröl (84,5%) gemischt. Dieses Gemisch wird erhitzt, bis es fl. ist, u. dann in dünner Schicht axial zwischen 2 gegensätzlich rotierende glatte Platten geführt, so daß es durch die Zentrifugalkraft nach außen geschleudert wird. Hierauf wird es dem Sammelbehälter zugeführt. Es kann ein oder mehrere Male in dieser Weise behandelt werden. Das Schmierfett wird durch diese Behandlung härter. Eine geeignete Vorr. ist an Hand einer Zeichnung eingehend beschrieben. (A. P. 2 108 672 vom 7/6. 1935, ausg. 15/2. 1938.) GRÄGER.

**Hooker Electrochemical Co.**, New York, übert. von: **William J. Marsh**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Leicht zerbröckelbare hochchlorierte Naphthaline (I) erhält man durch Zumischen von geringen Mengen (1%) salbenartiger u./oder verseifbarer Stoffe, wie Mineralöle, nicht viscosen Neutralöle, pflanzliche oder tier. Öle oder Fette, Fettsäuren, zu I. Diese Mischung eignet sich als Zusatzmittel für Schmieröle. (A. P. 2 112 109 vom 18/5. 1935, ausg. 22/3. 1938.) KÖNIG.

**Gulf Research & Development Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Eric B. Hjerpe**, Pittsburgh, und **William A. Gruse**, Wilkingsburg, Pa., V. St. A., Entparaffinieren und Extrahieren von Mineralölen. Man entparaffiniert Mineralöle zunächst mit einem Gemisch aus 65% Bzl. u. 35% Aceton bei etwa -20° u. zerlegt anschließend die Raffinatlg. unter Zusatz von fl. SO<sub>2</sub> in eine paraffin. u. eine naphthen. Fraktion, ohne wesentliche Temp.-Änderung. (A. P. 2 110 627 vom 2/11. 1934, ausg. 8/3. 1938.) J. SCHMIDT.

Isolieröle, Theoretische und praktische Fragen. Bearbeitet von **O. Alber**, **B. Anderson**, **A. Baader**, **F. Evers**, **W. Hoesch**, **Gg. Keinath**, **E. Kirch**, **A. Nikuradse**, **W. O. Schumann**, **H. Stäger**, Zusammengestellt und herausgegeben von der Rhenania-Ossag Mineralölwerke A.-G., Hamburg. Berlin: Verlagsbuchhandlung Julius Springer. 1938. (311 S.)

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

**L. Bonnet**, Verwendung von Sojamehl als Klebmittel. Sojamehl ist nicht wie Gelatine oder Casein zu 100% lösl.; man setzt es zu 30—50% zu Leim, Gelatine oder Casein zu. Vorteilhaft verwendet man das Sojamehl als Zusatz bei der Herst. von abwaschbaren Papieren. Die Unlöslichmachung des Proteins erfolgt durch Formalin oder Alaun. Aus Rückständen der Ölgewinnung stellt die **HENRY BOSCH WALL PAPER Co.**, Chikago, durch Behandeln mit 0,2% ig. NaOH u. dann 0,5% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein in alkal. Lsg. lösl.  $\alpha$ -Protein her, das dem aus unbehandeltem Mehl erhaltenen  $\gamma$ -Protein an Klebkraft stark überlegen ist. Gemische mit Casein haben die beste Klebkraft bei rund 20% Soja. Die Klebkraft von reinem Casein wird von Sojamischungen nie erreicht. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture, Impress., Blanchiment Apprêts 42. 157—58. April 1938.) FRIEDEMANN.

**Charles F. Mason**, Kitte zur Ausbesserung von Eisenteilen. Es werden Angaben über die Zus. verschied. Kitte gemacht. Man kann 4 Hauptgruppen unterscheiden u. zwar: 1. Metalloxyde, 2. Lacke (Leinsaatölbasis), 3. Natronwasserglas, 4. Metallschmelzen. (Chem. Industries 42. 177. Febr. 1938.) PLATZMANN.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **John Vernon Stuart Glass**, Warrington, Herstellung von Gelatine. Zur Abkürzung der Äscherdauer von leimgebenden Rohstoffen setzt man zur Ca(OH)<sub>2</sub>-Brühe 0,05—0,1% prim. oder sek. Amine. Z. B. werden Knochen mit einer Ca(OH)<sub>2</sub>-Brühe mit einem Geh. an 0,1% Dimethylanilin (I) 4 Wochen geäschert. Man erhält nach dem Verkochen eine bessere Gelatine als nach einer 50-tägigen Äscherung mit Ca(OH)<sub>2</sub> allein. An Stelle von I kann man Methyl-, Diäthylamin, Hydrazin, Methylanilin u. Piperidin verwenden. (E. P. 480 712 vom 27/8. 1936 u. 27/8. 1937, ausg. 24/3. 1938.) SEIZ.

**Ernest Saraga**, Bukarest, Rumänien, Herstellung eines auf Gelatinebogen haftenden Überzugs aus Celluloseestern, dad. gek., daß den Bogen vor der Trocknung eine wss.



Glycerinlg. u. darauf eine Celluloseesterlg. zugeführt wird, die ein Härtemittel, wie Formaldehyd, Tannin oder Chinin, enthält. — Man erhält ein wasserbeständiges, sehr biegsames Gelatinepräparat. (N. P. 59 083 vom 26/8. 1936, ausg. 7/3. 1938.)

DREWS.

**Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochem. Industrie G. m. b. H.**, Deutschland, *Klebstoff*, bestehend aus einer Lsg. von Polyvinylalkohol (I) u. seinen Deriv., bes. seiner Äther u. Ester, allein oder zusammen mit anderen Klebstoffen. Z. B. verwendet man eine Lsg. von 15 (Teilen) I in 85 W. zum Verkleben von Viscosefolien. Ferner kann man den Klebstoff zum Verkleben von Papier, Holz, zum Aufkleben von Papier auf Holz, Metall, Kunstharze u. Cellulosefolien verwenden. (F. P. 824 934 vom 30/7. 1937, ausg. 18/2. 1938. D. Prior. 28/10. 1936.)

SEIZ.

**Gesellschaft für Chem. Industrie in Basel**, Schweiz, *Klebstoff und Bindemittel*. Man verwendet Lsgg. von Kondensationsprodd. (I) aus  $\text{CH}_2\text{O}$  u. 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin mit einem Geh. an sauren Härtern, wie Persulfaten, Weichmachungsmitteln, Füll- u. Farbstoffen u. verleimt bei Temp. unter  $100^\circ$ . Z. B. verwendet man 150 bis 200 g einer Mischung aus 100 (Teilen) I, 100  $\text{BaSO}_4$ , 1 Oxalsäure u. 60 W. zum Verleimen von 1 qm Sperrholz. Die Verleimung selbst wird bei  $80^\circ$  u. 4 kg/qcm Druck in der Heißpresse ausgeführt. (F. P. 824 530 vom 19/7. 1937, ausg. 10/2. 1938. Schwz. Prior. 1/8. 1936.)

SEIZ.

**Henkel & Cie. G. m. b. H.**, Deutschland, *Klebstoff und Farbenbindemittel*, bestehend aus einer wss. Lsg., die mehr als 5% an in W. lösl. Deriv. der Cellulose, deren Mol.-Größe unter derjenigen der nativen Cellulose oder ihrer ohne abbauende Eingriffe erhaltenen Deriv. liegt, enthält. — 10 (Teile) einer in W. lösl. Methylcellulose werden in 200 W. gelöst u. mit einer konz. HCl zusammen mehrere Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Das Gemisch wird neutralisiert, durch Erhitzen auf  $100^\circ$  ausgeflockt u. getrocknet. Bei Wiederauflg. in W. wird in einer Konz. von 20% eine dünne, streichfähige Lsg. erhalten, die als Klebstoff u. Farbenbindemittel verwendbar ist. (F. P. 825 471 vom 10/8. 1937, ausg. 3/3. 1938. D. Prior. 5/9. 1936.)

SEIZ.

**A. Fuchs**, Brüssel, *Absatz*. Zum Aufkleben eines Cellulosefilmes auf einen Kautschukabsatz verwendet man eine Mischung aus 90 (Teilen) Aceton u. 10 eines Celluloseklebstoffes, die auf die Oberfläche der beiden Werkstoffe aufgetragen wird, worauf dieselben unter starkem Druck zusammengepreßt werden. (Belg. P. 420 073 vom 17/2. 1937, Auszug veröff. 3/9. 1937.)

SEIZ.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Arthur S. Weygandt**, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Wasserglaskitt*. Man erhitzt eine 0,1—1% ZnO enthaltende Na-Silicatlg. ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1,5 : 4$ ) unter Druck auf  $148$ — $185^\circ$  im Autoklaven. (A. P. 2 111 131 vom 29/2. 1936, ausg. 15/3. 1938.)

SEIZ.

**Fa. Paul Lechler**, Stuttgart, *Elastische Dichtungen und Unterlagen*. Metallvolfasern, deren mechan. Erzeugung durch spanabhebende Formgebung oder durch Preßluftbehandlung des geschmolzenen Metalles erfolgen kann, werden durch Pressen oder Walzen zu einem Filz verdichtet u. unter Verwendung eines geeigneten Binde- u. Füllmittels, wie Kunstharz, Kautschuk, Steinmehl, unter Druck sowie gegebenenfalls W. zu Platten von gewünschter Stärke bzw. Körpern verformt. (Schwz. P. 193 705 vom 28/11. 1936, ausg. 17/1. 1938. D. Prior. 9/9. 1936.)

SEIZ.

**Curt Keller**, Zürich, *Labyrinthdichtung für sich drehende Maschinenteile an Dampf- und Gasturbinen*. Für die Dichtung werden feststehende Ringe verwendet, die aus einer Mischung aus Asbest oder Ton oder Tuffstein u. Graphit, Gips, Zement, Wasserglas, Teer oder Pech hergestellt worden sind. (Schwz. P. 191 922 vom 16/12. 1936, ausg. 17/1. 1938.)

SEIZ.

**Eric Sheldon Rowlandson**, Trouville, Frankreich, *Schlauchdichtungsmittel*, bestehend aus einer viscosen Paste aus 72—65 (%) W. u. 28—35 einer Mischung aus 2 Gummitraganth, 18 feinem Glimmerpulver, 5 Kork, 1 Kautschuk u. 2  $\text{CH}_2\text{O}$ . Die Paste wird unter Druck in das Ventil eingepreßt. (E. P. 480 862 vom 1/9. 1936, ausg. 31/3. 1938.)

SEIZ.

**Hermann Stadlinger**, Klebstoffe aus Stärkeerzeugnissen. Mit e. Nachtr. v. **Hans Hadert**. 2. erw. Aufl. Berlin: Elsner Verlagsges. 1938. (83 S.) kl. 8° = Elsners chemische Taschenbücher. Bd. 1. M. 3.—

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin W 35, Sigismundstr. 4. — Anzeigenleiter: Anton Burger, Berlin-Tempelhof. — DA. I. Vierteljahr 1938: 3268. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreislste Nr. 3. Druck von Metzger & Wittig in Leipzig C 1. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliustr. 3