

Chemisches Zentralblatt.

1929 Band I.

Nr. 25.

19. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Otto Behagel, *Aus unveröffentlichten Briefen Friedrich Wöhlers (1800—1882)*. Veröffentlichung von Briefen WÖHLERS an PHILIPP ZÖLLER, Professor für Agrikulturchemie in Wien. Diese Briefe befinden sich im Privatbesitz des Vfs. (Nachr. Gießener Hochschulges. 7. 7 Seiten Sep.) JUNG.

Otto Reinmuth, *Die Struktur der Materie. V. Primärelemente*. (IV. vgl. C. 1929. I. 2265.) Ausgehend von der Betrachtung des Lösens fester Körper werden Konz.-Zellen u. galvan. Elemente diskutiert. (Journ. chem. Education 6. 117—22. Jan.) LE.

Otto Reinmuth, *Die Struktur der Materie. VI. Beendigung der periodischen Klassifizierung der Elemente*. (V. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch II., C. 1929. I. 469.) Zusammenfassende Diskussion des Aufbaues der 4.—7. Periode. (Journ. chem. Education 6. 341—48. Febr.) LESZYNSKI.

Marcel Françon, *Bedeutung der Packungsanteile*. Zusammenfassende Abhandlung über die Bedeutung der Packungsanteile für die Kenntnis der Atomkerne. Die Best. des At.-Gew. von Cs (RICHARDS u. FRANÇON, C. 1928. II. 2445) ergibt, wenn mit ASTON angenommen wird, daß Cs keine Isotopen besitzt, einen Packungsanteil, der dreimal so groß ist als nach ASTONS Kurve zu erwarten ist. Auch Ti hat nach den neuesten Bestst. (BAXTER u. BUTLER, C. 1928. I. 2071) ein At.-Gew., das einem zu hohen Packungsanteil entspricht, doch ist hier die Existenz eines Isotopen wahrscheinlich. (Journ. physikal. Chem. 33. 296—300. Febr.) LESZYNSKI.

A. Młodziejowski, *Kurven des thermodynamischen Potentials von Legierungen bei Auftreten einer chemischen Verbindung*. (Vgl. C. 1926. I. 819.) ROOZEBOOMS Methode geometr. Darst. von Zustandsdiagrammen wird einer mathemat. Analyse unterzogen. Für das Auftreten eines singulären Punktes auf der Schmelzkurve binärer Legierungen ist die Existenz eines Umkehrpunktes auf der Kurve des thermodynam. Potentials eine hinreichende u. notwendige Bedingung, welche von der Ab- bzw. Anwesenheit fester Lsgg. unabhängig ist. Beachtenswert ist die aus mathemat. Analyse abgeleitete These des Vf.: Wenn ein Stoff C eine in der fl. Phase undissoziierte Verb. aus A u. B darstellt, so ist C als unabhängige Komponente aufzufassen. (Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.] 4. 247—81. 1928. Moskau, 2. Staatsuniv.) ANDR.

N. Ssemenow, *Die Kinetik der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff*. Ausgehend von einer Berechnung der Kettenlänge nach der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKISCHEN Formel diskutiert Vf. die Verss. von HINSHELWOOD (vgl. C. 1928. I. 2159). Unter der Annahme, daß die Ketten infolge sekundärer Aktivierung Verzweigungen erfahren, ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der Theorie u. den HINSHELWOODSCHEN Ergebnissen. Dagegen zeigen sich Widersprüche bei der Deutung vorläufiger Verss. von SAGULIN über die Temp.-Abhängigkeit des minimalen Explosionsdruckes des Gemisches $H_2 + O_2$. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 2. 169—80. Febr. Leningrad, Physikal.-chem. Abt. d. Physikal.-techn. Lab.) LESZYNSKI.

F. Zwicky, *Über die Fehler der Krystalle*. Die aus der Gittertheorie berechnete Zugfestigkeit von NaCl ist nur mit der Festigkeit nasser Krystalle in Übereinstimmung, während sie bei trockenen Krystallen größenordnungsmäßig kleiner ist. Der daraus zu folgernde mosaikartige Aufbau wird vom Vf. theoret. begründet. Er geht von der maximalen Querkontraktion aus, welche als eine Gleichgewichtskonfiguration einer Netzebene, also auch der entsprechenden Grenzfläche, angesehen wird; die Gitterkonstante nimmt demgemäß gegen die Oberfläche ab; die daraus sich ergebenden Verzerrungen u. Risse im Krystall sind regelmäßig verteilt. Die Größe eines Elementarkrystalls wird daraus abgeschätzt, daß die maximale Verschiebung eines Atoms in der Oberfläche von der Größenordnung der Gitterkonstanten ist; man erhält so 10^4 Atome. Chem. Krystallfehler stehen mit den mechan. in engem Zusammenhang, der an der Adsorption von O_2 in Ag geprüft werden kann. Unmittelbar unterhalb des F. ist die

adsorbierende Fläche durch die Oberfläche der Elementarkristalle gegeben, in der Schmelze durch die gesamte Oberfläche aller Atome. Aus dem gemessenen Sprung der Adsorption am F. erhält man die Größe der Elementarkristalle; sie ergibt sich zu ca. $1,5 \cdot 10^4$ in Übereinstimmung mit der oben angeführten Größenordnung. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 253—59. März. California Inst. of Technology, Morman Bridge Lab. of Physics.)

EISENSCHITZ.

Wolfgang Ostwald und A. von Buzágh, *Über chemische Zusammensetzung und Dispersitätsgrad bei kristallinen Teilchen*. Die röntgenoskop. erschlossene stereochem. Zus. der Elementarzellen von Kristallen ist meist verschieden von der stöchiometr. Zus. des Makrokristalls, doch muß erstere bei wachsender Teilchengröße kontinuierlich zu letzterer konvergieren. Vff. haben für eine Reihe von Gittertypen (Steinsalztypus, Flußspat, Cäsiumchlorid, Cuprit u. Rutil) diesen Übergang bei zunehmender Teilchenvergrößerung berechnet u. kurvenmäßig dargestellt. Die Konvergenz zwischen stereochem. u. stöchiometr. Zus. tritt ein bei Kristallen vom Steinsalztyp bei $1-2 \cdot 10^3$ Elementarzellen (als Hexaeder geordnet); beim Flußspat bei $4-5 \cdot 10^4$; bei den übrigen Typen bei $1 \cdot 10^5$ Elementarzellen. Die Kantenlänge dieser ersten Kriställchen von prakt. stöchiometr. Zus. variiert zwischen 10^{-6} u. 10^{-5} cm. Es sind dies die typ. kolloiden Dimensionen. Auch die nicht stöchiometr. zusammengesetzten Oberflächen- oder Adsorptionsschichten von Kristallen sind von gleicher Größenordnung anzunehmen. Die Zus. kolloider Teilchen in Solen u. hochdispersen Ndd. kann mit der Teilchengröße variieren. Ein kristallin. CaFe_2 -Sol sollte bei hohem Dispersitätsgrad Ca-reicher sein als bei niedrigerem, ein alternder CaFe_2 -Nd. sollte bei Rekrystallisation Ca-Ionen abgeben. Änderungen der $[\text{H}']$ u. $[\text{OH}']$ bei Entstehung u. Alterung von Solen u. Gelen sind zu erwarten. Die Schwierigkeiten der experimentellen Verifizierung derartiger Schlüsse werden diskutiert. Es wird auf die SMEKALSche Theorie der Realkristalle eingegangen. (Kolloid-Ztschr. 47. 314—23. April.) WRESCHNER.

P. Orlow, *Über die Änderung der Kristallform des Natriumnitrats in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösungen, aus welchen es auskristallisiert*. Bei der Kristallisation des NaNO_3 läßt sich seine Kristalltracht kaum beeinflussen; es tritt stets die Form $\{100\}$, seltener $\{111\}$ u. $\{111\}$ auf. Durch Zusatz von Säureamiden (Formamid) oder Ozysäuren (Milch-, α -Methylmilch-, Glykol-, Glycerinsäure) zu den wss. Lsgg. ist es gelungen, Kristalle von ganz anderem Habitus zu erhalten, u. zwar Formen wie $\{10\bar{1}\}$, $\{3\bar{1}1\}$ u. $\{201\}$. Der Einfluß der Zus. der Lsg. auf Wachstum u. Habitus der Kristalle wird besprochen. (Bull. Acad. Sciences Leningrad [russ.] [7] 1928. 529—48.)

ANDRUSSOW.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

James Jeans, *Die Physik des Universums*. (Rev. gén. Sciences pures appl. 40. 135—43. 171—75. 15/3. — C. 1929. I. 1781.)

BEHRLE.

Kedarswar Banerjee, *Die Röntgenstrahlbeugung in flüssigen Legierungen von Natrium und Kalium*. Bei kleinem Überschuß einer der Metalle über die Zus. Na_2K hinaus bleibt der Beugungsring des Na_2K fast unverändert. Ein schwacher innerer Ring tritt auf. Bei großem Überschuß eines der beiden Metalle erscheint der Ring des überschüssigen Metalls allein. Im Gebiet zwischen diesen beiden Extremen überlagern sich die Effekte von Na_2K u. dem überschüssigen Metall. — Aus der Größe des Beugungsringes von Na_2K wird geschlossen, daß die 3 Atome in den Ecken eines Dreiecks stehen. (Indian Journ. Physics 3. 399—408. 31/3. Chittagong Coll.) LORENZ.

Hikoichi Shiba und Tokunosuke Watanabe, *Die Röntgenbeugungsringe in wäßrigen Elektrolytlösungen*. Vff. untersuchen die Röntgeninterferenzen wss. Elektrolyt-lsgg. Von jeder Lsg. werden 3 oder 4 Konz. bis zur Sättigung untersucht. 1. Die Größe der Beugungsringe ändert sich in den Lsgg. gegenüber dem W.-Ring prakt. nicht: KCl , NaCl , NH_4Cl , NH_3 , KNO_3 , NaNO_3 . 2. Der Ring vergrößert sich mit wachsender Konz.: LiCl , NaOH , KOH , LiOH . 3. Der Ring vergrößert sich leicht bis zu einer gewissen Konz., um dann mit wachsender Konz. kleiner zu werden: BeCl_2 , CaCl_2 , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Be}(\text{NO}_3)_3$, H_2SO_4 , LiNO_3 . — Die Kontraktion des Ringes scheint mit der Bldg. von Aquokomplexen durch das Kation in engem Zusammenhang zu stehen. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 10. 187—92. 20/3. Tokyo.) LORENZ.

V. I. Vaidyanathan, *Der Temperatureinfluß auf die Röntgenflüssigkeitsringe*. Vf. untersucht den Temperatureinfluß auf die Beugungsringe von Camphen, Mesitylen, Essigsäure, Buttersäure u. Äthylalkohol. Außer Camphen haben alle Stoffe zwei Beugungsringe. Erhöhte Temp. (etwa $120-150^\circ$) bewirkt: Zunahme der Schwärzung

in der Nähe des Zentralflecks, Verkleinerung u. Diffuserwerden der Beugungsringe. Bei den Stoffen mit zwei Beugungsringen gehen beide Ringe ineinander über, der innere wird schneller diffus als der äußere. Bei den assoziierten Fl. treten die Effekte besonders gut hervor. — Die Theorie von RAMAN u. RAMANATHAN (C. 1923. III. 1299) hat diese Effekte für Stoffe mit einem Beugungsring vorausgesagt. Die zunehmende Schwärzung in der Nähe des Zentralflecks erklärt sich unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Röntgenstreuung bei kleinem Winkel mit dem Primärstrahl der opt. Streuung ähnlich ist. Diese wächst mit steigender Temp. Die Kontraktion des Durchmessers der Ringe ist leicht zu verstehen, da mit steigender Temp. die D. abnimmt, entsprechend die intermolekularen Abstände wachsen. Auch die Zunahme der allgemeinen Schwärzung ist aus der RAMANSchen Theorie erklärbar. — Bei Fl. mit zwei Ringen nimmt Vf. an, daß der innere (schwächere) Ring auf assoziierten Moll. beruht, daher bei steigender Temp. rasch diffuser wird. (Indian Journ. Physics 3. 391—98. 31/3. Calcutta.)

LORENZ.

P. Krishnamurti, *Über die Natur von Dextrin-, Gelatine- und Natriumoleatlösungen, gefolgert aus der Röntgenstrahlbeugung.* Vf. untersucht die Beugung der Röntgenstrahlen durch Dextrin, Gelatine u. Natriumoleat u. verschiedenen konzentrierten Lsgg. dieser Stoffe in W. Die Dextrinlsgg. geben Beugungsringe, die denen der Zuckerlsgg. — besonders dem der Glucose — sehr ähnlich sind, bis auf die Änderungen, die auf den größeren Moleküldimensionen des Dextrins beruhen. Als Mol.-Gew. des Dextrins wird 600 berechnet. Das Dextrin ist also molekular dispergiert. — Die Beugungsringe der Gelatinelsgg. sind denen des Dextrins ähnlich. Die Gelatine ist ebenfalls molekular dispergiert. Das Mol.-Gew. der kleinsten Teilchen ist 3000. — Die Beugungsringe der Natriumoleatlsgg. sehen ganz anders aus. Neben dem Haupt-ring ist ein zweiter Ring vorhanden, prakt. gleich dem der festen Substanz, aber diffuser. Dieser Ring läßt sich durch die Ggw. größerer Gruppen oder Micellen von Na-Oleat in der Lsg. erklären, die aus mehreren einfachen, parallel orientierten Molekeln bestehen. Die allgemeine Schwärzung innerhalb des W.-Ringes u. die in der Nähe des Zentralflecks zunehmende Schwärzung lassen sich durch die Ggw. von einfachen Na-Oleat-Moll., Na- oder OH-Ionen u. großer Gruppen von Ionenmicellen deuten. (Indian Journ. Physics 3. 307—29. 31/3. Calcutta.)

LORENZ.

P. Krishnamurti, *Röntgenbeugung in flüssigen Mischungen.* W s s. S y s t e m e: Untersucht werden Lsgg. von Phenol, Trimethylcarbinol, Piperidin (Gruppe I), von Glycerin, Buttersäure, Äthylalkohol (Gruppe II) u. von Pyridin u. Milchsäure. — Im allgemeinen ist die Aussage WYCKOFFS, daß in den Mischungen sich die Effekte der Komponenten überlagern, unzutreffend. In sehr verdünnten Lsgg. ist der W.-Ring u. innerhalb dieses nur eine allgemeine Schwärzung sichtbar. In konzentrierteren Lsgg. der Gruppe I bleiben die Ringe der beiden Komponenten getrennt, sind etwa von der gleichen Größe wie die der reinen Stoffe, doch diffuser. Bei konzentrierteren Lsgg. der Gruppe II ist nur ein Ring vorhanden, der Wasserring hat sich verkleinert, der der anderen Komponente ausgedehnt. Die Zugabe einer kleinen Menge W. zu der reinen Fl. bewirkt schon eine Erweiterung des Beugungsringes, bei weiterer Verd. wird der Ring immer größer, um bei sehr verdünnten Lsgg. mit dem W.-Ring zusammenzufallen. — Bei Pyridinlsg. ist der Pyridinring leicht vergrößert, der W.-Ring unverändert. Ebenso nimmt Buttersäure eine Zwischenstellung zwischen Gruppe I u. II ein. Bei den Buttersäurelsgg. ist der W.-Ring leicht verkleinert, der Buttersäure-ring leicht vergrößert, es resultiert ein breiter Ring. — Diese Unterschiede im Verh. werden erklärt mit den Differenzen der attraktiven Kräfte bei ähnlichen u. unähnlichen Moll. in der Mischung. — Die Stoffe der Gruppe I sind mit W. nur begrenzt mischbar oder lassen sich aussalzen, die der Gruppe II sind unbegrenzt mischbar. In den Lsgg. der Gruppe I werden Komplexe aus mehreren Moll. beider Komponenten angenommen. Die Lsgg. sind wahrscheinlich von derselben Natur wie OSTWALDS Emulsionskolloide, nur sind die Partikel nicht so groß. — N i c h t w s s. S y s t e m e: Methylsalicylat-o-Nitrobenzaldehyd-Mischungen u. Anilin-Cyclohexan-Mischungen geben etwa die gleichen Beugungsringe wie die reinen Fl. Bei Cyclohexan-Methylsalicylat-Mischungen ist der Cyclohexanring erweitert u. auf beiden Seiten diffuser. Dieses Verh. läßt sich aus der Ähnlichkeit bzw. Unähnlichkeit der Moll. leicht erklären. (Indian Journ. Physics 3. 331—55. 31/3. Calcutta.)

LORENZ.

V. I. Vaidyanathan, *Röntgenstrahlbeugung in Flüssigkeiten der Terpenreihe.* Vf. untersucht die Röntgenstrahlbeugung durch 21 Fl. der Terpenreihe. Die olefin. Terpene mit langer Kette: Geraniol, Linalol, Rhodinol, Citral u. Citronellal zeigen einen

annähernd gleich großen Beugungsring, entsprechend einem Mol.-Durchmesser von 4,95 Å. Die ersten drei Stoffe weisen noch einen schwachen inneren Ring auf. Das monocycl. *Terpineol* hat einen Durchmesser von 5,08 Å, der innere Ring ist ausgeprägter als bei den vorher genannten Stoffen. Bei den Monocyclen mit CO-Gruppe: *Menthon*, *Carvon* u. *Thujon* ist der Durchmesser 5,35 Å. Bei den Monocyclen C₁₀H₁₆: *Terpinen*, *d-Limonen*, *d,l-Limonen*, *d-α-Phellandren*, *Sylvestren* u. den Dicyclen *Camphen*, *d-Pinen*, *l-Pinen* wächst der Durchmesser von 5,44 Å auf 6,02 Å in der angegebenen Reihenfolge. Nur *Sylvestren* u. die *Pinene* haben noch einen inneren Ring. Bemerkenswert ist die große Schärfe des *Camphen*ringes, die durch die symm. Struktur des *Camphens* bedingt ist. Die Sesquiterpene: *Cadinen*, *Inen*, *Caryophyllen* u. *Cedren* zeigen einen starken Ring, entsprechend einem Durchmesser von 7 Å u. einem diffusen äußeren Ring. — In den einzelnen Gruppen ist also der Durchmesser der Moll. annähernd konstant; er wächst bei dem Übergang von den einfachen Stoffen zu den komplizierteren. (Indian Journ. Physics 3. 371—89. 31/3. Calcutta.) LORENZ.

C. V. Raman, *Eine klassische Ableitung des Compton-Effektes*. Mittels eines Atommodells, bei dem die Elektronen als Gas im Raum um den Kern angesehen werden, zeigt Vf., daß die klass. Wellenprinzipien direkt zu einer quantitativen Theorie des COMPTON-Effektes u. einer Erklärung der experimentellen Tatsachen führen. (Indian Journ. Physics 3. 357—69. 31/3.) LORENZ.

K. Majumdar und S. C. Deb, *Über das Spektrum des doppelt ionisierten Chlors*. (Vgl. C. 1929. I. 1305.) Klassifikation von etwa 30 Linien des Cl III in Fortsetzung der Klassifikation von BOWEN (C. 1928. I. 1617). (Indian Journ. Physics 3. 445—50. 31/3. Phys. Dept. Univ. Allahabad.) LORENZ.

Joseph Kaplan, *Spektrum des Nordlichts*. (Vgl. C. 1929. I. 846.) Zwei schwache Linien 5176 u. 5149 Å im Nordlichtspektrum werden als N₂-Banden B₆ → A₀ u. B₇ → A₀ gedeutet, u. ihre Entstehung auf folgenden Mechanismus zurückgeführt: Im Nordlicht tritt die zweite positive Gruppe des N₂ (C → B) auf. Die so entstandene N₂-Moll. im B-Zustand müssen durch Emission von roten Banden („erste positive Gruppe“), die der direkten Beobachtung unzugänglich sind, in den A-Zustand übergehen. Andererseits nimmt Vf. im Nordlicht eine Anreicherung von metastabilen N-Atomen im ²D-Zustand (2,37 V) an. Zusammenstöße zwischen metastabilen Moll. im A₀-Zustand u. metastabilen ²D-Atomen führen zur Resonanzanregung der Niveaus B₆ u. B₇. (Science 69. 296—97. 15/3. Los Angeles, Univ. of California, Dep. of phys.) RABINOWITSCH.

P. Pattabhiramiah und A. S. Rao, *Über die Spektren von As III und Sb III*. Vf. klassifizieren die meisten Linien des doppelt ionisierten As u. Sb u. stellen Vergleich mit Ga I u. Ge II bzw. In I u. Sn II an. (Indian Journ. Physics 3. 437 bis 444. 31/3.) LORENZ.

B. Rossi, *Der Ramaneffekt und die negative Einstrahlung*. Theoret. Überlegungen zeigen, daß nach der korpuskularen Lichttheorie der *Ramaneffekt* u. die negative Einstrahlung in einem gemeinsamen Schema zusammengefaßt werden können. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 319—24. 17/2.) WRESCHNER.

S. C. Sirkar, *Der Kerr-Effekt von Radiofrequenzfeldern in viscosen Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt ein sehr eigenartiges Phänomen, das sich beim Anlegen von Schwingungen kurzer Wellenlänge (10 m bis 250 m) an eine Kerrzelle bei *Octyl-*, *Nonyl-*, *Decyl-* u. *Undecylalkohol* zeigt. Im ersten Augenblick hellt sich das Gesichtsfeld des Analytators wie beim Kerreffekt etwas auf. Aber dies wird sofort verdeckt durch zwei Lichtflecke zu beiden Seiten, die sich verbreitern u. in der Mitte des Gesichtsfeldes berühren. Diese Lichtflecke sind zunächst rötlich, werden dann aber fast weiß, mit schwachem rötlichem Schimmer. Ihre Intensität ist an den Seiten größer als in der Mitte des Gesichtsfeldes. Drehen des Analytators ändert nichts, die Fl. ist durchsichtig. Nach Aufhören der Schwingungen verschwinden die Lichtflecke langsam. Im stat. Feld erscheint der Effekt nicht. Er ist schwach bei langen Wellen (250 m) u. wird mit kürzeren Wellen deutlicher. Mit kürzeren Wellen wird auch die elektr. Absorption durch die Alkohole größer, wie im Gebiet von 70 m—6,75 m Wellenlänge nachgewiesen wird, was auch daraus hervorgeht, daß die Kerrzelle sich bei den Verss. in kurzer Zeit erwärmt. — Für noch kürzere Wellenlängen wurde die DRUDEsche Anordnung zur Erzeugung kurzer Wellenlängen benutzt. Bei 114 cm wird in *Undecylalkohol* der Kerreffekt sehr klein. Dies zeigt die Existenz einer Relaxationszeit des Kerreffektes von 10⁻⁸—10⁻⁹ sec. an. Bei Wellenlängen von etwa 4 m ist der Kerreffekt wieder größer, gleichzeitig tritt aber auch wieder das oben beschriebene Phänomen, wenn auch schwach,

auf. Bei 114 cm ist mit dem Kerreffekt auch das Phänomen verschwunden. (Indian Journ. Physics 3. 409—24. 31/3. Calcutta, Palit Lab. of Phys. Univ.) LORENZ.

K. L. Wolf und H. Volkmann, *Über einen der Molrefraktion entsprechenden Ausdruck für die natürliche Drehung*. Vff. leiten aus der von GANS (C. 1926. II. 2664) korrigierten BORNSchen Theorie der Drehung der Polarisationsebene in opt. akt. Substanzen unter der vereinfachten Annahme nur einer Eigenfrequenz folgenden Ausdruck ab: $[\alpha]/(n^2 + 2) = K \cdot [\alpha]$ spezif. Drehung, bezogen auf die Schichtdicke von 10 cm, n Brechungsindex. K sollte in gleichem Maße von Lösungsm., Konz. u. Temp. unabhängig sein wie die Refraktion. Auftretende Abweichungen von der Konstanz der Molekularrotation einer gel. Substanz von der Konz. sollten ebenso wie bei der Molrefraktion Aufschluß über die beim Lösen auftretenden Kräfte geben.

Vff. prüfen die Konstanz an Ergebnissen von WETERFORS (Ztschr. Physik 8 [1922]. 229) für Bromcampher in Aceton. K ist tatsächlich nahezu konstant (während die Konstante der ursprünglichen BORNSchen Fassung $K' = [\alpha]/(n^2 + 2)^2$ größere Abweichungen zeigt). Um weitere experimentelle Grundlagen für die GANS-BORNSche Theorie zu erhalten, messen Vff. Drehung, Brechungsindex u. D. von Lsgg. von Limonen in Aceton, Cyclohexan, Xylol, Toluol, Bzl. u. Monobromnaphthalin. Die Drehung wurde für die gelbe, grüne u. blaue (4336 Å) Hg-Linie (Hg-Lampe u. Filtergläser) gemessen. Der Brechungsindex wird mit dem Refraktometer von PULFRICH oder bei den leicht verdampfenden Lösungsm. mit dem Refraktometer von EJKMAN, die D. mit einem Dilatometer von 25 cm bestimmt. Temp. 25°. Mitgeteilt werden die Werte von K für Lsgg. von 10 g. Limonen in 100 ccm Lsg., u. für reines Limonen (gelbe Hg-Linie). Die Abweichungen der K der Lsgg. vom K des reinen Limonens stehen in keinem direkten Zusammenhang mit dem Brechungsexponenten. Doch scheint die Größe des Dipolmoments des Lösungsm. Einfluß auf die Größe der Abweichungen zu haben. Bei Aceton u. Monobromnaphthalin, bei denen die Momente am größten sind, sind auch die Abweichungen am größten. Um diesen Einfluß des Dipolmoments weiter zu verfolgen, wird nun statt Limonen, dessen Dipolmoment nach Messungen der Vff. sehr klein oder gleich Null ist, Menthon mit dem Moment $2,77 \pm 0,04 \cdot 10^{-18}$ u. einem Assoziationsgrad von 0,54 benutzt. Schon bei Lsgg. von Menthon im dipollosen u. schwer polarisierbaren Cyclohexan weichen die K -Werte für unverd. Limonen u. die 10%/g. Lsg. um 3% voneinander ab. Die entsprechenden Abweichungen bei Lsgg. in leicht polarisierbaren Stoffen mit kleinem oder ohne Moment sind noch viel größer (z. B. CCl_4 10%, Bzl. 37%). Diese Abweichungen gehen zusammen mit der Veränderung der Lage der Absorptionsfrequenzen (d. h. also der Eigenfrequenzen) des Menthons in Lsg. Die erste ultraviolette Absorptionsbande ist gegenüber einer 0,14-n. Hexanlsg. bei reinem Menthon um 17 Å, bei einer 0,14-n. CH_3OH -Lsg. um 50 Å verschoben. Infolgedessen kann K nicht konstant sein, denn bei der Ableitung der Gleichung war vorausgesetzt, daß die Eigenfrequenzen unveränderliche Molekülkonstanten sind. Für die starken Abweichungen in Bzl. usw. nehmen Vff., die Bldg. stabiler, aber nicht isolierbarer Molekülverb. an. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 3. 139—48. Mai. Königsberg, Chem. u. II. Phys. Inst. Univ.)

LORENZ.

Wolfgang Leithe, *Über die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes durch optisch aktive Basen*. II. Die Drehung des *d*-Phenyläthylamins und seines Chlorhydrates in Lösung, sowie Bemerkungen zur Drehung des aktiven Tetrahydrochinaldins. (I. vgl. C. 1928. II. 1653.) In Fortführung der früheren Unt. (I. c.) wird der Einfluß des Lösungszustandes auf die Drehung nun am *d*- α -Phenyläthylamin I studiert, das neben der bas. Gruppe noch das reaktionsfähige Phenyl enthält. I wurde aus der durch Red. von *Acetophenoxim* nach LADENBURG mit Na in absol. A. erhaltenen Racemverb. durch Spaltung mit *l*-Äpfelsäure nach LOVÉN (Journ. prakt. Chem. 72 [1905]. 310) u. Zerlegung des durch wiederholtes Umlösen aus W. gereinigten Malates, F. 187°, mit KOH erhalten (Kp. 185°, $d^{15} = 0,9561$, $[\alpha]_D^{15} = +40,67^\circ$). Chlorhydrat II, F. 171°. Die verwendeten Solventien waren frisch getrocknet u. dest. Bei Best. des Drehwertes (im Mikropolarisationsapp., bei sehr starker Verd. im gewöhnlichen Polarisationsapp. [4 dm-Rohr]) von I u. II bei verschiedenen Konz. zeigte sich eine schwache Steigerung der spezif. Rotation in den indifferentesten Lösungsm., eine schwache Verminderung in CCl_4 , Essigester u. ähnlichen Solventien, u. eine Verminderung um 10—15° bei Lösungsm. vom A.-W.-Typ. Auch II wies eine mäßige Rechtsdrehung auf. Im Gegensatz zu dem früher (I. c.) untersuchten *d*- α -Pipicolin scheint also die Ggw. von C_6H_5 erhebliche Änderungen in der Drehung u. deren Beeinflussbarkeit zu bedingen. Während die Beeinflussbarkeit des Drehungsanteils von C_6H_5 durch das Solvens nicht

feststellbar ist, dürften die bei substituierten Bzl.-Derivv. (mit Dipolmoment) auftretenden Assoziationen, die hierdurch bedingte Wirksamkeitsverminderung der NH₂-Gruppe u. die nunmehr geringere Wrkg. gewisser Solventien auf diese Gruppe eine drehungsändernde Funktion des Lösungsm. verursachen. Hinsichtlich des Konz.-Ganges der spezif. Drehung ergab sich eine Maximalwrkg. bei CH₃OH schon bei hohen Konz. u. das Ausbleiben eines Ganges bei wss. Lsgg. selbst sehr geringer Konz. (noch keine merkliche Bldg. von Onium-Ionen). Die Drehung von II ergab gute Übereinstimmung mit dem von MARCKWALD u. METH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 801) erhaltenen Daten. Die erstmalig ermittelten Werte in den Alkoholen u. in Chlf. zeigten, besonders in letzterem, eine Annäherung des Drehwertes von II an den der freien Base I. Die Beeinflussbarkeit der Ultraviolettabsorption von I durch das Lösungsmittel zeigte sich in guter Übereinstimmung mit den von LEY u. VOLBERT (C. 1926. II. 2389) beim *Benzylamin* erhaltenen Werten. Es ergab sich ferner, besonders für II, deutliche Parallelität des Drehwertes mit dem Lösungsvol. der akt. Substanz (D.-Bestst. mit dem OSTWALDschen Pyknometer). Der scheinbare Widerspruch dieser Ergebnisse mit den von POPE u. Mitarbeitern (Journ. chem. Soc., London 75 [1889]. 1116. 85 [1904]. 1330) am *l-Tetrahydrochinaldin* erhaltenen Resultaten, nach denen die Salzbdg. bei dieser Base die Drehung kaum ändert u. Einführung von C₆H₅CO starke Drehung in entgegengesetzter Richtung bewirkt, scheint durch die Annahme beseitigt werden zu können, daß bei dem im fl. Zustand linksdrehenden Tetrahydrochinaldin hinsichtlich der Konfiguration die Rechtsform vorliegt u. die Linksdrehung nur durch den sek. Einfluß des Schwestermol. bzw. des Lösungsm. hervorgerufen wird. (Tabellen.) (Monatsh. Chem. 51. 381—85. April. Wien, Univ.) HERZOG.

Rukmini Mohan Purakayastha, *Über Induktionsperiode und Nachwirkung in photochemischen Reaktionen*. Die Oxydation der Weinsäure durch Brom zeigt ebenso wie die Bromierung von Zimtsäure u. Stilben im Dunkeln u. im Licht eine deutliche Induktionsperiode; bei der Oxydation von Mandelsäure u. β -Phenylmilchsäure tritt sie nur im Licht, aber nicht im Dunkeln auf. KBr verkürzt die Induktionsperiode der Weinsäure u. Mandelsäureoxydation u. bringt sie in einigen Fällen ganz zum Verschwinden. Die Induktionsperiode vermindert sich mit steigender Temp. u. steigender Intensität u. Frequenz der Strahlung. Zur Erklärung der Nachwrkkg. schließt sich Vf. der Ansicht von WEIGERT (Ann. Physik [4] 24 [1907]. 243) an, daß intermediär auftretende Komplexe oder intramolekulare Umlagerungen der lichtabsorbierenden Substanzen als Reaktionskerne auftreten. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 721—32. 31/12. 1928. Dacca, Univ.) OSTERTAG.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Katharine B. Blodgett, *Exponentielle Zunahme der Ausbeute an positiven Ionen in Argon*. Durch eine mit Ar von einigen mm Druck gefüllte Röhre geht eine Entladung zwischen einem h. W-Netz als Kathode u. einer Mo-Anode vor sich. Sobald genügend positive Ionen zur Kathode gelangen, um die Raumladung der Elektronen zu neutralisieren, besteht die Entladung aus einem Elektronenstrom, der vermutlich gleich dem Sättigungsstrom im Vakuum ist, u. dem überlagerten Ionenstrom. An zahlreichen Messungsreihen wird gezeigt, daß der letztere mit wachsender Spannung unbegrenzt zunimmt. Der gesamte Strom ist bei einer Spannung von ca. 15 V, also in der Nähe der Ionisierungsspannung, gleich dem aus der Temp. berechneten Elektronenstrom. Die Neigung der Stromspannungskurven bei konstanter Temp. ist von der Temp. der Kathode unabhängig; scheinbare Ausnahmen erklären sich durch Aufheizung der Kathode infolge der Beschießung durch positive Ionen. Mit steigendem Druck wächst die Intensität des Ionenstromes rasch an; bei 50 mm z. B. kommen auf jedes Elektron von 90 V 12 Ionen mit der Ionisationsspannung von 15 V. Die Druckabhängigkeit der Ionenausbeute hängt mit der Verminderung der freien Weglänge zusammen. Der gesamte Spannungsabfall findet bekanntlich auf einem sehr kleinen Abstand von der Kathode statt. Positive Ionen, die innerhalb dieses Abstandes entstehen, erhalten selbst genügend Energie, um durch Stoß weitere Ionen zu erzeugen; die Ausbeute wächst etwa exponentiell mit der Zahl der wirksamen Zusammenstöße eines Ions. Dagegen werden im Gebiet schwachen Spannungsabfalles nur soviel Ionen erzeugt, als der Energie des Elektrons entspricht. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 230. März. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) EISENSCHITZ.

Leonard J. Neuman, *Der Mechanismus der Funkenentladung*. Funkenentladung ist bedingt durch das Auftreten von Elektronen an der Kathode, für deren Entstehung

es droierlei Möglichkeiten gibt: (A) Stoßionisation in der Gasphase; (B) Elektronenemission der Kathode infolge des Ionenaufpralles; (C) Elektronenemission der Kathode oder der Gasmoleküle, die nicht von der kinet. Energie der Ionen abhängig sind. Zwischen diesen Möglichkeiten soll durch folgende Vers.-Anordnung entschieden werden: Die Entladung geht zwischen 2 heizbaren Ni-Elektroden vor sich; in der Nähe der Kathode befindet sich eine W.-gekühlte Na-Elektrode, die gegen die Ni-Kathode eine schwache negative Spannung hat. Die Röhre ist mit Ar gefüllt. Die positiven Ionen haben durch Stöße ihre Energie verloren, lange bevor sie das Na erreichen; also müssen die Elektronen die von der Na-Elektrode oder ihrer Umgebung an die Ni-Kathode gelangen, durch einen Mechanismus (C) entstanden sein. Nun ist das Funkenpotential in Ar mit Ni-Elektroden um etwa 40 V höher als an Na-Elektroden. Die Entstehung kathod. Elektronen nach einem Mechanismus (A) oder (B) müßte bei der vorliegenden Anordnung bei dem Ni-Potential, nach einem Mechanismus (C) bei dem Na-Potential erfolgen. Die Verss. bei niederen Drucken ergeben zwar des Na-Potential; doch ist dasselbe durch Spuren von Na auf der Kathode verursacht; denn bei erhitzter Kathode erhält man zweifelsfrei das Ni-Potential. Bei Drucken oberhalb 10 mm wird das Funkenpotential an Na- u. Ni-Elektroden allmählich gleich. Offenbar spielt bei hohen Drucken der Ionenstoß in der Gasphase eine bedeutende Rolle, während bei niederen Drucken die Elektronen hauptsächlich aus der Kathode emittiert werden. Gegen eine derartige Deutung des Entladungsvorganges ist geltend gemacht worden, daß die sekundäre Emission von Metallen größenordnungsmäßig kleiner wäre; Vf. weist darauf hin, daß bei Funkenentladung gasbeladene Metallflächen wirksam sind, die bereits durch Ionen von 20 V zur Emission angeregt werden können. Dem Einwand, daß die Feldstärke zu klein wäre, um in den Ionen genügend kinet. Energie zu speichern, weicht Vf. dadurch aus, daß er starke Inhomogenität des Feldes annimmt. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 259—65. März. Univ. of California.) EISENSCHITZ.

Albert W. Hull und Irving Langmuir, *Steuerung einer Bogen-Entladung durch ein Gitter*. Während in einer Elektronenröhre der Anodenstrom mit wachsender Gitterspannung allmählich einsetzt, gleicht die Charakteristik einer Ionenröhre der eines Relais: unterhalb einer bestimmten Gitterspannung ist der Anodenstrom Null; oberhalb derselben ist er von der Gitterspannung unabhängig; denn die schweren positiven Ionen bilden eine enge Röhre um jeden Gitterdraht, u. schirmen ihn bereits auf kleine Bruchteile von mm völlig ab. Die Relaiswrkg. ist deswegen auch nicht umkehrbar: die einmal stattfindende Entladung geht auch bei Anlegen einer negativen Gitterspannung weiter. Durch Anwendung einer Anoden-Wechselspannung wird eine umkehrbare Steuerung erzielt; sie ist noch feiner einzustellen, wenn auch für das Gitter Wechselspannung verwendet wird; die Stärke des Anodenstroms ist dann durch die Phasendifferenz gegeben. Die Phase der Gitterspannung kann z. B. durch eine Photozelle geregelt werden.

Auch für Gleichstrom lassen sich Unterbrecherschaltungen angeben, mit denen eine Steuerung der Entladung durch das Gitter erfolgt. In allen Fällen müssen die Ionen genügend Zeit zur Entladung haben. Mittels solcher Anordnungen kann unter anderem Gleich- in Wechselstrom umgeformt werden. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 218—25. März. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) EITZ.

Edwin H. Hall, *Über die Elektronen, die aus Metallen „herausgezogen“ werden*. Die Verss. von MILLIKAN (vgl. C. 1928. I. 1615) u. anderen über die Elektronenemission von Metallen unter dem Einfluß eines elektr. Feldes werden vom Standpunkt einer Vorstellung des Vfs. über den Zustand der Elektronen im Metall diskutiert. Vf. unterscheidet „freie“ Elektronen, die höhere potentielle Energie haben, u. an der Wärmebewegung, aber nur wenig an der Elektrizitätsleitung teilnehmen, von den „assoziierten“ Elektronen, die im wesentlichen die elektr. Leitfähigkeit verursachen u. sich nicht an der Wärmebewegung beteiligen. Die Diskussion wird einmal unter der Voraussetzung einer bekannten wirksamen Oberfläche des Metalls (eines kleinen Bruchteils der Oberfläche), ein andermal unter Voraussetzung eines bestimmten Zusammenhanges zwischen Feldstärke u. Emissionsstrom, durchgeführt; zur Berechnung des Stromes wird sowohl eine theoret. Formel von OPPENHEIMER verwendet, als auch eine vom Vf. modifizierte. Zugrunde gelegt sind Messungen an mit Thorium überzogenem Wolfram bei Temp. zwischen 290 u. 1100° absol. In jedem Fall ergibt sich, daß die Zahl der „freien“ Elektronen sehr klein ist. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 241—51. März. Harvard Univ., JEFFERSON Physical Lab.) EITZ.

J. B. Seth, Chetan Anand und Mulk Raj Anand, *Über die in Kupferdraht durch unsymmetrische Erwärmung und longitudinale Spannung hervorgerufene Thermokraft*. Die in einem Kupferdraht durch unsymm. Erwärmung u. longitudinale Spannung erzeugte Thermokraft wächst mit wachsender Temp.-Differenz zwischen den Teilen des Drahtes; dieses Wachsen ist um so größer, je größer die Spannung ist. Die durch die longitudinale Spannung bei konstant gehaltener Temp.-Differenz erzeugte Thermokraft wächst mit wachsender Spannung zu einem Maximum, um weiter nach kurzem Abfall ein zweites Maximum zu erreichen, von dem rascher Abfall auf einen konstanten Wert erfolgt. Vf. sucht dies qualitativ zu erklären. (Indian Journ. Physics 3. 431—36. 31/3. Lahore, Phys. Lab. Governm. Coll.)

LORENZ.

N. Woskressenskaja, *Elektrische Leitfähigkeit binärer Flüssigkeitsgemische aus Aminen und Allylsenöl*. Es wurden Gemische von Allylsenöl mit 1. Dimethylanilin, 2. Diäthylanilin, 3. Pyridin ferner mit 4. Methylanilin u. 5. Äthylanilin untersucht; ihr Leitvermögen ist zunächst veränderlich u. wird erst nach mehreren Tagen prakt. konstant. Jedem System entspricht eine charakterist. Kurve. Die maximalen Werte von χ_{25} liegen zwischen $17,8—1340 \cdot 10^{-6}$, sind also 6—70-mal größer als bei reinem Allylsenöl. In den Systemen 4 u. 5 tritt chem. Wechselwrkg. zwischen den Komponenten auf; die Leitfähigkeitskurven haben hier 2 Maxima u. bei dem Mischungsverhältnis von etwa 1:1 ein Minimum. (Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.] 4. 160—82. 1928. Saratow, Univ.)

ANDRUSSOW.

L. C. Jackson, *Magnetische Eigenschaften in Beziehung zu chemischer Konstitution*. Im Anschluß an LOWRY u. GILBERT (C. 1929. I. 1905) teilt Vf. mit, daß die Unters. der magnet. Eigg. des Eisenpyrits, FeS_2 , ergab, daß nach Berücksichtigung der diamagnet. Eigg. der S-Atome für das Fe-Atom ein kleines positives magnet. Moment bleibt. Diese Eigg. sind in Übereinstimmung mit dem, was man für eine zweifache Koordinationsverb. von Fe (II) erwarten kann, sind aber durchaus verschieden von denen einfacher Ferrosalze. Das Fe^{++} -Ion in Eisenpyrit muß also in seiner Konst. dem Fe-Atom in Kaliumferrocyanid entsprechen. (Nature 123. 279. 23/2. Bristol, Univ.)

BEHRLE.

Valentin Kirejew, *Eine neue halbempirische Dampfdruckformel*. Die CLAUDIUS-CLAPEYRONsche Formel gibt mit einigen vereinfachenden Annahmen Dampfdruckformeln für Drucke < 1 Atm. Für höhere Drucke leitet Vf. ab:

$$L/R T = \tau/\pi (1 - \pi) d \pi/d \tau,$$

wo L die molekulare Verdampfungswärme, τ u. π die reduzierten Werte von T u. p sind. Die Formel wird noch vereinfacht, da $L/R T = a(1,10 - \tau)$ ist, wo a aus den Werten beim Kp. leicht abzuleiten ist, so daß nur $T_{\text{Kp.}}$, $T_{\text{Krit.}}$ u. $L_{\text{Kp.}}$ vorkommen (Gültigkeitsbereich Kp. bis $0,95 T_{\text{Krit.}}$): $\pi - \ln \pi = a(\tau - 1,10 \ln \tau) + c$, wo c aus den Werten beim Kp. abzuleiten ist. Vf. gibt Hilfstabellen zur prakt. Verwendung u. wendet die Formeln auf Bzl. u. A. an; die Übereinstimmung ist für $10—210^\circ$ genügend. Für eine Reihe anderer, meist organ. Stoffe, werden die Hilfskonstanten für die Formel tabelliert. Die Gleichung kann auch zur Berechnung des krit. Druckes dienen. (Ztschr. Elektrochem. 35. 217—20. Mai. Moskau, Woronzowo Pole Karpow Inst.)

W. A. ROTH.

Alfred Denizot, *Über das Verhältnis des Ausdehnungskoeffizienten zur spezifischen Wärme und zum Kompressibilitätskoeffizienten*. Mit Hilfe thermodynam. Überlegungen leitet Vf. ab, daß der Ausdruck Ausdehnungskoeffizient: (spezif. Wärme \times Kompressibilitätskoeffizient) nicht von der Temp., sondern nur vom Vol. abhängt. Vf. leitet ferner das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz sehr einfach ab. Obiges Gesetz $\alpha/c_p \cdot k = \gamma$ hat PLANCK aus der Quantentheorie für tiefe Temp. abgeleitet; Vf. zeigt, daß es auch bei gewöhnlicher Temp. gilt. Dabei wird nach einer vom Vf. abgeleiteten Formel $c_p = a \cdot \log \tau$ gesetzt. Für 34 Elemente werden die Daten tabelliert, für Cu u. Pt bei 2 Temp. γ steigt im ganzen mit der D. an, ist aber von der Temp. unabhängig. Ist bei zwei Elementen die D. gleich (Co u. Ni; Sn u. Cr), so ist γ auch gleich. Die Formel kann dazu dienen, Kompressibilitätskoeffizienten oder Ausdehnungskoeffizienten aus den anderen Daten abzuleiten. (Bull. Soc. Amis des Sciences Poznan. Serie B: Sciences math. et nat. 1927. 1—12. 1928. Posen.)

W. A. ROTH.

F. J. Harlow. *Die Ausdehnungskoeffizienten von Quecksilber und Quarzglas*. (Vgl. C. 1929. I. 728.) Vf. hat 1914 den Ausdehnungskoeffizienten von Hg mit Hilfe eines Gewichtsthermometers aus Quarzglas bestimmt. Da seitdem bessere Werte für die Ausdehnung von Quarzglas vorliegen, werden die alten Messungen korrigiert. α von Quarzglas $\times 10^6$: $0—100^\circ$ 47,6, $0—200^\circ$ 52,8, $0—300^\circ$ 56,7. Die Einzelwerte

schwanken um 20%; α von Hg $\times 10^8$: 0—30° 18178, 1—100° 18250, 0—200° 18409, 0—300° 18663. (Mittelwerte aus Messungen von CHAPPUIS nach zwei Methoden u. den korrigierten Werten des Vfs.) Interpolationsformeln u. Tabellen (z. B. für das Vol. von Hg von 0—309°) werden gegeben. (Philos. Magazine [7] 7. 674—85. April. London, Chelsea Polytechnic.)

W. A. ROTH.

N. Lipin, Darstellung verschiedener Schmelzkurven einer binären Verbindung durch eine allgemeine Gleichung. Es wird eine Gleichung gegeben, durch die für alle binären Systeme, in welchen die Rk. nach $pA + qB = A_x B_y$ verläuft, die Schmelzkurven dargestellt werden können. (Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.] 4. 48—58. 1928.)

ANDRUSSOW.

W. A. Roth und **Fr. Müller**, Die Zersetzungswärme der Stickstoffwasserstoffsäure. BERTHELOT fand für verd. Lsgg. von N₃H die Zers.-Wärme von +53,4 kcal., was den Vff. zu klein scheint; für die reine fl. Verb. liegt kein Wert vor, Vff. bestimmen einen angenäherten Wert auf einem Umweg. Kennt man die Verbrennungswärme einer fl. organ. Verb. von N₃H u. den „Wärmewert“ der mit N₃ verbundenen Gruppe, so kann man aus der Differenz die Verbrennungswärme u. damit die Zers.-Wärme von N₃H ableiten. Untersucht werden Phenylazid (Mol.-Verbrennungswärme bei konstantem Druck 817,4 kcal.) u. Azidoessigsäureäthylester (entsprechender Wert 582,0 kcal.). Als Hilfssubstanzen zur Ableitung der Wärmewerte der Gruppen C₆H₄ u. CH·COO·C₂H₅ werden Äthylpropionat u. der Äthylester der Phenyllessigsäure u. Phenylpropion-säure verbrannt (696,9, 1255,7 u. 1414,5 kcal.). Wärmewert von C₆H₄ 718,9 \pm 1,1 kcal., von CH·COO·C₂H₅ 477,2 \pm 1,5 kcal.; Zers.-Wärme von N₃H aus der Zahl für Phenylazid +64,3, für Azidoessigsäureäthylester +70,6, also wahrscheinlich mindestens 67 kcal., u. damit erheblich höher als BERTHELOTS Angabe.

Anhangsweise wird die Tatsache diskutiert, daß bei der Verbrennung von Azido-u. Diazoverbb. in der Bombe abnorm viel Salpetersäure auftritt. Wird primär N₂ aus der Azidoverb. abgespalten, so wird doppelt so viel Wärme frei, als nötig ist, so viel N₂-u. O₂-Mol. in die Atome zu spalten, als zur Bldg. des Plus an NO bzw. HNO₃, aq gebraucht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1188—94. 1/5. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

W. A. ROTH.

W. Schischokin, Allylphenylthioharnstoff als Lösungsmittel. Die Theorie der konz. Lsgg. von HILDEBRAND (C. 1919. III. 1035) u. MORTIMER (C. 1923. III. 1586) wird zur Berechnung der Schmelzwärme des Allylphenylthioharnstoffs angewandt u. diese mit experimentell festgestellter (6600 cal/g/Mol.) übereinstimmend gefunden. Der „innere Druck“ des Allylphenylthioharnstoffs (1,139) steht dem des Anilins (1,46) nahe. Bei den 16 untersuchten binären Gemischen des Allylphenylthioharnstoffs mit Anilin, o-Nitranilin, Diphenylamin, ferner mit Chlf., Paraldehyd, Trichloressigsäure, Essigsäureanhydrid, Bzl., Toluol, Naphthalin, p-Dibrombenzol, Essigsäure, Allylsenfö, Nitrobenzol, Äthanol u. Methanol verlaufen nur bei den ersten 3 Systemen die logarithm. Kristallisationskurven geradlinig, was auf Nichtvorhandensein einer chem. Wechselwrgk. zwischen den Komponenten hinweist. In den anderen Systemen ist dieses nicht der Fall (feste Lsg., Solvation). (Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.] 4. 195—224. 1928. Leningrad, Polytechn.)

ANDRUSSOW.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

M. Dunin und **F. Schemjakin**, Zur Frage über die Morphologie chemischer Reaktionen im kolloiden Medium. Tropfen einer gesätt. Lsg. von AgNO₃ wurden auf Gelatine gebracht, die Ferrocyankalium in verschiedenen Konz. enthielt, u. umgekehrt wurden Tropfen einer gesätt. Lsg. von Ferrocyankalium auf Gelatine gebracht, die AgNO₃ in verschiedenen Konz. enthielt. Die auf diese Weise entstandenen eigenartigen strahligen Strukturen werden eingehend beschrieben. Die morpholog. Besonderheiten der Rkk. hängen in starkem Maße von der gewählten Gelatine ab. (Kolloid-Ztschr. 47. 335—41. April. Moskau.)

WRESCHNER.

Ernst Wiegel, Buntfarbige Silbersole mittels Wasserstoffsuperoxyd. I. Herstellung gelber, roter, violetter und blauer Silbersole ohne Gelatinezusatz. (Vgl. C. 1928. I. 888.) Ein ganz wenig Dextrin enthaltendes, hochdisperses Silbersol nach CAREY LEA wird mit H₂O₂ versetzt. Durch Variation der Menge des H₂O₂ erhält man am Ende der katalyt. Zers. verschiedene Durchsichtsfarben, die in der Richtung von Gelb über Rot, Violett nach Blau durch zunehmende Größe der Ag-Teilchen bedingt sind. Neben den wunderbaren Durchsichtsfarben zeichnen sich die beschriebenen Sole durch stark hervortretende metall. Aufsichtsfarben aus, die zu den entsprechenden Durchsichts-

farben komplementär sind. Die Sole sind dichroit., Messungen des Dichroismus u. der Depolarisation sowie spektralphotometr. Aufnahmen sollen bald veröffentlicht werden. Die Bldg. der Sole geht so vor sich, daß sich ein Teil des Ag_D (Ag_D -Sol = Dextrinsilbersol) in Form eines Silbersuperoxyds löst, dann aber sofort wieder durch das überschüssige H_2O_2 unter gemeinsamer Abgabe von O zu metall. Ag reduziert wird. Diese Red.-Rk. selbst findet an der Grenzfläche der nicht aufgelösten Ag_D -Teilchen statt, wobei sich sofort das entstehende metall. Ag an diese Teilchen als Krystallisationszentrum anlagert u. so die Teilchenvergrößerung u. damit die wunderbaren Farben erzeugt. (Kolloid-Ztschr. 47. 323—25. April. Berlin-Dahlem, Kais.-Wilh.-Inst. f. Physikal. Chem.)
WRESCHNER.

A. Gerassimow, *Herstellung von kolloidalem in Wasser löslichem Wismut und Arsen*. Kolloidales Bi wurde hergestellt durch Auflösen von $BiOCl$ in k. HCl u. Zugabe der Lsg. zur k. sauren PAALSchen Fl. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2224); der sich bildende Nd. wird durch Zusatz von einigen Tropfen HCl in Lsg. gebracht. Die Red. zu Bi wurde bei ca. 80° mit H_3PO_2 durchgeführt. Der sich abscheidende Nd. wird durch Zentrifugieren gereinigt, von der darüberstehenden Fl. getrennt u. mit W. u. etwas NaOH gelöst. Wird die Lsg. verdampft oder verdunstet, so ist der verbleibende Rückstand ganz oder teilweise unl. in W.; setzt man vor dem Verdampfen alkal. Fl. von PAAL hinzu, so bleibt der Verdampfungsrückstand l. in W. u. wird während der Verdampfung nicht oxydiert. Der Rückstand stellt ein schwarzes Pulver dar, ll. in W., ein 17,9% Bi enthaltendes Präparat hält sich seit 2 Jahren unverändert. Die Lsg. ist schwarz im reflektierten Licht mit scharfem Tyndalleffekt, braun im durchgehenden Licht. Die Lsg. oxydiert sich leicht an der Luft unter Entfärbung u. Abscheidung eines weißen Nd.

Zur Herst. von *kolloidalem As* wird die gleiche Eiweißlg. nach PAAL verwendet wie bei Bi. 1 g As_2O_3 wird mit 8 com rauchender HCl einige Stdn. stehen gelassen u. das Gemisch wird in die h. saure PAALSche Fl. eingegossen u. mit einem kleinen Überschuß H_3PO_2 reduziert. Beim Verdampfen der Lsg. bleibt ein festes, in W. l. Präparat zurück. Es stellt ein braunes Pulver dar u. enthält 23—27% As. Verd. Lsgg. erinnern an kolloidales Au, konz. Lsgg. an kolloidales Ag. Wird an der Luft oxydiert; hält sich unverändert bei Luftabschluß, ist elektr. negativ. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 61. 269—74. Univ. Kasan.)
SCHÖNFELD.

A. v. Buzágh, *Über eine Methode zur Untersuchung von Koagulations- und Peptisationserscheinungen*. Es wird ein Verf. geschildert, um die bei der Koagulation oder Peptisation auftretenden Kraftwrkgg. (Abstoßungs- u. Anziehungskräfte) im mkr. Gebiet zu untersuchen. In einer kleinen Glaskammer läßt man eine verd. Glaspulversuspension vollständig sedimentieren, die Teilchen pro Einheit der Bodenoberfläche werden mkr. ausgezählt. Dann wird die Kammer vorsichtig umgedreht, die nicht heruntergefallenen, an der Oberfläche haftenden Teilchen werden gezählt. Es wurde untersucht, wie sich die Haftzahl mit Art u. Konz. etwa vorhandener Elektrolyte ändert, u. ob sich dieselben Regelmäßigkeiten wiederfinden wie bei den Koagulations- u. Peptisationserscheinungen. NaOH oder Natriumoleat wirkt aufladend auf negativ geladene Substanzen (Glas), es verringert auch die Haftzahl. Alkali- u. Erdalkalisalze, die als Koagulatoren wirken, erhöhen die Anziehungskraft. Bei steigenden Konz. von Thoriumchlorid steigt die Haftzahl bis zu einem Maximum, sinkt dann u. steigt wieder. Die Vers. sollen fortgesetzt werden. (Kolloid-Ztschr. 47. 370—72. April. Budapest, z. Z. Berlin-Dahlem, Kais.-Wilh. Inst.)
WRESCHNER.

Wolfgang Ostwald, *Über die Peptisation von Farbstoffen durch Neutralsalze*. Es wird die Peptisation bzw. Dissolution eines Farbstoffes beschrieben, die mit einem intensiven (hypsochromen) Farbumschlag verknüpft ist. Das blaue Sol der freien Kongorotfarbsäure schlägt um nach rot bis gelbrot bei Zusatz neutraler Chloride, Jodide, Bromide, Chlorate, Nitrate, Sulfate usw. ein- u. mehrwertiger Kationen in Konz. $< n$. Eine Ausnahme machen Ammoniumsalze (Chlorid, Nitrat, Sulfat), die eher eine bathochrome Farbverschiebung ergeben. Man verwendet für diese Rkk. ein mittleres blaues Sol von nicht zu großer $[H^+]$, da die Empfindlichkeit gegenüber Neutralsalzen mit steigender $[H^+]$ abnimmt. Um den Farbumschlag quantitativ zu kennzeichnen, wurden die Absorptionskurven im sichtbaren Spektrum vor u. nach dem Umschlag aufgenommen (mit einem GOLDBERGSchen Spektrodensographen). Man erkennt an den Kurven neben der allgemeinen Aufhellung die enorme hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von $\lambda = 632$ zu $\lambda = 466$. Weitere

Einzelheiten u. zahlenmäßige Angaben werden noch veröffentlicht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1194—96. 1/5.) WRESCHNER.

S. Ghosh und N. R. Dhar, *Untersuchungen über das kolloide Verhalten von Antimonpentoxyd*. Ein negativ geladenes Sol von Sb₂O₅ wurde durch Dialyse eines Gemisches von Kaliumantimoniat u. verd. HNO₃ hergestellt. Das Sol zeigt vielfach ähnliche Eigg. wie das Vanadinpentoxydsol u. dgl., doch sind diese Eigg. nicht so ausgesprochen wie bei den anderen Solen. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 17—25. 28/2. Allahabad, Univ.) WRESCHNER.

G. Wodswishenski und A. Gerassimow, *Über die Einwirkung von NaCl auf Kollargol*. NaCl wirkt auf Kollargol nach den Formeln: $2 \text{ Ag} + 2 \text{ NaCl} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ AgCl} + 2 \text{ NaOH}$ (1) u. $\text{AgOH} + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaOH}$ (2). Das gebildete AgCl wird von den kolloiden Teilchen adsorbiert u. macht sie beständiger gegen Elektrolyte. Der Effekt läßt sich mittels einer Essigsäurelsg. beobachten. Kollargol koaguliert durch Einw. von Essigsäure, NaCl wirkt als Schutzmittel. Nunmehr untersuchte Vf. den Einfluß der Eiweißbestandteile u. der Verd. auf den Effekt. Erhöhung der Eiweißkonz. vermindert den durch NaCl hervorgerufenen Effekt. Verdünnung des Kolloids hat eine Erhöhung der Wrkg. von NaCl zur Folge, wobei beim nicht dialysierten Präparat die Wrkg. größer war als beim dialysierten. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 193—96. Kasan, Lab. physik. Chem. Univ.) SCHÖNFELD.

L. S. Bhatia, S. Ghosh und N. R. Dhar, *Sensibilisierung von Solen von Mastix, Dammarharz und Schwefel (Odön) in Gegenwart von Gelatine und einigen Kohlehydraten*. (Vgl. C. 1927. II. 30.) Dialysierte u. undialysierte Mastix- u. Dammarharzsole u. ODENSches Schwefelsol werden durch KCl in Ggw. kleiner Mengen von Gelatine sensibilisiert. Größere Gelatinemengen stabilisieren die Sole. Die Sole sind sauer, bei zunehmendem Gelatinegeh. wächst ihr pH bis zu einem Maximum u. nimmt dann wieder ab. Die Gelatinemenge, die das Maximum der Sensibilisierung bewirkt, entspricht dem Maximalwert des pH. Undialysierte Sole von Mastix u. Dammarharz u. Sole, die dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, sind saurer u. werden durch Gelatine stärker sensibilisiert. Kohlehydrate wirken auf Mastix- u. Dammarharzsole ähnlich wie Gelatine, bei ODENSchem Schwefelsol haben sie weder sensibilisierende noch schützende Wrkg. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 129—42. 28/2. Allahabad, Univ.) WRESCHNER.

N. R. Dhar und V. Gore, *Die Änderung der Fällungskonzentrationen von Elektrolyten mit der Reinheit und Temperatur einiger Hydroxydsole*. (Vgl. C. 1928. I. 663.) Fe-, Cr- u. Zr-Hydroxydsole verschiedener Reinheit wurden durch h. Dialyse des entsprechenden Metalchlorids hergestellt u. das Verhältnis der Fällungskonz. von ein- u. zweiwertigen u. von ein- u. dreiwertigen Ionen wurde bestimmt. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 31—43. 28/2. Allahabad, Univ.) WRESCHNER.

Karl Schultze, *Über Capillarität. X. Weitere Formulierungen von Capillarstrukturen*. (IX. vgl. C. 1928. I. 1635.) Die in der vorausgehenden Arbeit gegebene Darst. der Wanderung von Lsgg. in Capillarsystemen unter Benutzung von „Capillar-Radikalen“ zeigt die Notwendigkeit einer Aufspaltung der Capillarquerschnitte, weil die einzelnen Abschnitte eines Querschnittes verschiedene capillare Wrkg. auf Fll. aufweisen. Die Capillar-Radikale sollen die räumliche Gestaltung formelartig von der Zeichnung unabhängig machen. Die Formulierung wird für verschiedene Typen von Capillaren durchgeführt. (Kolloid-Ztschr. 47. 310—13. April. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) WRESCHNER.

W. Haller und V. Trakas, *Der Einfluß der Capillardimensionen auf die Strömungsanomalien kolloider Flüssigkeiten im Capillarisometer*. (Vgl. C. 1929. I. 321.) Es wird für die Strömung kolloider Fll. eine krit. Zahl abgeleitet, die für den Eintritt der Strukturviscosität charakterist. ist ähnlich wie die REYNOLDSche Zahl für die Turbulenz. Das Experiment bestätigt die Theorie. Auf Grund bestimmter Annahmen kann die gefundene Ähnlichkeitsbeziehung auf das ganze Strukturviscositätsgebiet übertragen werden. Gewisse Viscositätsanomalien kolloider Lsgg. werden durch die Lage von Strukturviscositäts- u. Turbulenzgrenze erklärt. Die Gleichung von A. DE WAELE-WO. OSTWALD wird so reduziert, daß die beiden Konstanten nicht mehr von den Dimensionen des App. abhängen, sondern reine Stoffkonstanten sind. (Kolloid-Ztschr. 47. 304—10. April. Leipzig.) WRESCHNER.

R. L. Keenan, *Die Bildung dünner Filme (Häutchen) organischer Kolloide auf Quecksilberoberflächen*. (Kolloid-Ztschr. 47. 289—94. April. Kodak-Unters.-Labor. — C. 1929. I. 2396.) WRESCHNER.

Raul Wernicke, *Die Adsorption*. Die Theorie der Adsorption wird besprochen u. auf die neueren Anwendungen von Adsorptionsmethoden kurz hingewiesen. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica 18. 22—28. Jan.) WILLSTAEDT.

W. Herz und L. Lorenz, *Über die Abhängigkeit der Adsorption eines gelösten Stoffes von den Eigenschaften der Lösung und Lösungsmittel*. Jod aus Lsgg. in Bzl., Tetrachlorkohlenstoff u. ihren Gemischen wurde an Kohle (Carbon Nr. XIV der Carbon-Gesellschaft Frankfurt a. M.) adsorbiert; die Adsorptionswerte sind in einer Tabelle zusammengestellt, die berechneten Werte sind stets größer als die gefundenen. Bzl. u. Tetrachlorkohlenstoff sind als besonders einfache Stoffe anzusehen, da sie kein Dipolmoment besitzen, die Verss. wurden daher noch mit anderen Lösungsmm. wiederholt, 1. mit einer Kombination von Heptan (dipolfrei) u. Dipropyläther (Dipol) u. 2. mit 2 fl. Dipolstoffen: A. u. Eg. Die gefundenen Zahlen weichen sehr wesentlich von denen der Bzl.-Tetrachlorkohlenstoffadsorption ab. Zwischen der Adsorbierbarkeit eines Stoffes aus organ. Lösungsmm. u. ihren Mischungen einerseits u. der Löslichkeit des Stoffes sowie den D.D. u. inneren Reibungen der gesätt. Lsgg. u. der Lösungsmittel andererseits ergeben sich konstante Beziehungen, die aber nach der Natur der Lösungsmm. individuell verschieden sind. (Kolloid-Ztschr. 47. 331—34. April. Breslau, Univ.) WRESCHNER.

A. Dumanski und A. Jakowlew, *Weinsäuremethode bei der Synthese von elektro-negativen Solen*. IV. (III. vgl. C. 1929. I. 730.) In Fortsetzung früherer Arbeiten untersuchten Vff. die Adsorption von *d*- u. inakt. weinsäurem Na durch Aluminiumhydroxyd. — *d*-weinsäures Na, kleine Konz. $1/n = 0,96$, $k = 239$; große Konz. $1/n = 0,57$, $k = 128$. — inakt. weinsäures Na, kleine Konz. $1/n = 0,92$, $k = 86,7$; große Konz. $1/n = 0,92$, $k = 86,7$. Die Adsorption der inakt. Säure ist demnach viel geringer als die der *d*-Weinsäure; auf diese Weise läßt sich vielleicht eine Adsorptionsmethode zur Trennung der beiden Isomeren ausarbeiten. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 213—15. Woronesh.) SCHÖNFELD.

B. Anorganische Chemie.

W. Manchot und H. Schmid, *Über die Reaktion von Schwefeldioxyd mit Stickstoffdioxyd*. (Vgl. W. MANCHOT, J. KÖNIG u. S. REIMLINGER, C. 1927. I. 985.) Vff. beschäftigen sich mit einer N-haltigen Verb. von SO_3 , die bei Einw. von SO_2 auf NO_2 sowie von SO_3 auf NO entsteht. Sie erhielten Werte, die z. B. mit 11,46% u. 11,04% N dem Wert für die Formel $2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ (11,86% N) sehr nahe kamen, während der S dem Wert dieser Formel (27,1) entsprach, ihn aber häufig auch ziemlich beträchtlich überstieg, namentlich wenn zugleich N unter den für $2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ berechneten Wert herunter ging. Die Ergebnisse befinden sich in Einklang mit denen von BRINER (Helv. chim. Acta 9 [1928]. 1125). Die frühere Annahme der Vff., daß eine Verb. $(\text{SO}_3)_2\text{NO}$ entsteht, soll nicht mehr aufrecht erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1261—63. 1/5. München, Techn. Hochsch.) WRESCHNER.

Prafulla Chandra Rây und Nirmalendunath Rây, *Über eine neue Serie von Doppelsulfaten der Kupfer-Magnesiumgruppe und der Phosphoniumbasen*. I. Die Tetraäthylphosphoniumdoppelsulfate von Co, Zn, Ni, Mg, Cu wurden untersucht, es sind kristallin. zerfließende Substanzen, II. in W. Beim Erhitzen auf einem Pt-Spatel schmelzen sie im Krystall W. u. zers. sich dann, der organ. Anteil verbrennt auf dem Spatel. Die n. Salze enthalten manchmal 10, manchmal 8 H_2O . (Journ. Indian chem. Soc. 6. 27—30. 28/2. Calcutta, Univ.) WRESCHNER.

André Chrétien, *Das ternäre System: Wasser, Natriumsulfat, Natriumnitrat*. Vollständige Unters. des Systems W., Na_2SO_4 , NaNO_3 bei den unter n. Druck erreichbaren Temp. — Zwischen 13 u. 74° als feste Phase: Na_2SO_4 , NaNO_3 , H_2O . Dieses Doppelsalz ist ident. mit dem natürlichen Darapskit. Ein anderes Doppelsalz bildet sich nicht. — Zwischen 74 u. 120,3° (Kp.) steigt die Konz. NaNO_3 von 138,5 auf 205,2 g pro 100 g H_2O , während die des Na_2SO_4 konstant 4,60 bleibt. Zwischen 13 u. —17,8° (Eutektikum Glaubersalz, NaNO_3 , Eis) fällt die Na_2SO_4 -Konz. von 7,80 auf 0,8. — Die Temp. des Umwandelungspunktes des Na_2SO_4 erniedrigt sich mit steigenden Mengen NaNO_3 von 32,4 auf 24,3°. Bei dieser Temp. ist die Lsg. gesätt. an Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, Darapskit. Weitere Gleichgewichte: NaNO_3 , Na_2SO_4 , Darapskit bei 74°; $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , Darapskit bei 13°. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1047—50. 15/4.) LORENZ.

G. Malquori, *Das System $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 25°*. Die Ergebnisse des Vfs.

sind in einer Tabelle u. in einer Figur dargestellt, sie stehen im Gegensatz zu den Angaben von CAMERON u. ROBINSON (C. 1909. I. 1639) u. bestätigen für starke Konz. von HNO_3 die Existenz der Verb. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, die schon von DITTE (Ann. Chim. Phys. [5] 18 [1879]. 336) erhalten wurde. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 324—25. 17/2. Rom, Univ.) WRESCHNER.

W. Hieber und F. Sonneckal, *Bemerkung zu unserer Abhandlung über „Pyridinhaltige Eisencarbonyl“*. Die früher (C. 1929. I. 984) gegebene Darst. der pyridinhaltigen Eisencarbonyl ist zu streichen, da hierbei Oxydation durch Luft stattfindet. An der Existenz solcher Verbindungstypen besteht aber kein Zweifel, u. in weiteren Arbeiten wird auf die Isolierung u. Eig. derselben des Näheren eingegangen werden. (Vgl. C. 1929. I. 2029.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 422. 6/2. Heidelberg, Univ.) RAKOW.

V. Montoro, *Das angebliche Dimolybdäntrisulfid*. (Vgl. C. 1928. I. 2243.) Nach älteren Literaturangaben soll es eine Verb. Mo_2S_3 geben (GUICHARD, Ann. Chim. Phys. [7] 23 [1901]. 557). Vf. zeigt mit Hilfe röntgenograph. Unterss., daß eine S-ärmere Verb. als MoS_2 nicht existiert. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 331—37. 17/2. Rom, Univ.) WRESCHNER.

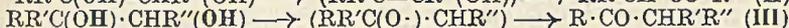
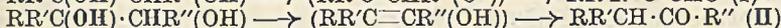
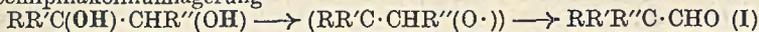
D. Organische Chemie.

J. N. E. Day, *Organische Chemie*. Kurzer Überblick über die Arbeiten von HANER (C. 1928. I. 703. II. 896. 1929. I. 897) über die Synthese von Farbstoffen der Cyaningruppe, von FARMER, LAWRENCE u. THORPE (C. 1928. I. 2703) über isomere Dibromadditionsprodd. aus Butadien, von SAH (C. 1928. I. 1846) über Ester der Orthoessigsäure, weiter über die Arbeiten von SHARP (C. 1929. I. 905) zur Konst.-Ermittlung des Pseudoaconitins u. schließlich über die Herst. von Selenophen durch BRISCOE u. PEEL (C. 1928. II. 1089). (Science Progress 23. 585—88. April. London, Univ.) POETSCH.

Lespieau und Wiemann, *Darstellung von Acetylenkohlenwasserstoffen mit Hilfe von Epidibromhydrinen*. (Vgl. LESPIEAU u. BOURGUEL, C. 1920. III. 373.) Die von BOUIS (C. 1928. II. 977) aus den Tribromhydrinen $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{R}$ mittels KOH erhaltenen *Epidibromhydrine* können Formel $\text{CH}_2:\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{R}$ (I) oder $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CBr}:\text{CH}\cdot\text{R}$ (II) besitzen. BOUIS hat I angenommen, weil der Kp. eines solchen Bromids dem des entsprechenden gesätt. Bromids nahe liegen muß. Beispiel: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ mit Kp. 173° ; 2,3-Dibrompentan, Kp. 178° (nach VAN RISSEGHEM); 1,2-Dibrompentan, Kp. 184° (nach KIRRMANN, C. 1926. II. 1398). Nun ist aber nach BOUIS' eigener Angabe obiger Kp. 173° ein Zers.-Punkt. Vergleicht man die Vakuum-Kpp., so findet man in gleicher Reihenfolge Kp.₁₂ $75-76^\circ$ (nach Vff. $72-74^\circ$), Kp.₁₄ $60,5-61^\circ$, Kp.₁₂ 68° . Danach wäre Formel II wahrscheinlicher. Sie ist es auch deshalb, weil BOUIS bei den Rkk., welche die Bromide $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{R}$ hätten liefern sollen, nur die isomeren Bromide $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$ erhalten hat. Um die Frage zu entscheiden, haben Vff. das Epidibromhydrin mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ mit CH_3MgBr umgesetzt u. das gebildete ungesätt. Bromid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ in das Acetylen übergeführt. Dieses mußte von I aus echt u. verzweigt, von II aus bisubstituiert u. linear sein. Allerdings war zu bedenken, daß nach PRÉVOST (C. 1929. I. 864) die Bromide $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$ mit Organo-Mg-Verbb. außer den n. Deriv. auch die Deriv. der Bromide $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{R}$ geben. Tatsächlich erhielten Vff. 2 Acetylene: γ -Hexin u. 3-Methylpentin-(I), von letzterem allerdings äußerst wenig (ca. $\frac{1}{100}$ des ersteren). Wenn also nicht fast völlige Umlagerung eingetreten ist, besitzt das Epidibromhydrin Formel II. — $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}:\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus II u. CH_3MgBr . Kp.₁₆ 34° , D.²¹ 1,197, $n_D^{21} = 1,459$. — $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus vorigem u. Br. Kp.₉ $105-106^\circ$, D.²⁰ 1,9434, $n_D^{20} = 1,5508$. — $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CBr}:\text{CBr}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus vorigem mit k. alkoh. NaOH. Kp.₉ $60-61^\circ$, D.²⁰ 1,6128, $n_D^{20} = 1,514$. — γ -Hexin, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus vorigem mit Zinkstaub in A. F. — 51° , Kp.₇₇₀ $79-80^\circ$, D.²⁰ 0,724, $n_D^{20} = 1,4115$. Gibt Nd. mit HgCl_2 , aber nicht mit AgNO_3 u. CuCl . — In der Fraktion $65-70^\circ$ (770 mm) befindet sich etwas $\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, fällbar durch alkoh. AgNO_3 als $\text{C}_6\text{H}_9\text{Ag}, \text{AgNO}_3$. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 998—1000. 8/4.) LINDENBAUM.

Masao Migita, *Elektronentheoretische Vorstellungen in der organischen Chemie*. II. Eine Erklärung der Umlagerung trisubstituierter α -Glykole. (I. vgl. C. 1929. I. 1218.) Der Mechanismus der Umlagerung trisubstituierter Glykole, wie er hauptsächlich von ORECHOW, TIFENEAU u. LEVY (vgl. z. B. LEVY, C. 1926. I. 2684) studiert wurde, läßt sich vom Standpunkt der Elektronentheorie der Valenz unter der Annahme er-

klären, daß die verdünnte Säure katalyt. dehydratisiert, während die konz. Säure substituierend wirkt. Die Entwässerung bzw. darauffolgende Umlagerung kann nach 3 Arten erfolgen: (I) Semihydrobenzoinumlagerung; (II) Vinyldehydratisierung u. (III) Semipinakolinumlagerung

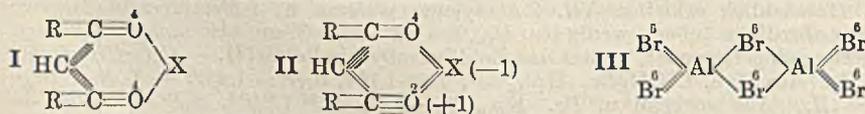


Die fast ausschließlich mittels sd. verd. H_2SO_4 erfolgende Semihydrobenzoinumlagerung tritt ein, wenn die tert. OH-Gruppe negative Polarität hat u. das H-Atom der sek. OH-Gruppe stärker positiv induziert ist als der an das sek. C-Atom gebundene H. — Vinyldehydratisierung hat statt 1. mittels verd. Säure, wenn das tert. Hydroxyl negative Polarität hat u. der H des sek. C-Atoms stärker positiv induziert ist als der der sek. OH-Gruppe; oder 2. mittels konz. Säure, wenn das tert. Hydroxyl ausgeprägte negative Polarität aufweist. — Semipinakolinumlagerung kommt vor 1. bei der Dehydratation von Glykolen mit negativ polarisierten sek. Hydroxylen sowohl durch verd. wie durch konz. H_2SO_4 ; oder 2. bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Glykole mit schwach negativ induzierten tert. Hydroxylen. Bei den Glykolen des Typus $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})$ tritt mit konz. H_2SO_4 nur Semipinakolinumlagerung ein, wenn R' ein Alkyl ist; ist aber R' Phenyl, so hängt die Umlagerung von der Elektronegativität des anderen Radikals R ab, so daß also hier Polarität u. ster. Faktoren zusammenwirken. Bei diesen Umlagerungen wurde das Isobutylradikal als elektronegativer befunden als man gewöhnlich annimmt, anscheinend mindestens ebenso negativ wie Methyl.

Die *Wanderungsgeschwindigkeit von organ. Radikalen* ist nicht eine definierte Eig., wie angenommen wurde, sondern eine Funktion ihrer Elektronegativität, u. die Beziehung zwischen ihnen scheint durch 2 Faktoren bedingt zu sein, nämlich durch die Anziehung zwischen den wandernden Gruppen u. dem Atom, an das die Gruppe wandert, u. durch die Stabilität der Bindung zwischen der wandernden Gruppe u. dem Atom, das verlassen wird. (Bull. chem. Soc. Japan 4. 57—65. März. Tokyo, Imp. Univ., Chem. Inst.)

BEHRLE.

Samuel Sugden, Parachor und chemische Konstitution. X. Singlettbindungen in Chelat-Koordinationsverbindungen. (IX. vgl. C. 1928. II. 136.) In der V. Mitt. (C. 1927. II. 1229) wurde für Metallerivv. von β -Diketonen vom VI. Formel I aufgestellt (jeder Bindestrich entspricht einem gemeinsamen Elektron, die Zahlen geben die nicht gemeinsamen Elektronen an), während den Verbb. nach SIDGWICKS allgemeiner Valenztheorie die Formel II zukommt. Durch Best. des Parachors konnte festgestellt werden, daß die Verbb. die von den Singlettbindungen geforderten Anomalien zeigen, die früher bei den Phosphor- u. Antimonpentachloriden vom VII. festgelegt wurden (l. c.). Zur Unters. gelangten eine Reihe von β -Diketonderivv. des *Thalliums*, *Berylliums* u. *Aluminiums*. Es wurden folgende Atomparachore bestimmt: $\text{Hg} = 69$, $\text{Tl} = 64$, $\text{Pb} = 76$, $\text{Be} = 38$, $\text{Al} = 39$. Für das bas. *Berylliumpropionat* u. *Aluminiumbromid* konnte ebenfalls das Vorliegen von Singlettbindungen gezeigt werden, für letzteres wurde Formel III aufgestellt, für erstere Verb. eine Tetraederkonfiguration, in der ein Sauerstoffatom das Zentrum einnimmt, die Berylliumatome die Ecken u. die sechs Acylgruppen die Kanten bilden. Die freien β -Diketone sind nach den Unters. als offene Ketten u. nicht koordiniert aufzufassen.



Versuche. *Thalliumacetessigester*, $\text{Tl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_3$, Parachor = 332,2; *Dimethylthalliumbenzoylacetat*, $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)[\text{P}] = 523,7$; *Thalloäthylat*, $\text{TlOC}_2\text{H}_5[\text{P}] = 177,3$; *Thalloformiat*, $\text{TlHCO}_2[\text{P}] = 150,3$; *Thalloacetat*, $\text{TlC}_2\text{H}_3\text{O}_2[\text{P}] = 183,5$; *Thalloylacetat*, $\text{TlNO}_2[\text{P}] = 177,3$; *Quecksilber*, $[\text{P}] = 69,4$; *Quecksilberdiphenyl*, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{P}] = 448,7$; *Bleitetraäthyl*, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4[\text{P}] = 456,6$; *Berylliumacetylacetat*, $\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2[\text{P}] = 470,4$; *Berylliumpropionylacetat*, $\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2[\text{P}] = 539,0$; *basisches Berylliumpropionat*, $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_6[\text{P}] = 985,4$; *Aluminiumacetylacetat*, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_3[\text{P}] = 680,5$; *Aluminiumpropionylacetat*, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_3$, schwach gelbe Krystalle vom F. 49° $[\text{P}] = 788,0$; *Aluminiumbromid*, $\text{Al}_2\text{Br}_6[\text{P}] = 457,6$; *Acetylacetat*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2[\text{P}] = 245,4$; *Propionylacetat*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2[\text{P}] = 279,7$; *Benzoylacetat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, $[\text{P}] = 382,4$; *Boracetylacetondifluorid*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)\text{BF}_2$, $[\text{P}] = 300,6$. *Stannibisacetylacetondichlorid*,

($C_2H_7O_2$)₂SnCl₂, [P] = 617,2. (Journ. chem. Soc., London 1929. 316—30. Febr. Birkbeck Coll., Univ. London.)

TAUBE.

Anton Kailan und **Gertrud Brunner**, *Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure*. Vff. bestimmen die Veresterungsgeschwindigkeiten von *tert. Butylalkohol I* (über CaO gekochtes u. 2-mal über Ca-Spänen dest. MERCK-Präparat), *Isopropylalkohol II* (analog gereinigtes KAHLBAUM-Präparat), *Äthylenglykolmonoformin III* u. *1,3-Glycerindiformin IV* in einer zu Versuchsbeginn 0,1 (4-malige Dest. von kristallisierter Ameisensäure-MERCK) u. 1,2 (einmalige Dest. der käuflichen Säure) Mole W. enthaltenden Ameisensäure V — bei der W.-ärmeren Säure auch unter Verwendung von trockenem HCl als Katalysator — bei 25°, bei I auch bei 15°, durch Messung der Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung, wobei wegen Hygroskopizität von V in Glasschliffprouvetten, zwecks genauer Ermittlung der Gefrierpunktswerte mit raschster Kühlung unter Verwendung eines magnet. angetriebenen Feingoldrührers gearbeitet u. für die Zeit, bei der das Rk.-Gemisch nicht die Temp. von 25 bzw. 15° besaß, eine Zeitkorrektur angebracht wurde. Die nach der Gleichung für monomol. Rkk. mit Gegenrk. erhaltenen Koeffizienten $k_1 + k_2 w$ wurden durch Interpolationsformeln als Funktionen des W.-Geh. von V dargestellt, dessen Erhöhung von 0,3 auf 1,37 Mole pro l den Wert $k_1 + k_2 w$ bei I um 46%, bei den sek. Alkoholen II bzw. IV um 15 bzw. 21% u. bei dem primären Alkohol III um 30% vermindert. Das Ausmaß der Veresterung betrug unter den Versuchsbedingungen bei I u. IV 70—80%, bei III 80—90% u. bei II 92—100%. Die ungefähr gleich großen Koeffizienten von I u. III sind nur halb so groß wie die von II, während die letzteren die von IV um ca. das 10-fache übertreffen. Es wirkt also Ersatz beider Methyls durch HCO_2CH_2 - an dem das OH tragenden C-Atom sehr stark verzögernd, Ersatz nur eines Methyls durch die letztere Gruppe noch immer so erheblich verzögernd, daß hierdurch die dem Übergang des sek. in den primären Alkohol entsprechende Beschleunigung noch überkompensiert wird. Weniger als bei der Selbstveresterung scheint die ster. Wrkg. bei der katalysierten Veresterung der Alkohole in V hervorzutreten, da durch $\frac{1}{120}$ -n. HCl die Koeffizienten von IV vervierfacht, die der anderen Alkohole verdoppelt werden. Bei Erhöhung der Temp. von 15 auf 25° erfährt der Wert $k_1 + k_2 w$ bei I eine Steigerung auf das 3,2-fache, mit HCl als Katalysator nur auf das 2,4-fache (Tabellen). (Monatsh. Chem. 51. 334—68. April. Wien, Univ.)

HERZOG.

Karl Sandved, *Das quartäre System Bleiacetat-Bleichlorid-Essigsäure-Wasser bei 25°*. (Vgl. C. 1928. I. 1385.) Untersucht wurden die Systeme $Pb(C_2H_3O_2)_2$ - $PbCl_2$ - H_2O u. $PbCl_2$ - $C_2H_4O_2$ - H_2O bei 25°, das erstere auch bei 35°. Auf Grund der erhaltenen Daten, unter Einschluss des Systems $Pb(C_2H_3O_2)_2$ - $C_2H_4O_2$ - H_2O , wurde das quartäre System bei 25° festgelegt. Die Existenz der von WHITE (Journ. Amer. chem. Soc. 35 [1906]. 217) erhaltenen Ndd. $PbCl \cdot C_2H_3O_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot \frac{1}{2} C_2H_4O_2$ u. $(PbCl \cdot C_2H_3O_2)_2 \cdot C_2H_4O_2$ konnte an Hand der vorliegenden Unterss. bestätigt u. ihre Stabilitätsgrenzen bestimmt werden. (Journ. chem. Soc., London 1929. 337—44. Febr. London, Imp. Coll.)

TAUBE.

Ernst Philippi und **Eberhard Galter**, *Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die Ester ungesättigter Säuren*. Vff. geben eine ausführliche Literaturstudie über das Verh. ungesätt. Ester gegen NH_3 u. Amine, wobei 5 Möglichkeiten vorhanden sind: 1. Addition allein, 2. Amidierung der Carbäthoxygruppe allein, 3. beides, 4. ein abnormaler Rk.-Verlauf (Ringschluß, Esterspaltung etc.) u. 5. Ausbleiben jeglicher Rk. Nach Betonung der Bedeutung der Rk.-Bedingungen wird auf die Umkehrbarkeit des NH_3 -Additions- u. Amidierungsvorganges, sowie auf die bei Verwendung von wss. NH_3 auftretenden Nebenrkk. hingewiesen. Hinsichtlich des Einflusses der Temp. auf den Rk.-Verlauf zeigte sich, daß bei niedriger Temp. die Amidbildung (unter Vermeidung der störenden Ammonsalzbildg.), bei höherer Temp. die Addition vorwaltet. Bei Verwendung reinen, verflüssigten NH_3 verläuft die Einw. weit energ. unter Entfall der meisten Neben- u. Umkehrkk. Über den Einfluß der Lage der Doppelbindung u. der Konst. der addierenden u. addierten Verb. auf die Rk. des NH_3 ergab sich folgendes: Bei n. Bau der α, β -ungesätt. Säuren erfolgt meist Addition, bei den β, γ -Säuren Amidbildung, die γ, δ -Säuren scheinen überhaupt nicht mehr zu reagieren (wie auch die Öl- u. Elaidinsäure), bei den 2-bas. α, β -Säuren neigt die trans-Konfiguration besonders zur Amidbildung, die Phenylgruppe in β -Stellung wirkt additionshemmend, während die Äthylgruppe in α -Stellung (studiert an der α -Äthylacrylsäure) überhaupt jede Rk. behindert. Schließlich wird noch auf die Anwendbarkeit der Theorien von HINRICHSSEN u. POSNER über den positivierend-negativierenden Einfluß einzelner Gruppen auf die Rk.-Fähigkeit des addierenden u. addierten Körpers auf diese Spezialrk. hingewiesen

unter Berücksichtigung der Anschauungen von MEYER über den Amidierungs-vorgang.

Versuche. Durchgeführt wurden die Rkk. mit reinem verflüssigtem NH_3 (bei Zimmertemp.) im Einschmelzrohr, ebenso mit CH_3NH_2 (bei 60–70°) u. Piperidin (bei Temp. nicht über 135–140° wegen der Verharzungsgefahr). Ölsaures Äthyl u. NH_3 . Keine Rk. mit viel überschüssigem NH_3 nach 300 Stdn. — *Elaidinsäures Äthyl* u. NH_3 . Nach 3 Wochen keine Einw. — *Crotonsaures Äthyl* u. NH_3 . Bei 100-std. Einw. neben etwas unverändertem Ester im Vorlauf (der aus salzsaurer Lsg. durch Ä. entfernt wird) β -Aminobuttersäureester, Kp.₁₄ 64–65°, in 55%ig. Ausbeute. Dieser war von PHILIPPI u. SPENNER (Monatsh. Chem. 36 [1915]. 104) auch mittels alkoh. NH_3 bei 105–110° gewonnen worden. Keine Amidldg. — *Crotonsaures Äthyl* u. CH_3NH_2 . Erhitzen des Esters durch 8 Stdn. mit 5 Moll. absol. CH_3NH_2 auf 65°. Im Vorlauf (Kp.₁₅ 75–77°) vermutlich etwas β -Methylaminobuttersäureäthylester (die Addition der primäre Vorgang), bei Kp.₅₀ 146° geht das β -Methylaminobuttersäuremethylamid (mit geringen Mengen vorst. Verb. verunreinigt), $C_8H_{13}ON_2$, als schweres, schwach gelbliches, aminartig riechendes Öl von stark bas. Charakter über. — *Crotonsaures Äthyl* u. Piperidin. 2,5-std. Erhitzen des Esters mit 2 Moll. Piperidin auf 120° u. Dest. nach längerem Stehen über H_2SO_4 , Kp.₁₅ 125°. Es erfolgt Anlagerung von 1 Mol. Piperidin wohl unter Bldg. des widerlich riechenden β -Piperidinobuttersäureäthylesters, $C_{11}H_{21}O_2N$, in 60%ig. Ausbeute; gibt unter gewöhnlichem Druck destilliert wieder Piperidin ab. — α -Äthylacrylsaures Äthyl u. NH_3 . Der nach BLAISE u. LUTTRINGER (C. 1924. I. 1671) dargestellte Ester blieb nach 200-std. Einw. von NH_3 unverändert. — α -Äthylacrylsaures Äthyl u. CH_3NH_2 . 14-std. Behandlung bei 60–65° mit dem 10-fachen Überschuß von CH_3NH_2 blieb ohne Erfolg. — 2-Methylbuten-(2)-säure-(4)-äthylester (β -Dimethylacrylsaures Äthyl) u. NH_3 . Nach 6-monatlicher Einw. war Bldg. von Aminoisovaleriansäureester in 60%ig. Ausbeute festzustellen. Keine Amidldg. — 2-Methylbuten-(2)-säure-(4)-äthylester u. CH_3NH_2 . Erhitzen des Esters mit 5 Moll. absol. CH_3NH_2 durch 8 Stdn. auf 65–70°. Im Vorlauf (Kp.₁₅ 40–65°) war unveränderter Ester (aus salzsaurer Lsg. mit Ä. entfernb.) in der geringen Mittelfraktion, Kp.₁₅ 68–74°, aminartig riechendes Öl, dürfte ein mit wenig Ester verunreinigtes CH_3NH_2 -Additionsprod. vorliegen. Bei Kp.₁₁ 71,5–72° u. Kp.₁₄ 74,5 bis 75,5° geht der β -Methylaminoisovaleriansäureäthylester, $C_8H_{11}O_2N$, über (Addition primär), die Hauptfraktion Kp.₁₅ 138–140° stellt ein zähes, stark bas. Öl vor, ein infolge geringfügiger Zers. bei der Dest. etwas verunreinigtes β -Methylaminoisovaleriansäuremethylamid, $C_7H_{10}ON_2$. — 2-Methylbuten-(2)-säure-(4)-äthylester u. Piperidin. Mit 3 Moll. Piperidin bei 120–130° während 2,5 Stdn. keine Veränderung. Allylessigsäures Äthyl u. NH_3 . Keine nennenswerte Rk. bei 25-tägiger Einw.; Spuren feiner Spieße, F. aus A. 70°, dürften vermutlich verunreinigtes Allylessigsäureamid (F. 94°) vorstellen. — *Acrylsaures Äthyl* u. Piperidin. Erhitzen von 1 Mol. Ester mit 3 Moll. Piperidin unter gewöhnlichem Druck durch 4 Stdn. auf dem Wasserbad, dann 1,5 Stdn. zum Sieden. Geringe Abscheidung von Piperidincarbonat. Die Dest. ergab zwischen 100 u. 135° Piperidin + etwas Ester, als Hauptteil bei Kp._{12–13} 104–106° den β -Piperidinopropionsäureäthylester, $C_{10}H_{19}O_2N$, in 87%ig. Ausbeute. — *Hydrosorbinsäuremethyl-ester* (β -Hexensäuremethyl-ester) u. NH_3 (Vers. von M. Zorzi). Nach 14-tägiger Einw. ergab die Dest. neben etwas unverändertem Ester, *Hydrosorbinsäureamid*, $C_8H_{10}ON$, Kp.₈ 154°, F. aus Bzl. 75°. Der Aminoester u. das Aminosäureamid waren nicht nachweisbar. — *Sorbinsäuremethyl-ester* u. NH_3 (Vers. von E Bertel). Komplizierte Rk. Nach 8-tägiger Einw. Ester fast unverändert, nach 4–6 Wochen ist fast der ganze Ester umgesetzt unter Bldg. unbeständiger, schon im Vakuum NH_3 abspaltender Körper. Bei etwas kürzerer Einw. entstehen in Ä. l. Substanzen (Aminoester?), nach 3 Monaten in Ä. fast unl. Verbb. (Aminoamide, cycl. Substanzen?). Es gelang hier nur die Isolierung von *Sorbamid*, C_8H_9ON (bis zu 100%), F. 170°, das vermutlich sek. durch NH_3 -Abspaltung aus N-reicheren Körpern entstand. — *Phenylisocrotonsaures Äthyl* u. NH_3 . Dauer der Einw. 2 Monate. Neben Krystallen, dem *Phenylisocrotonamid*, F. 130°, ergab sich ein in Ä. l., dickfl., weitere Mengen von Amid abscheidendes Öl. Das Amid dürfte daher durch NH_3 -Abspaltung aus N-reicheren Verbb. entstanden sein. (Monatsh. Chem. 51. 253–66. April. Innsbruck, Univ.) HERZOG.

Wasaburo Kimura, Über die Bromderivate der Linolensäure. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36. 125–28. 24/4. — C. 1929. I. 377.) LINDENBAUM.

Yoshiyuki Toyama und Tomotaro Tsuchiya, Über die Polymerisierung von Methylestern hoch ungesättigter Säuren. (Vgl. C. 1929. I. 2487.) Die Methylester der

untersuchten Säuren wurden der gleichen Behandlung unterworfen. Konstanten: D_{20}^{20} , 0,9155, $n_D^{20} = 1,4880$, $\eta^{20} = 3,85$, SZ. 1,6, VZ. 170, JZ. 333, Unverseifbares 1,3%. Folgendes hat sich ergeben: Veränderung von D , n u. η fast wie bei den Säuren; enormes Steigen von η von JZ. ca. 170 ab. SZ. u. Unverseifbares steigen mit fallender JZ. etwas, während die VZ. abnimmt. Nach 2-std. Erhitzen auf 320°: JZ. 138, SZ. 3,0, VZ. 158, Unverseifbares 2,9%. Veränderung des Mol.-Gew. wie bei den Säuren. — Die polymerisierten Ester wurden verseift. Die so erhaltenen Säuren weisen im Vergleich mit den ursprünglichen Säuren ganz dieselben allmählichen Veränderungen in den Eigg. auf wie die durch direktes Erhitzen der ursprünglichen Säuren resultierenden polymerisierten Säuren. Es kann daher auf die vorhergehende Mitt. (l. c.) verwiesen werden. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 45 B bis 47 B. Febr. Yoyohata bei Tokio, Imp. Ind. Lab.)

LINDENBAUM.

Y. Ueda und K. Katō, *Untersuchungen über Formylcellulose. II. Über die Bildung der Formylcellulose.* (I. vgl. C. 1928. I. 2080.) In Fortsetzung ihrer Arbeit untersuchen Vff. die Bldg. von Formylcellulose aus Viscose u. aus Alkalicellulose regenerierter Cellulose in Abhängigkeit von der Zeit u. der Menge der angewandten H_2SO_4 . Die besten Ergebnisse wurden bei einer Einwirkungsdauer von 90 Stdn. u. bei 3,2 g konz. H_2SO_4 auf 2 g regenerierter Cellulose u. 20 g $HCOOH$ (100%ig.) erzielt. (Cellulose Industry 4. 23—24. 1928.)

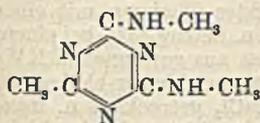
BRAUNS.

Edgar Wedekind, *Die Ligninkomponente des Holzes.* In einer akadem. Festrede werden die neueren Ergebnisse der Ligninforschung behandelt. (Mündener Akadem. Reden 1929. 7 Seiten. Sep.)

BRAUNS.

Wilhelm Traube und Kurt Gorniak, *Über ein Verfahren zur bequemen Darstellung luftbeständiger Salze des Methylguanidins.* Vff. haben ein bequem auszuführendes Verf. ausgearbeitet, das nach E. A. WERNER u. J. BELL (C. 1923. I. 1156) aus der Dicyandiamid-Methylammoniumchloridschmelze hergestellte *Methylguanidin* in Gestalt luftbeständiger u. für die Gewinnung des freien Methylguanidins gut verwendbarer, besonders mineralaurer Salze zu isolieren (vgl. PHILIPPI u. MORSCH, Dissertation, Berlin 1927). Da die Base nicht als salzsaures Salz infolge der starken Hygroskopizität in reinem Zustande aus der Schmelze herausgearbeitet werden konnte, wurde das luftbeständige Sulfat u. *Formiat* hergestellt, aus denen sich das für synthet. Zwecke besonders geeignete reine *Nitrat* herstellen ließ. Für die Umsetzung des Dicyandiamids mit Methylammoniumchlorid wurden die Substanzen gut getrocknet, innig gemischt u. die beim Erhitzen erhaltene Schmelze 3 Stdn. lang auf 175° gehalten, wobei die Temp. der Schmelze niemals 180° übersteigen darf. Der Schmelzkuchen wurde in h. absol. A. gel., von ausgeschiedenem *Melaminchlorhydrat* abfiltriert u. dann zur Entfernung der HCl mit der nötigen Menge metall. Na versetzt. Das in A. fast unl. NaCl schied sich ab; die alkohol. Lsg. des stark bas., freien Methylguanidins wurde mit H_2SO_4 neutralisiert, der abgeschiedene Sulfatnd. zur Reinigung von hygroskop. Substanzen in W. gel. u. mit A. wieder ausgefällt. Das erhaltene nicht mehr hygroskop. *Methylguanidinsulfat*, $(C_2H_7N_3)_2 \cdot H_2SO_4$, zeigte den konstanten F. 238°. Ll. in W., wl. in A. u. anderen organ. Lösungsmm. Daraus in wss. Lsg. mit Pikrinsäure ein *Pikrat*, F. 198—199°. Bei Behandlung des nicht mehr hygroskop. rohen Sulfats mit $Ba(NO_3)_2$ wurde ein *Nitrat* vom F. 148—149° erhalten, während bei Einw. von HNO_3 auf alkoholalkal. Lsg. des freien Methylguanidins eine Fällung von Nitraten stattfand, die nicht höher als 137° schmolzen. Wurde die alkal.-alkohol. Lsg. mit Ameisensäure neutralisiert, entstand *Methylguanidinformiat*, $C_2H_7N_3 \cdot HCOOH$, das aus A. kleine Prismen vom F. 122° bildete u. an der Luft langsam zerfloß. — Mit Nitriten aus dem Sulfat ein *Nitrit* in Prismen, F. 150°, ll. in A. u. W. — Zur Darst. des freien Methylguanidins wurde das Nitrat mit Na-Äthylat versetzt u. aus der alkohol. Lsg. die Base in krystallisierter Form erhalten. — *Acetylmethylguanidin*, $C_4H_9ON_3$. Aus der alkohol. Lsg. der Base u. Essigester. Sehr ll. in W. u. A. Aus A. Nadeln, F. 171—172°. *Chlorhydrat*,

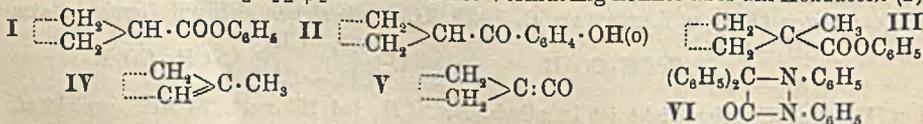
F. 172°. Beim Erhitzen über den F. aus dem Acetylderiv. Bldg. von *Dimethylacetoguanamin* (vgl. nebensteh. Formel) vom F. 241°. — *Benzoylmethylguanidin*, $C_9H_{11}ON_3$. Mit Benzoesäureäthylester. Aus h. W. Rhomben oder Prismen, F. 156°. Ll. in A., swl. in k. W. *Chlorhydrat*. Nadeln, F. 220—221°. — *Oxalylmethylguanidin*, $C_4H_5O_2N_3$. Mit Oxalester. Aus CH_3OH -Eg. F. 205—207°, zll. in W. — *Iminomalonylmethylguanidin*, $C_8H_9ON_4 \cdot H_2O$. Aus Methylguanidin mit Cyanessigester u. Na in absol. A. durch Erhitzen am Rückflußkühler. Nach Lösen in W. u. Über



u. Na in absol. A. durch Erhitzen am Rückflußkühler. Nach Lösen in W. u. Über

liegt übereinstimmend mit Beobachtungen an anderen Cyclopentanderivv. überwiegend auf der Seite von I; der Geh. von I beträgt im Gleichgewicht bei den Methylketonen bis 84%, bei den Äthylketonen ca. 85—89%. Ähnliche Verhältnisse scheinen beim *Cyclopentylidencyclopentanon* vorzuliegen. — *Cyclopentylidenmethyläthylketon* (I, R = C₂H₅). Aus Cyclopentylidenacetylchlorid analog dem Cyclohexanderiv. (C. 1928. II. 1082). Das Rohketon (Kp.₁₅ 94—96°) gibt mit Semicarbazol das *Semicarbazidosemicarbazon* (?), C₁₁H₂₂O₂N₆ [F. 215° (Zers.) aus Methanol] u. das *Semicarbazon*, C₁₀H₁₇ON₃ (Nadeln aus Methanol, F. 174°). Das aus dem Semicarbazon mit Oxalsäure regenerierte Keton hat Kp.₂₀ 96°, D.₂₂⁹ 0,93179, n_D²²⁹ 1,47801. — Reines *Δ¹-Cyclopentenylacetylchlorid* hat Kp.₁₀ 82°; höher sd. Präparate enthalten meist Cyclopentylidenacetylchlorid. — *Δ¹-Cyclopentenylmethyläthylketon* (II, R = C₂H₅). Aus reinem *Δ¹-Cyclopentenylacetylchlorid* u. Zinkdiäthyl. Ausbeute höchstens 30%; die Darst. mißlingt manchmal aus unbekanntem Gründen. Kp.₂₁ 90°, D.₂₂⁶ 0,9242, n_D²²⁶ 1,46509 (aus dem Semicarbazon regeneriert). *Semicarbazon*, Nadeln, F. 135°. — *Cyclopentanspiro-4-methylcyclohexandion-(3,5)*, C₁₁H₁₆O₂. Aus II (R = CH₃) durch Kondensation mit Natriummalonester u. Hydrolyse des entstandenen Esters mit Ba(OH)₂. Nadeln aus verd. Methanol. F. 174—175°. — *Cyclopentylidenacetone* (I, R = CH₃). Aus Cyclopentylidenacetylchlorid. Das Semicarbazon (F. 185—186° bis 189°) (in früheren Arbeiten als „hochschm. Form“ bezeichnet) gibt ein Keton, Kp.₁₂ 70°, D.₁₆⁹ 0,94205, n_D¹⁶⁹ 1,47937, aus dem man ein Semicarbazon F. 174° erhält, dessen F. beim Umkrystallisieren bis 180—181° ansteigt. — *Cyclopentenylacetone* (II, R = CH₃). Ein durch Auslaugen des Semicarbazons mit PAe. u. Behandlung des freien Ketons mit Al-Amalgam in Ä. gereinigtes Präparat hat Kp.₁₆ 69—70°, D.₂₀⁴ 0,93568, n_D²⁰⁴ 1,46211 u. gibt ein *Semicarbazon* vom F. 129° (früher „niedrigschm. Form“). — Dest. von cyclopentandiessigsäurem Ca oder von essigsäurem + cyclopentenyllessigsäurem Ca gibt Gemische, die ca. 64% I enthalten. — Ermittlung der Gleichgewichte wie früher jodometr. (Journ. chem. Soc., London 1929. 572—80. März. London SW 7, Imp. Coll. of Science and Technology.) OSTERTAG.

Siegfried Kraup und Otmär Binder, Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen. V. *Naphthensäurearylester und Versuche zum Mechanismus ihrer Umwandlungen.* (IV. vgl. C. 1927. II. 63.) Im Anschluß an die Vers. mit dem Cyclohexancarbonsäurephenylester (IV. Mitt.) wurde gefunden, daß sich auch der *Cyclopentan-, Cyclobutan-* u. (wahrscheinlich) *Cyclopropancarbonsäurephenylester* (Typus I) bei höherer Temp. zu *o-Oxyphenylketonen* (II) isomerisieren, die u. a. durch die Borsäureesterrk. nach DIMROTH (C. 1926. I. 1573) charakterisiert wurden. Die Temp.-Empfindlichkeit nimmt vom Ester der Cyclohexanreihe abwärts zu. — Ganz anders verhalten sich die Ester III mit quartärem C-Atom. Sie sind wesentlich resistenter u. zerfallen bei hoher Temp. in *Methylcyclohexen* bzw. *Methylcyclopenten* (IV) u. *Ameisensäurephenylester* bzw. Phenol u. CO (vgl. I. Mitt.). Daraus läßt sich folgern, daß die Ester I primär in Phenol u. ein cycl. Keten (V) zerfallen, welche sich sekundär zu II vereinigen. Zu dieser Rk. sind die Ester III nicht fähig. Diese Annahme konnte wie folgt bewiesen werden: Erhitzt man *Phenyl-* oder *Diphenyllessigsäurephenylester* im H-Strom am absteigenden Kühler auf ca. 300°, so wird allmählich fast die berechnete Menge Phenol abgespalten, während sich die entstandenen Ketene polymerisieren. Arbeitet man aber unter Rückfluß oder im Rohr, so fängt das Phenol einen Teil des Ketens ab unter Bldg. der *Oxyketone* C₆H₅·CH₂·CO·C₆H₄·OH u. (C₆H₅)₂CH·CO·C₆H₄·OH. Durch gewisse Katalysatoren (Cu-Bronze, Bleicherde) kann die Zers.-Temp. bis um 140° herabgesetzt u. die Ausbeute an Oxyketon verbessert werden. Die Bldg. der Ketene läßt sich auch mit Azobenzol nachweisen. Dieses bildet z. B. mit Diphenylketen die cycl. Verb. VI, welche bei höherer Temp. in *Benzophenonanil* u. *Phenylisocyanat* zerfällt. Diese beiden Prodd. konnten aus Diphenyllessigsäurephenylester u. Azobenzol bei 240° (8 Stdn.) neben Phenol glatt erhalten werden. Bldg. von C₆H₅·NCO wurde auch beim Phenyllessigsäurephenylester nachgewiesen. — Der Zerfall der Ester III legte den Gedanken nahe, daß die Fettsäurephenylester vielleicht anders zerfallen als früher (I. Mitt.) angenommen, nämlich zuerst in H·CO₂C₆H₅ u. C_nH_{2n+1}·CH:CH₂, welches dann weiter in CH:CH u. C_nH_{2n+2} zerfiel. Diese Vermutung konnte aber am *Hexadecen-(1)*



widerlegt werden, denn dasselbe liefert kein Acetylen. — Nach neueren Unters. von V. BRAUN steht in den *Naphthensäuren* des Erdöls das CO_2H um mehrere C-Atome vom alicycl. Ring entfernt. Dieselben nehmen also eine Mittelstellung zwischen obigen alicycl. Kerncarbonsäuren u. den Fettsäuren ein. Vff. haben eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ aus galiz. Erdöl benutzt u. gefunden, daß deren *Arylester* — abweichend von allen bisherigen Befunden — bei hoher Temp. in CO_2 u. die KW-stoffe C_6H_{12} -Ar zerfallen.

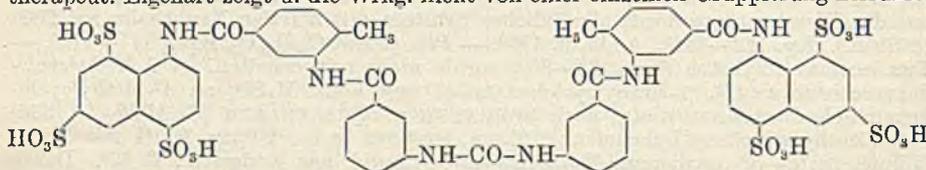
Versuche. Darst. der Phenylester aus den Säurechloriden (mit SOCl_2) u. Phenol, Waschen in Ä. mit eiskalter 20%ig. KOH. Überhitzungen wie früher im N-gefüllten Rohr. Aufarbeitung mit PAc. u. CLAISENSCHER Lauge (dabei typ. Estergeruch, herrührend vom Methyl ester der verwandten Säure), weitere Trennung mit KHCO_3 . Einführung von α -ständigem CH_3 ändert die Kpp. der Säuren u. Ester fast nicht. Die Ester riechen meist fruchtartig. — *Cyclopentanocarbonsäure*. Durch Hydrierung von Cyclopentencarbonsäure in CH_3OH unter Zusatz von PdCl_2 u. Gummi arabicum. Kp.₁₄ 112—113°. — *Phenylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (nach I), Kp.₁₃ 137°. — *Cyclopentyl-o-oxyphenylketon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (nach II), Aus vorigem bei 340° (72 Stdn.) in kleiner Menge. Kp.₁₃ 125—135°. — *Cyclobutanocarbonsäure*. Darst. des Dicarbonsäureesters nach DOX u. YODER (C. 1921. I. 999). Kp.₁₅ 96°. — *Phenylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Kp.₁₃ 127°, D.¹⁸ 1,0747. — *Cyclobutyl-o-oxyphenylketon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Aus vorigem bei 300° (72 Stdn.). Kp.₁₅ 139 bis 140°. Mit FeCl_3 in A. dunkelviolett. Nebenprod.: *Cyclobutanocarbonsäuremethyl ester*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp.₁₃ 40°, Dämpfe hustenreizend. — *Cyclopropanocarbonsäure*. Darst. des Dicarbonsäureesters nach DOX u. YODER (C. 1922. I. 1075). Abspaltung von CO_2 aus der Dicarbonsäure durch allmähliches Erhitzen mit 3 Teilen Naphthalin auf 200° (8 Stdn.). Kp. 182—184°. Amid, F. 120°. — *Phenylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp.₁₃ 117—118°. — Das isomere Oxyketon (Kp.₁₃ 85—86°) wurde nicht rein erhalten. — *1-Methylcyclohexancarbonsäure-(I)*. 1-Methylcyclohexanol-(2) mit konz. H_2SO_4 zu 1'-Methylcyclohexen dehydratisieren, dieses nach SCHRAUTH u. QUASEBARTH (C. 1924. II. 326) in p-[Methylcyclohexyl]-phenol überführen, letzteres in ca. 20%ig. KOH mit 3%ig. KMnO_4 bei 0—5° oxydieren. Kp.₁₃ 127—130°. Amid, aus Essigester, F. 67°. Durch diese Darst. ist zugleich die Konst. des p-[Methylcyclohexyl]-phenols bewiesen, nämlich $\text{C}_6\text{H}_{10} > \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (p). — *Phenylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (nach III), Kp.₁₃ 149—150°, fast geruchlos. — Erhitzen auf 390° (72 Stdn.) ergab etwas *1-Methylcyclohexen-(I)* (nach IV). — *1-Methylcyclopentan-1-carbonsäurephenylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Darst. der Säure nach NAMETKIN u. DELEKTORSKY (C. 1924. I. 2252). Kp.₁₄ 137°. — Erhitzen wie vorst. ergab etwas *1-Methylcyclopenten-(I)*. Zum Vergleich aus 1-Methylcyclopentanol-(1) durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 90—120° u. Dest. über Na dargestellt (vgl. auch CHAVANNE u. DE VOGEL, C. 1928. II. 37). Kp. 76°. Quantitative Best. durch längeres Schütteln mit wss. Mercuriacetatlg., wobei auf 1 Mol. KW-stoff 2 Moll. Mercurioacetat abgeschieden werden. — *Hexadecen-(I)*. Aus Walrat. Kp.₁₂ 149—154°, F. 3,4—4,1°. 52-std. Erhitzen auf 310° ergab kein Acetylen, aber etwas *Dimeres*, $\text{C}_{32}\text{H}_{64}$, F. 52—53°. — *Naphthensäure* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Kp.₁₉ 150—165°. *Amid*, aus W., F. 104—108°. — *Phenylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Kp.₁₃ 161—171°, schwach, angenehm riechend. — *Phenyl-naphthen*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$. Aus vorigem bei 320° (42 Stdn.), dann 350° (24 Stdn.) in geringer Menge. Sulfonierbar. — *Naphthensäure-p-methoxyphenylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Aus dem Chlorid (Kp.₁₃ 83—100°) u. Hydrochinonmonomethyläther. Kp.₁₃ 198—210°. — *p-Methoxyphenyl-naphthen*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$. Aus vorigem bei 340° (72 Stdn.). Kp.₁₃ 150°, l. in k. konz. H_2SO_4 (tieforangefarbt). — Phenyllessigsäurephenylester lieferte, mit 20% Bleicherde unter Rückfluß 9 Stdn. auf 200° erhitzt, etwas [p-Oxyphenyl]-benzylketon, F. 141°, u. [o-Oxyphenyl]-benzylketon, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, gelbe Krystalle, F. 55°, Kp.₂₃ ca. 165°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1127—38. 1/5. Würzburg, Univ.) LINDENBAUM.

Bernhard Flürscheim und Eric Leighton Holmes, *Hexaaminobenzol*. Das bisher unbekannt *Hexaaminobenzol* konnte durch Red. des Trinitrotriaminobenzols mit Phenylhydrazin hergestellt werden. Auch das bis jetzt nur als Hydrochlorid isolierte *Pentaaminobenzol* konnte auf diesem Wege als freie Base gewonnen werden. Das *Hexaaminobenzol* liefert ein *Hexaacetylderiv.*, ein *Tripikrat* u. ein *Tetrahydrochlorid*.

Versuche. Durch Red. von Trinitrotriaminobenzol mit Phenylhydrazin bei 140—200° *Hexaaminobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$, schwach braune, kub. Oktaeder, in einer H_2 -Atmosphäre, F. 247—248° unter Zers., Verfärbung bei ca. 180°, in Luft liegt der Zersetzungspunkt bei 255°; wl. in k. W. u. Phenylhydrazin, unl. in Anilin, Nitrobenzol, Chinolin, Pyridin, Dimethylanilin u. Amylalkohol. Mit Acetanhydrid *Hexaacetaminobenzol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_6$, aus verd. Eg. F. 356—357°, Zers. bei 363°; *Tetrahydrochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$, 4 HCl, graubraune Nadeln, kein F., Zers. bei ca. 240°, l. in W.; *Tripikrat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_{21}\text{N}_{15}$,

dunkelgrünes nicht schmelzendes Pulver. Aus 2,4,6-Trinitro-1,3-diaminobenzol in Phenylhydrazin bei 120—200° im H₂-Strom. *Pentaaminobenzol*, C₆H₁₁N₅, dunkelbraune Krystalle, in einer H₂-Atmosphäre, F. 228°, l. in W., unl. in organ. Lösungsm. *Pentanitrilanilin* liefert mit Anilin in Aceton *2,4,6-Trinitro-1-amino-3,5-dianilinobenzol*, C₁₈H₁₄O₆N₆, aus Nitrobenzol rote Krystalle vom F. 264° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1929. 330—37. Febr. Royal Inst.) TAUBE.

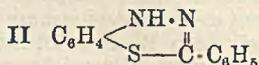
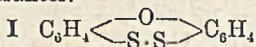
Hugo Bauer und Johanna Becker, *Untersuchungen über Verbindungen aus dem Gebiete des „Germanins“* (Bayer 205). Vff. haben Verss. unternommen, durch Variation der verschiedenen Gruppierungen im Molekül des *Germanins* zu neuen trypanocidwirksamen Substanzen zu gelangen u. so Einblicke in den Zusammenhang zwischen chem. Konst. u. chemotherapeut. Wrkg. zu gewinnen. Am Molekül des *Germanins* (I) wurden die folgenden Veränderungen vorgenommen: Statt der Naphthalinsulfosäuren wurden Benzolsulfosäuren eingeführt, später auch Aminobenzolarsinsäuren, von denen eine Verstärkung der Wrkg. besonders erwartet wurde. Ferner wurde versucht, die Harnstoffbrücke durch die nachstehenden Reste zu ersetzen: Thioharnstoff, Oxalyl, Malonyl, Diäthylmalonyl, Phthalyl, Isophthalyl u. Terephthalyl. Alle Substanzen waren schwach oder gar nicht wirksam. Auch der Ersatz der Methylgruppen in I durch Propyl oder Isopropyl, die Einführung weiterer Methylgruppen sowie auch die Entfernung der Methylgruppen schwächen die Wrkg. des Präparats. Es scheint, daß nur das Molekül, so wie es als Ganzes vorliegt, seine therapeut. Eigenart zeigt u. die Wrkg. nicht von einer einzelnen Gruppierung herrührt.



Versuche. Zur Gewinnung von Substanzen der Germaninreihe läßt man zuerst ein Nitrobenzoylchlorid auf eine Aminonaphthalinsulfosäure einwirken (Cl des Chlorids tritt mit einem H der Aminogruppe zusammen), die entstandene Verb. wird reduziert, wodurch eine neue NH₂-Gruppe entsteht, auf die man wieder ein Nitrobenzoylchlorid einwirken läßt. Die neue Verb. wird wiederum reduziert u. die entstandene Aminoverb. mit Phosgen zum Harnstoffderiv. kondensiert. Bei der Ausführung dieser Synthesen wurden einige noch nicht bekannt gewesene Säurechloride verwendet: *3-Nitro-4-methyl-1-benzoylchlorid*. p-Tolunitril wird nach PFEIFFER (C. 1918. I. 1029) nitriert u. das entstandene 3-Nitro-4-methyl-1-cyanbenzol verseift. 3-Nitro-4-methylbenzol-1-carbonsäure aus Methanol umkrystallisiert. F. 187°. Mit der berechneten Menge PCl₅ lebhaft Rk. Durch Erwärmen am W.-Bad vervollständigt. POCl₃ abdestilliert. Rückstand Kp.₂ 139—140°. Schwach gelbliches, stark lichtbrechendes Öl. Erstarrt bei 11° krystallin. *5-Nitro-2,4-dimethyl-1-benzoylchlorid*. m-Xylidin wird über die Diazoverb. in 2,4-Dimethyl-1-cyanbenzol verwandelt, dieses wird nitriert u. verseift. Die 5-Nitro-2,4-dimethylbenzoesäure wird wie oben mit PCl₅ behandelt. Nach dem Abdestillieren des POCl₃ erstarrt der Rückstand. In Chlf. aufgenommen, dieses abdestilliert, auf Ton abgepreßt. F. ca. 58°. *3-Nitro-4-methoxy-1-benzoylchlorid*. Aus der Säure mit PCl₅. Aus Chlf. Krystalle. F. (unscharf) 43—46°. *3-Nitro-4-dimethylamino-1-benzoylchlorid*. Darst. analog. Sehr schwer krystallisierbar. Es wird eine Zusammenstellung der Formeln zahlreicher dargestellter Verbb. der Germaninreihe gegeben. (Arb. Staatsinstitut exp. Therapie u. GEORG SPEYER-Haus Frankfurt a. M. 1928. 16 Seiten. Sep.) WILLSTAEDT.

Praphulla Chandra Guha und Tejendra Nath Ghosh, *Versuche zur Synthese des o-Mercaptophenylhydrazins*. Diese Verb. ist aus o-Mercaptanilin nicht erhältlich, da sich dasselbe bei der Diazotierung zu o-Phenylendiazosulfid cyclisiert. Um diesen Ringschluß zu verhindern, sind Vff. vom *o,o'*-Diaminodiphenylsulfid ausgegangen. Aber dessen Diazoniumsalz läßt sich weder reduzieren, z. B. mit SnCl₄ oder Na₂SO₃, noch kuppeln, z. B. mit Anilin oder K-Äthylxanthogenat. In allen Fällen u. auch aus dem Diazoniumsalz für sich entstand eine braune teerige M., aus der eine gewisse Menge der Verb. I isoliert werden konnte. Die Diazoverb. wird also zu *o,o'*-Dioxydiphenylsulfid zers., welches sich anhydriert. — Sodann wurde *o,o'*-Diacetaminodiphenylsulfid dargestellt. Dieses sollte nitrosiert u. dann reduziert werden. Aber die Nitrosierung gelang auf keine Weise. — Schließlich wurde noch Verb. II dargestellt, deren

Hydrolyse zum gewünschten Prod. führen konnte. Aber in der Kalischmelze wurde nicht nur der Ring geöffnet, sondern auch der S abgespalten, denn beim Ansäuern erhielt man außer Benzoesäure reichlich H_2S , jedoch kein Prod. mit Mercaptan- oder Hydrazincharakter.



Versuche. *Oxydiphenylendisulfid*, $C_{12}H_{10}OS_2$ (I). *o,o'*-Diaminodiphenylidisulfid in konz. HCl diazotieren, 1 Stde. in Eis stehen lassen, braungelben Nd. schnell abfiltrieren. Dieser zers. sich bei Raumtemp. oder auch unter W. zu einem bräunlichen Öl, welches mit Dampf dest. wird. Hellgelbes, eigentümlich riechendes Öl, Kp. 231° unter Zers. u. Entw. stechend riechender Dämpfe, unl. in Säuren u. Alkalien. H_2SO_4 -Lsg. rötlich, Lieferte mit Sn u. HCl sehr wenig eines mercaptanartigen Prod. — *o,o'*-Diacetaminodiphenylidisulfid, $C_{10}H_{10}O_2N_2S_2$, aus Aceton, F. 154° . — *6-Phenyl-2,3-benzo-1,4,5-thiodiazin*, $C_{13}H_{10}N_2S$ (II). Benzoylphenylhydrazin mit S 24 Stdn. auf $190-200^{\circ}$ erhitzen, schwarze teerige M. mehrfache mit h. starker HCl ausziehen, Filtrate in viel W. gießen. Gelbliche Platten aus A., F. 109° . (Journ. Indian Inst. Science. Serie A. 12. 31—35. 22/1. Dacca, Univ., u. Bangalore, Indian Inst. of Sc.) LB.

Kaoru Matsumiya und Hisakazu Nakata, Organische Verbindungen des Arsens.
VI. *Elektrolytische Reduktion einiger Arylarsinsäuren.* (V. vgl. C. 1927. II. 1251.) Es ist bekannt, daß Arsinsäuren in alkal. Lsg. nicht elektrolyt. reduziert werden. Die Verss. der Vf. haben ergeben, daß die AsO_3H_2 -Gruppe auch in saurer Lsg. nicht merklich reduziert wird, wenn Kathoden mit geringer Überspannung angewandt werden (Pt, Ni, Cu). Es gelingt so, 3-Nitro-4-oxypheylarsinsäure ausschließlich im NO_2 zu reduzieren. Ferner ist die Säurekonz. von großem Einfluß auf den Rk.-Verlauf; in verd. HCl erfolgt Red. zur Arsinstufe, in konz. HCl Red. zur Arsenstufe. — *3,3'-Azoxy-4,4'-dioxypheyl-1,1'-diarsinsäure*, $C_{12}H_{12}O_9N_2As$. Durch kathod. Red. von 3-Nitro-4-oxypheylarsinsäure in 2,5-n. HCl (Pt-Kathode). Gelbe Nadeln aus W. Wird bei 210° dunkel u. zers. sich allmählich. L. in h. W., A., wl. in k. W., Säuren, unl. in Aceton, Ä., Bzl., Chlf., CS_2 . Daneben entsteht *3-Amino-4-oxypheylarsinsäure*, $C_6H_8O_4NAs + \frac{1}{2} H_2O$, wird bei 170° dunkel u. zers. sich langsam. Mit Bichromat + HCl tiefrot. *Acetylverb.* $C_8H_{10}O_6NAs$. Dieselben Prodd. (neben geringen Mengen einer nicht näher untersuchten Substanz) bei Verwendung von Cu- oder Ni-Kathoden. — *3,4-Diaminophenylarsinsäure*, $C_6H_8O_3N_2As + \frac{1}{2} H_2O$. Aus 3-Nitro-4-aminophenylarsinsäure in starker methylalkohol. HCl mit Cu-Kathode. Kleine Nadeln aus W. Wird bei 140° dunkel, F. 158° (Zers.). Mit Bichromat violett. — *p-Arsenoanilin*, $C_{12}H_{12}N_2As_2$. Aus 4-Aminophenylarsinsäure in 11-n. HCl mit Hg-Kathode. $C_{12}H_{12}N_2As_2 + 2 HCl + H_2O$, gelb. — *4-Oxypheylarsin*, C_6H_7OAs . Aus 4-Oxypheylarsinsäure in 1-n. HCl mit Hg-Kathode. Schwachgelbe Nadeln. Wird bei 75° rot, Zers. bei 155° . — *p-Arsenophenol*, $C_{12}H_{10}O_2As_2$. Aus 4-Oxypheylarsinsäure in 6-n. HCl mit Hg-Kathode. Gelblichbraunes Pulver. Zers. sich bei 200° . (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 12. 63—68. Jan.) OSTERTAG.

Charles Stanley Gibson, John Dobney Andrew Johnson und Barnett Levin, Verbindungen vom Tryparsamidtyp. I. Spaltung der N-Phenylalanin-4-arsinsäure und ihres Amids. Um die verschiedene therapeut. Wrkg. von opt. isomeren Arsenverbb., die der N-Phenylglycinamid-4-arsinsäure (Tryparsamid) analog konstituiert waren, zu untersuchen, wurde *d,l-N-Phenylalanin-4-arsinsäure* (I) in die akt. Komponenten gespalten u. der therapeut. Wert der racem. u. opt.-akt. Arsinsäuren verglichen. I wurde durch Kondensation des Na-Salzes der p-Arsanilsäure (Atoxyl) mit α -Brompropionsäure hergestellt u. daraus durch Esterifizierung der COOH-Gruppe der *Monomethyl-u.-äthylester* erhalten, von denen der Methylester bei Einw. von NH_3 *d,l-N-Phenylalaninamid-4-arsinsäure* (II) lieferte. Die opt. Spaltung von I (vgl. E. FOURNEAU u. O. NICOLITCH, C. 1929. I. 746) über die Brucinsalze führte zu den opt. Isomeren, die in W. erheblich weniger l. waren als die racem. Verb. Die opt.-akt. Ester unterschieden sich von der racem. Form ebenfalls durch ihre geringere Löslichkeit u. ihre höher liegenden Schmelzpunkte. Die aus den akt. Methylestern mit NH_3 erhaltenen entsprechenden Amidsäuren zeigten die entgegengesetzte Drehung als die Ausgangsester, wurden aber bei der Verseifung mit NaOH wieder in die opt.-akt. Säuren mit der ursprünglichen Drehungsrichtung übergeführt. Bei der Darst. der reinen opt.-akt. Amidsäuren aus der racem. Verb. mit Chinin lagen die Drehungswerte bedeutend höher als bei den aus den opt.-akt. Estern erhaltenen Verbb. Bei der Hydrolyse der

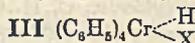
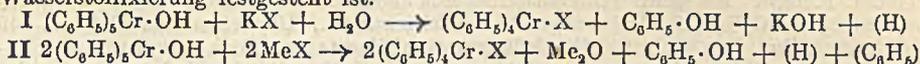
rechtsdrehenden l-Amidsäure mit überschüssiger NaOH war die Lsg. der erhaltenen Arsinsäure linksdrehend, die Werte lagen jedoch infolge eingetretener Racemisierung bedeutend niedriger als sie bei der reinen Säure in gleichen Konz. beobachtet wurden.

Versuche. *d,l-N-Phenylalanin-4-arsinsäure*, $C_9H_{12}O_6NAs$ (I). Durch Kochen einer Lsg. von α -Brompropionsäure in W. mit dem Na-Salz der p-Aminophenylarsinsäure (Atoxy). Aus W. Nadeln, Zers. bei 207—210°. In k. W. zu ca. 0,5, in sd. W. zu 6% l. Ll. in verd. Mineralsäuren, Essigsäure, h. A. u. h. CH_3OH . Wl. in Aceton, unl. in Bzl. u. A. Reduziert ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. *d,l-Äthylester*, $C_{11}H_{16}O_6NAs$. Aus verd. A. doppelbrechende Prismen, F. 175—177° (Zers.). Ll. in A. u. h. W. *d,l-Methylester*, $C_{10}H_{14}O_6NAs$. Aus W. Nadeln, F. 181° (schwache Zers.). — *d,l-N-Phenylalaninamid-4-arsinsäure*, $C_9H_{13}O_6N_2As$ (II). Aus dem Methylester mit wss. NH_3 unter Eiskühlung u. Stehenlassen der Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Aus sd. W. Nadeln, F. 233—240° (Zers.). Ebenfalls aus α -Brompropionamid u. Atoxy, F. 244°. — Bei der Red. von I mit Na-Hydrosulfit Bldg. eines stark S-haltigen, gelben Körpers, mit SO_2 in konz. HCl-Bldg. einer krystallinen Verb. — *Brucinsalz der d-N-Phenylalanin-4-arsinsäure*, $C_9H_{12}O_6NAs \cdot 2C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot 7H_2O$. Aus einer sd. Lsg. von I in NaOH u. Brucin. Aus W. Blättchen. $[\alpha]_D^{20} = -10,61^\circ$ in W. Daraus die d-Säure. Nadeln, F. 220—221° (Zers.). $[\alpha]_D^{20} = +56,40^\circ$ als Di-Na-Salz in W. *l-Säure*. $[\alpha]_D^{20} = -55,94^\circ$ als Di-Na-Salz in W. — *d-Äthylester* von I. Aus der d-Säure. F. 275—276°. $[\alpha]_D^{20} = +127,9^\circ$ in A. $[\alpha]_D^{20} = +103,0^\circ$ als Na-Salz in W. — *l-Äthylester*. $[\alpha]_D^{20} = -125,8^\circ$ in A. $[\alpha]_D^{20} = -102,8^\circ$ als Na-Salz in W. — *d-Methylester*, aus der d-Säure. Lange Nadeln, F. 277—278° (Zers.). Kaum l. in W. $[\alpha]_D^{20} = +117,6^\circ$ als Na-Salz in W. — *l-Methylester*. $[\alpha]_D^{20} = -116,3^\circ$ als Na-Salz in W. — Bei Überführung der akt. Methylester in die Amidsäuren wurden Prodd. erhalten, die aus W. in Nadeln vom F. 242—243° krystallisierten. Dabei zeigte die Amidsäure aus d-Methylester $[\alpha]_D^{20} = -13,3^\circ$ als Na-Salz in W., die Amidsäure aus l-Methylester $[\alpha]_D^{20} = +13,9^\circ$ als Na-Salz in W. Beim Kochen dieser Amidsäuren mit NaOH Bldg. der akt. Formen von I. — Bei Aufspaltung von II mit Chinin über das *Chininsalz der Amidsäure*, $C_9H_{13}O_4N_2As \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2$, $[\alpha]_D^{20} = -123,8^\circ$ in W., reine *l-Amidsäure* in Nadeln, F. 247° (Zers.). $[\alpha]_D^{20} = -17,88^\circ$ als Na-Salz in W. u. *d-Amidsäure*, $[\alpha]_D^{20} = +16,5^\circ$ als Na-Salz in W. — Bei Hydrolyse der opt.-akt. Amidsäuren betrug die Drehung der Endlsg. $[\alpha]_D^{20} = -28,5^\circ$. (Journ. chem. Soc., London 1929. 479—88. März. London, S. E. 1. Guy's Hospital Medical School [Univ.].)

POETSCH.

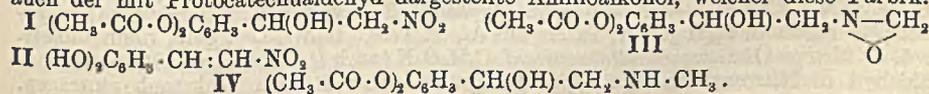
Fr. Hein, *Über den Mechanismus der abnormen Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds und eine eigenartige Wasserstoffbindung an Tetraphenylchromsalze*. Unter Mitarbeit von: O. Schwartzkopf, K. Hoyer, K. Klar, W. Eißner, W. Clauß und W. Just. (Vgl. C. 1928. I. 2385.) Nachdem in früheren Arbeiten festgestellt worden war, daß bei Einw. von Salzen auf Pentaphenylchromhydroxyd überwiegend eine abnorme Salzbdg. unter Eliminierung einer Phenylgruppe u. Bldg. von Tetraphenylchromsalzen stattfindet, wird jetzt dem Verbleib dieser Phenylgruppe weiter nachgeforscht, nachdem schon qualitativ festgestellt worden war, daß erhebliche Mengen Phenol bei der Rk. entstehen. Es ergibt sich folgendes: Die Phenylgruppe tritt nicht, wie zuerst angenommen wurde, vorübergehend frei auf, um dann durch den Luftsauerstoff zu Phenol oxydiert zu werden, da letzteres sich auch bei völligem Luftabschluß im Stickstoffstrom bildet. Auch waren Verss., eine evtl. entstehende freie Phenylgruppe durch Umsetzung mit Triphenylmethyl zu Tetraphenylmethan nachzuweisen, erfolglos. Bei den quantitativen Messungen des gebildeten Phenols ergab sich, daß in wasserfreien Lösungsm. nur 50% Phenol, statt sonst 100% gebildet wurden (vgl. II). Daraus wird geschlossen, daß das gefundene Phenol sich durch intramolekulare Umsetzung mit dem benachbarten im Mol. befindlichen Hydratwasser bildet. In Ggw. von Ammoniak (als Ersatz von W.) bildet sich jedoch kein Anilin, sondern auch nur Phenol. Da Ammoniakate der Base nicht vorhanden sind, reagiert die 5. Phenylgruppe also nur mit solchen Lösungsm.-Moll., die durch Solvation an der Base selbst fixiert sind. Nach der Gleichung I ist die hydrolyt. Phenolbdg. mit einer Entbindung von Wasserstoff verknüpft. Da nie eine Gasentw. nachzuweisen war, so wurde angenommen, daß der Wasserstoff an der Base haften bleibt. Schließlich gelang es, ihn mit Hilfe von Methylblau nachzuweisen, das dabei in Leukomethylenblau überführt wurde. Ferner wurde festgestellt, daß der Wasserstoff tatsächlich am Tetraphenylchromsalz haftet, welches dadurch seine Eigg. nicht merklich ändert, wie denn auch durch frühere (nicht veröffentlichte) Verss. festgestellt worden war, daß bei der Hydrierung nach PAAL ein geringer H-Verbrauch zu verzeichnen war,

obgleich das Tetraphenylchromsalz keine Veränderung erleidet. Der Wasserstoff ist am Salz so locker fixiert, daß er schon bei der Isolierung partiell abgegeben wird. — Vf. neigt zu der Annahme, daß der Wasserstoff ähnlich wie bei gewissen Schwermetallhydriden, z. B. Pd_xH , gebunden u. etwa am Chrom nach der Formel III lokalisiert ist. Die Tetraphenylchromsalze wären also die ersten Verbindungen, bei denen die bisher nur an Metallen beobachtete, zwischen fester Lsg. u. Atombindung stehende Wasserstofffixierung festgestellt ist.



Versuche. *Pentaphenylchromhydroxyd-Tetrahydrat* wird mit Salzen umgesetzt, u. zwar zunächst in W. Durch Zusatz von NaOH wird das bei der Rk. gebildete Phenol als Na-Phenolat in die W.-Schicht überführt. Es wurde 100,5% der Theorie an Phenol gefunden. — Der Vers. wird in absol. A. unter Ausschluß der Luft wiederholt (unter Stickstoff). Es wurden 106% der Theorie an Phenol gefunden. — Die völlig entwässerte Base wird mit Salzen unter Stickstoff umgesetzt. Die Anhydrobase ist in reinem trockenem Chlf. spielend löslich. Der Chlf.-Schicht wird wie oben das Phenol entzogen: 48,3% d. Th. Bei einem anderen Vers. wurden 57,8% Phenol erhalten. Bei der Umsetzung des *Pentaphenylchrombiphenolats* mit Salzen zeigte sich, daß hier die 5. Phenylgruppe unter gleichen Bedingungen fester sitzt; es wurden nur 2 Moll. Phenol, nicht wie zu erwarten gewesen wäre, 3 Moll. erhalten. Dagegen lieferte das *Tetraphenylchromtriphenolat* bei der Umsetzung mit Salzen, wie erwartet, 3 Moll. Phenol. — Die krystallwasserhaltige u. die entwässerte Base werden in Ggw. von NH_3 mit Salzen umgesetzt. Die Basen verändern sich durch Ammoniak nicht, u. mit KJ sowohl wie mit $(\text{NH}_4)\text{Br}$ bildet sich das schon früher beschriebene *Tetraphenylchromjodid* bzw. *-bromid*. Auch erfolgte Phenolabscheidung, die Probe auf Anilin fiel negativ aus. — Der Nachweis des bei dieser abnormen Salzbdg. auftretenden Wasserstoffs mit Methyleneblau wird wegen der Luftempfindlichkeit des Leukomethyleneblaus u. der Chromsalze unter Stickstoff in zugeschmolzenen SCHLENK-Gefäßen durchgeführt. Bei den quantitativen Verss. wurde der reine Farbstoff, das *Methyleneblau B extra* der Bad. Anilin- u. Sodafabrik, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{ClS}$, benutzt. Der Katalysator wurde nach BUSCH u. STÖVE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 49 [1916]. 1063) bereitet. Das auf CaCO_3 bzw. BaSO_4 niedergeschlagene $\text{Pd}(\text{OH})_2$ wurde sofort mit Formaldehyd zu Pd reduziert. Für die Belichtungsverss. wurde eine Osram-Nitra-Halbwattlampe (100 Kerzen) in ca. 15 cm Entfernung benutzt. Die Base wurde meist erst in Ggw. des Acceptors mit $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ zu dem in W. l. Tetraphenylchromchlorid umgesetzt. Belichtung erhöhte die Umsetzung des Wasserstoffs mit dem Farbstoff. Bzgl. der Ausführung der Verss. u. der Messung des durch die Dehydrierung verbrauchten Methyleneblaus muß auf das Original verwiesen werden. — Daß die Tetraphenylchromsalze zur Wasserstofffixierung befähigt sind, ohne ihre Eigg. merklich zu ändern, wird weiterhin durch Hydrierung des Tetraphenylchromjodids u. -chlorids nach PAAL bewiesen. App. u. ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung im Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1151 bis 1167. 1/5. Leipzig, Univ.) FIEDLER.

S. Kanao, *Über die Bildung von sekundären Aminoalkoholen aus den Aldoximen*. II. (*Studien über die Alkamine*. III.) [I. (II.) vgl. C. 1929. I. 2410.] Die Kondensation von aromat. Aldehyden mit Nitroparaffinen wird durch phenol. OH-Gruppen erschwert. Dieser Übelstand läßt sich durch Acetylierung der OH beseitigen. So kondensiert sich *Diacetylprotocatechualdehyd* mit Nitromethan glatt zum *Nitroalkohol* I. Dieser wird durch sd. wss.-alkoh. Mineralsäure oder alkoh. KOH in II, durch sd. Acetanhydrid + Na-Acetat in das Diacetylderiv. von II übergeführt u. läßt sich zum entsprechenden *prim. Aminoalkohol* reduzieren. Reduziert man aber in Ggw. von Formaldehyd, so entsteht der *sek. Aminoalkohol* IV. Als Zwischenprod. ist der *Aldoxim-N-äther* III anzunehmen. Ersatz des Formaldehyds durch andere aliphat. u. aromat. Aldehyde führt zu den entsprechenden sek. Aminoalkoholen, welche gut krystallisierte Dioxalate bilden u. durch Oxydationsmittel ähnlich dem Adrenalin rosarot gefärbt werden. Aber auch der mit Protocatechualdehyd dargestellte Aminoalkohol, welcher diese Farbkr.

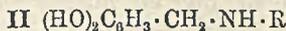
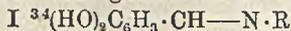


am intensivsten zeigt, besitzt keine gefäßverengernde Wrkg., wahrscheinlich infolge der Benzylgruppe.

Versuche. *Diacylprotocatechualdehyd*, $C_{11}H_{10}O_5$. Mit Acetanhydrid u. Na-Acetat oder 30%ig. KOH bis zur schwach alkal. Rk., dann ausäthern. Säulen aus Lg., F. 55°. *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}O_4N_2$, schwach bräunliche Platten, F. 136°. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-nitroäthanol-(I)*, $C_{12}H_{13}O_5N$ (I), Platten aus A., Nadeln aus Toluol, F. 155°. Mit konz. H_2SO_4 tiefrot, mit alkal. Cu-Lsg. kirschrot. — *3,4-Dioxy- ω -nitrostyrol*, $C_8H_7O_4N$ (II), orangefrote Nadeln aus A., Blättchen aus Bzl., F. 146 bis 147°. Alkal. Lsg. tiefrot. Mit $FeCl_3$ grün, auf Zusatz von Soda purpurrot. H_2SO_4 -Lsg. carminrot bis violett. — *Diacylderiv.*, $C_{12}H_{11}O_6N$, gelbliche Nadeln aus A. oder Lg., F. 118°. H_2SO_4 -Lsg. blutrot. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-aminoäthanol-(I)*. Aus I mit Zinkstaub in 30%ig. Essigsäure, Zn mit H_2S ausfällen, Filtrat nach Zusatz von Oxalsäure eindampfen. Das Dioxalat, $C_{13}H_{17}O_9N$, bildet Täfelchen aus A., F. 153° (Aufschäumen). Wss. Lsg. wird durch J u. NH_4OH rosarot gefärbt. Daraus mit NH_4OH die Base, I. in Ä. Die Red. von I gelingt auch mit Na- oder Al-Amalgam in saurer Lsg. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[methylamino]-äthanol-(I)* (IV). Aus I wie vorst. unter Zusatz von 35%ig. Formalin. Dioxalat, $C_{15}H_{19}O_9N$, Tafeln aus A., F. 168°. Nach Kochen mit verd. HCl durch $FeCl_3$ Grünfärbung. Hydrochlorid, $C_{13}H_{18}O_5NCl$, Tafeln aus absol. A., F. 155—156°. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[heptylamino]-äthanol-(I)*. Mit Önanthol in 75%ig. Essigsäure. Dioxalat, $C_{21}H_{31}O_9N$, Blättchen aus verd. A., F. 175°. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[benzylidenoximino]-äthanol-(I)*, $C_{19}H_{19}O_5N$ (analog III). Mit Benzaldehyd u. weniger Zinkstaub, äth. Auszug mit Bisulfit u. Bicarbonat waschen. Tafeln aus verd. A., F. 161—162°. Mit sd. verd. Säuren Abscheidung von Benzaldehyd, mit alkal. Cu-Lsg. Bldg. von CuOH. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[benzylamino]-äthanol-(I)*. Durch Red. des vorigen. Dioxalat, $C_{21}H_{23}O_9N$, Platten, F. 168°. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[piperonylamino]-äthanol-(I)*. Mit Piperonal. Dioxalat, $C_{22}H_{23}O_{11}N$, Tafeln, F. 192°. H_2SO_4 -Lsg. grün bis weinrot, später grün. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[3',4'-diacetoxybenzylamino]-äthanol-(I)*. Mit Diacylprotocatechualdehyd. Dioxalat, $C_{25}H_{27}O_{13}N$, Tafeln aus A., F. 201°. Mit J intensiv rosarot. H_2SO_4 -Lsg. gelb, dann violett. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[3'-methoxy-4'-acetoxybenzylamino]-äthanol-(I)*. Mit Acetylvanillin. Dioxalat, $C_{24}H_{27}O_{12}N$, Schuppen aus A., F. 210°, sonst wie voriges. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[furfurylamino]-äthanol-(I)*. Mit Furfurol. Dioxalat, $C_{19}H_{21}O_{10}N$, Büschel aus A., F. 162—163°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 36—42. März.)

LINDENBAUM.

S. Kanao, Über die Bildung von sekundären Aminoalkoholen aus den Aldoximen. III. (Studien über die Alkamine. IV.) [II. (III.) vgl. vorst. Ref.] In Fortsetzung der im vorst. Ref. beschriebenen Verss. wurde *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-nitropropanol-(I)* dargestellt. Dieses ist beständiger als das analoge Nitroäthanol, denn es läßt sich nicht zum Styrol dehydratisieren. Die aus ihm gewonnenen sek. Aminoalkohole der Aminopropanolreihe sind denen der Aminoäthanolreihe sehr ähnlich. — Die physiol. Wrkg. des Adrenalins beruht sicher zum großen Teil auf der am β -C-Atom haftenden $CH_3 \cdot NH$ -Gruppe. Um dies zu beweisen, hat Vf. über die *Aldoxim-N-äther* I einige sek. Amine II dargestellt, in welchen die R-NH-Gruppe am α -C-Atom haftet. Dieselben geben mit J etwas schwächere Rotfärbung als Adrenalin. Die Verbb. I färben sich am Licht intensiv gelb.



Versuche. *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-nitropropanol-(I)*, $C_{13}H_{15}O_7N$. Durch Schütteln von Diacylprotocatechualdehyd u. Nitroäthan mit $KHCO_3$ -Lsg. Platten, F. 61°. H_2SO_4 -Lsg. orange bis rot, dann violett. — Darst. der folgenden Verbb. wie im vorst. Ref. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-aminopropanol-(I)*. Dioxalat, $C_{15}H_{19}O_9N$, Tafeln aus A., F. 183°. J-Rk. positiv. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[methylamino]-propanol-(I)*. Dioxalat, $C_{16}H_{21}O_9N$, Tafeln aus verd. A., F. 175°. Mit J blauviolett. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[heptylamino]-propanol-(I)*. Dioxalat amorph. Mit J rosarot. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[benzylidenoximino]-propanol-(I)*, $C_{20}H_{21}O_6N$, Nadeln aus PAe., F. 118°. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[benzylamino]-propanol-(I)*. Dioxalat, $C_{22}H_{25}O_9N$, F. 184°. — *1-[3,4-Diacetoxyphenyl]-2-[3',4'-diacetoxybenzylamino]-propanol-(I)*. Dioxalat, $C_{26}H_{29}O_{13}N$, Tafeln aus A., F. 179°. H_2SO_4 -Lsg. gelb, dann violettrot. — *Methyl-3,4-dioxybenzylidenoximid*, $C_8H_9O_3N$ (nach I). In Lsg. von Protocatechualdehyd u. Nitromethan in 30%ig. Essigsäure unter Rühren Zinkstaub eintragen.

Bräunliche rhomb. Tafeln aus A., Zers. bei 228°. — *3,4-Dioxybenzylmethylamin* (nach II). Voriges weiter reduzieren, Zn mit H_2S ausfällen, Filtrat mit Oxalsäure verdampfen. Man erhält das *neutrale Oxalat*, $(C_9H_{11}O_2N)_2 \cdot C_2H_2O_4$, rhomb. Prismen aus Essigester, dann verd. A., F. 208°. Rkk. mit J u. $FeCl_3$ positiv. — *3,4-Diacetoxybenzylmethylamin*. Mit Diacetylprotocatechualdehyd. *Dioxalat*, $C_{14}H_{17}O_8N$, Blättchen, F. 130°. — *Äthyl-3,4-dioxybenzylidenoximid*, $C_9H_{11}O_3N$, Prismen, F. 251°, nur in Eg. l. — *3,4-Dioxybenzyläthylamin*. *Oxalat*, $(C_9H_{13}O_2N)_2 \cdot C_2H_2O_4$, Nadeln, F. 205°. — *Propyl-3,4-dioxybenzylidenoximid*, $C_{10}H_{13}O_3N$, rhomb. Tafeln, Zers. bei 237°. — *3,4-Dioxybenzylpropylamin*. *Oxalat*, $(C_{10}H_{15}O_2N)_2 \cdot C_2H_2O_4$, Tafeln, F. 207°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 42–45. März.)

LINDENBAUM.

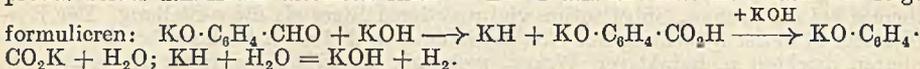
Herbert Henry Hodgson und Thomas Alfred Jenkinson, *Der Einfluß von Substituenten auf die Reimer-Tiemannreaktion*. Zur Feststellung des Mengenverhältnisses der bei der REIMER-TIEMANN-Rk. aus Phenolen gebildeten o- u. p-Oxyaldehyde wurde eine Anzahl von Phenolen dieser Rk. unterworfen u. die Menge der entstehenden Aldehyde nach zwei Methoden, die auf der Isolierung ihrer p-Nitrophenylhydrazone (vgl. HODGSON u. BEARD, C. 1926. II. 193) beruhen, bestimmt. Dabei ergaben sich für den Quotienten aus der gebildeten o- zur p-Verb. folgende Resultate: Aus *Phenol* nach Methode a) für das Verhältnis $o/p = 0,72$, nach Methode b) $o/p = 0,6$; *o-Kresol* a) 0,56, b) 0,48; *m-Kresol* a) 0,52, b) 0,46; *o-Chlorphenol* a) 2,1, b) 1,6; *m-Chlorphenol* a) 0,79, b) 0,71; *m-Bromphenol* a) 0,94, b) 0,72; *m-Jodphenol* a) 0,94, b) 0,78. Nach diesen Ergebnissen war die p-Stellung im Phenol in Übereinstimmung mit der Elektronentheorie bei der arom. Substitution viel reaktionsfähiger als die o-Stellung. Der Einfluß von Cl in der 5-Stellung ließ sich dahin deuten, daß die 4-Stellung bei den kombinierten direkten u. induktiven Wrkgg. mehr als die 2-Stellung unter Ansteigen des Verhältnisses der o- zur p-Verb. (0,6 nach 0,71) desaktiviert wurde. Dies ließ sich auch aus den beim m-Kresol erhaltenen Resultaten folgern, wo das Verhältnis o/p noch weiter durch die Wrkgg. der CH_3 -Gruppe verringert wurde. Die ungewöhnliche Rk.-Fähigkeit der 2-Stellung im 6-Chlorphenol, verglichen mit der 4-Stellung, ließ sich am besten durch die Annahme erklären, daß das positive Feld des Cl-Atoms das negative des O-Atoms genügend stark anzieht, um die 2-Stellung von einer ster. Hinderung durch das O-Atom zu entlasten, während beim o-Kresol gerade das Entgegengesetzte eintritt. Die Resultate beim m-Brom- u. m-Jodphenol stimmen mit der Desaktivierung in der Reihenfolge $Cl > Br > J$ überein.

Versuche. Das betreffende Phenol wurde in NaOH gel., Chlf. zugegeben u. das Gemisch am Rückflußkühler 2 Stdn. lang erhitzt. Methode a. Das Rk.-Prod. wurde darauf mit HCl angesäuert u. unverändertes Phenol, Chlf. u. der o-Oxyaldehyd durch Dampfdest. übergetrieben. Das aus dem Dest. abgetrennte Öl wurde in Eg. gel., bei 70° mit überschüssigem p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid versetzt u. dieses Gemisch zum wss. Teil des Dest. zugegeben. Das entstandene Hydrazon wurde bei 80–90° getrocknet u. gewogen. Nach Entfernen von überschüssigem p-Nitrophenylhydrazin mit Aceton wurde das unveränderte Phenol als Br-Verb. bestimmt. Die Mutterlauge mit dem nicht flüchtigen p-Oxyaldehyd wurde analog mit einer wss. Lsg. von p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat behandelt u. das Hydrazon wie oben bestimmt. Methode b. Das gesamte Rk.-Gemisch wurde in Eg. gel., filtriert, darauf in zwei Hälften geteilt u. im ersten Teil durch Dest. der o-Oxyaldehyd nach a. bestimmt. In der zweiten Hälfte wurde dann der Gesamtgeh. der Hydrazone der o- u. p-Verb. ermittelt. (Journ. chem. Soc., London 1929. 469–71. März. Huddersfield, Techn. Coll.)

POETSCH.

Gunther Lock, *Zur Kenntnis der „oxydierenden“ Wirkungen der Alkalien*. II. *Aromatische Oxyaldehyde*. (I. vgl. C. 1929. I. 50.) Vf. hat die Einw. von KOH auf andere arom. Oxyaldehyde studiert. — *m-Oxybenzaldehyd* liefert fast quantitativ andere arom. Oxyaldehyde, unterscheidet sich aber insofern vom Salicylaldehyd, als die H-Entw. erst gegen 190° beginnt. Auch fällt auf, daß die beim Mischen mit KOH auftretende Gelbfärbung des Phenolats ohne Wärmezufuhr bald wieder verschwindet. Die Ursache beider Erscheinungen liegt darin, daß der Aldehyd zunächst die CANNIZZAROSCHE Rk. erleidet, d. h. Disproportionierung in Säure u. Alkohol, deren K-Salze farblos sind. Bei höherer Temp. (ca. 190°) wirkt das KOH nur auf den Alkohol ein, denn ein Parallelvers., $Aldehyd + KOH$ bzw. $Alkohol + KOH$, zeigte, daß in beiden Fällen die H-Entw. bei ca. 190° beginnt. — *6-Brom-, 4- u. 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd* erleiden ebenfalls die CANNIZZAROSCHE Rk., obwohl etwas schwieriger als m-Oxybenzaldehyd. Ferner liefert das 4-Nitroderiv. kaum 40% der berechneten Menge Alkohol, während

die Ausbeute an Säure die berechnete etwas übersteigt. Offenbar wird während der Disproportionierung der Alkohol vom KOH weiter angegriffen. Dieser *4-Nitro-3-oxybenzylalkohol* weist zufällig denselben F. auf wie der isomere *4-Oxy-3-nitrobenzylalkohol* (vgl. FISHMAN, C. 1921. I. 321), ist aber verschieden von diesem (F.-Depression ca. 30°). — *p-Oxybenzaldehyd* erleidet nicht die CANNIZZAROSCHE Rk. Aus seiner Lsg. in 50%/ig. KOH wurde er nach 5-wöchigem Stehen unter Luftabschluß wieder zurückgewonnen. Damit stimmt überein, daß *p-Oxybenzylalkohol* in der Kalischmelze erst bei ca. 165°, *p-Oxybenzaldehyd* schon bei ca. 110° H entwickelt unter Bldg. von *p-Oxybenzoesäure*. — *Protocatechualdehyd* verhält sich trotz des m-ständigen OH genau wie *p-Oxybenzaldehyd*, mit dem er übrigens auch in manchen anderen Eigg. übereinstimmt. — Nach diesen Befunden war das Verh. der beiden Monomethyläther des Protocatechualdehyds von Interesse. *Vanillin* verhält sich wie *p-Oxybenzaldehyd*. Der störende Einfluß eines p-ständigen OH auf die CANNIZZAROSCHE Rk. ist also weder durch OH noch durch OR in m-Stellung auszuschalten. *Isovanillin* verhält sich wie *m-Oxybenzaldehyd*; die H-Entw. beginnt erst bei ca. 190°. — Zusammenfassung: 1. o- u. p-Oxyaldehyde werden durch KOH-Lsgg. nicht verändert u. reagieren mit festem KOH ab ca. 110° unter Dehydrierung, d. h. Bldg. molekularer Mengen Oxysäure u. H. Dasselbe gilt für m,p-Dioxyaldehyde. 2. m-Oxyaldehyde werden durch KOH-Lsgg. disproportioniert (CANNIZZAROSCHE Rk.). Bei höherer Temp. wirkt das KOH auf den Oxyalkohol unter H-Entw. u. Bldg. von Oxysäure, so daß die Endprodd. beider Rk.-Arten dieselben sind. — Die 1. Rk.-Art läßt sich auch wie folgt



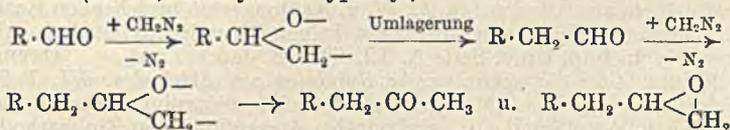
Versuche. *m-Oxybenzaldehyd*. 1. Mit ca. 8 Teilen festem KOH u. einigen Tropfen W. 2 Stdn. bei 190—240°. Erhalten 95% H u. 91% *m-Oxybenzoesäure*. 2. In 50%/ig. KOH eingetragen, 1 Stde. auf 50—60° erwärmt, eben angesäuert, mit NaHCO₃ übersätt., ausgeäthert. Auszug hinterläßt 94% *m-Oxybenzylalkohol*, C₇H₇O₂, aus Bzl., F. 73° (korr.) (gutes präparatives Verf.). Aus der wss. Lsg. 94% *m-Oxybenzoesäure*. — *6-Brom-3-oxybenzaldehyd*. Durch Bromieren von *m-Oxybenzaldehyd* in Chlf. ohne Kühlung. Aus 10%/ig. Essigsäure, F. 134° (korr.). — Beim Eintragen des Aldehyds in 50%/ig. KOH fällt das gelbe Phenolat aus, welches erst nach 1-std. Erhitzen auf 70° völlig gel. ist. Weiter wie oben. 70% *6-Brom-3-oxybenzylalkohol*, C₇H₇O₂Br, Nadeln aus Toluol, dann Chlf., F. 142° (korr.), zum Nießen reizend, brennend schmeckend; wss. Lsg. farblos, alkal. Lsgg. gelblich; mit FeCl₃ blauviolett; mit Bleizucker kein, mit Bleiessig geringer, mit Bromwasser flockiger Nd.; H₂SO₄-Lsg. farblos. 80% *6-Brom-3-oxybenzoesäure*, C₇H₅O₃Br. — *6-Nitro-3-oxybenzaldehyd*. Mit 50%/ig. KOH bei 40—50° (2—3 Stdn.): 70% *6-Nitro-3-oxybenzylalkohol*, C₇H₇O₄N, Krystalle aus Chlf. u. Toluol, F. 120,5° (korr.); wss. Lsg. gelb, alkal. Lsgg. tief grüngelb; mit FeCl₃ rotviolett; mit Bleiessig tief schwefelgelber, in Eg. ll. Nd.; mit Bromwasser in h. W. ll. Nd.; H₂SO₄-Lsg. gelb. — *4-Nitro-3-oxybenzaldehyd*. Lieferte ebenso 38—39% *4-Nitro-3-oxybenzylalkohol*, C₇H₇O₄N, cremegelbe Krystalle aus Toluol, F. 97° (korr.); wss. Lsg. grüngelb, alkal. Lsgg. rotgelb; mit FeCl₃ keine Färbung; mit Bromwasser fast farblos, mit Bleiessig rötlichgelber, im Überschuß u. in Eg. ll. Nd.; H₂SO₄-Lsg. gelb. 97% *4-Nitro-3-oxybenzoesäure*, braunrote Krystalle, F. 234° (korr.). — *p-Oxybenzaldehyd*. Mit festem KOH bei 140—240° (1 Stde.): 89% H u. 87% *p-Oxybenzoesäure*, F. 210° (korr.): — *Protocatechualdehyd*. In H-Atmosphäre mit KOH bei 150—190° (1 Stde.): 89% H u. 91% *Protocatechusäure*, aus W., F. 199° (korr.). — *Vanillin*. Mit KOH 3 Stdn. bei 150—210°: 95% H u. 91% eines Gemisches von *Protocatechusäure* (71%) u. *Vanillinsäure* (20%), wie durch OCH₃-Best. festgestellt wurde. — *Isovanillin*. 1. Mit KOH 2 Stdn. bei 190—260°: 67% H. 2. In 50%/ig. KOH bei 50—70° eingetragen. Gelbes Phenolat erst nach 4-std. Erwärmen völlig gel. 86% *Isovanillylalkohol*, C₈H₁₀O₃, Krystalle aus Aceton, dann Toluol, F. 132° (korr.); wss. Lsg. farblos; mit FeCl₃ grün; mit Bromwasser klein, mit Bleiessig wenig flockiger Nd.; H₂SO₄-Lsg. bordeauxrot. 80% *Isovanillinsäure*, aus W., F. 250°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1177—88. 1/5. Wien, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Oscar L. Brady und Frank Herbert Peakin, Die Einwirkung von Semicarbazidhydrochlorid und 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid auf Aldoxime und ihre Derivate. Da Aldoxime sich bei Behandlung mit einer äquivalenten Menge Semicarbazidhydrochlorid bei Zimmertemp. allmählich in die Semicarbazone überführen lassen, haben Vff. versucht, auf diese Weise aus stereoisomeren Oximen die entsprechenden Semi-

carbazone herzustellen. Dabei lieferten aber die α - u. β -Formen des *p*-Methoxy-, *m*-Nitro- u. *p*-Nitrobenzaldoxims dieselben Semicarbazone, da der Bldg. des Semicarbazons wahrscheinlich eine Hydrolyse zum Aldehyd vorausging. Die *N*-Methylderiv. der Oxime reagierten infolge ihrer größeren Hydrolysegeschwindigkeit viel schneller als die Oxime selbst. *O*-Methylbenzaldoxim wurde nur langsam in das Semicarbazon übergeführt. — α -*m*-Nitrobenzaldoxim lieferte in alkoh. Lsg. bei Zimmertemp. mit einer Lsg. von Semicarbazidhydrochlorid *m*-Nitrobenzaldehydsemicarbazon vom F. 244° (bei schnellem Erhitzen). — 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid reagierte in 2-n. HCl mit den Aldoximen u. ihren Derivv. etwas schneller unter prakt. quantitativer Bldg. der 2,4-Dinitrophenylhydrazone. α -*p*-Nitrobenzaldoxim lieferte *p*-Nitrobenzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon in 93,5%ig. Ausbeute. Analog entstand aus *N*-Methylo-methoxybenzaldoxim das 2,4-Dinitrophenylhydrazon in 99,9% Ausbeute. Danach war diese Rk. zur quantitativen Best. kleiner Mengen Oxime geeignet. So konnten in einer gesätt. wss. Lsg. von *o*-Methoxybenzaldoxim mit Hilfe der 2,4-Dinitrophenylhydrazinr. 0,868 g gefunden werden, während eine direkte Best. durch Extraktion mit Ä. 0,880 g ergab. — *O*-Methylbenzaldoxim, das sich nur schlecht mit Säuren hydrolysieren ließ, wurde beim Schütteln mit einer Lsg. des 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorids innerhalb von 2 Tagen quantitativ in Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon übergeführt, aus dem durch Erwärmen mit mäßig konz. H₂SO₄ Benzaldehyd erhalten wurde. (Journ. chem. Soc., London 1929. 478—79. März. London, Univ. Coll., Ralph Forster Lab. of Organic Chem.) POETSCH.

Erich Mosettig, Über die Einwirkung von Diazomethan auf Piperonal. II. (I. vgl. C. 1928. II. 550.) Vf. hat festgestellt, daß die nicht ketonartige Verb. C₁₀H₁₀O₃ Safraloxyd ist. Der Beweis gelang durch Vergleich mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat u. Überführung in kristallisierte Derivv. Safraloxyd liefert mit HCl ein kristallisiertes Chlorhydrin, welches nach Überwindung gewisser Schwierigkeiten auch aus dem fraglichen Rk.-Prod. erhalten werden konnte. Leichter gelingt die Anlagerung von Dimethylamin u. Piperidin unter den von KRASSUSKY u. Mitarbeitern (C. 1927. II. 40. 41) angegebenen Bedingungen. Die so entstehenden Aminoalkohole bilden gut kristallisierte Salze. — Die Bldg. des Piperonylmethylketons u. Safraloxyds kann nach dem von ARNDT u. EISTERT (C. 1928. I. 2825) gegebenen Schema wie folgt erklärt werden (R = 3,4-Methylendioxyphenyl):



Die von MEERWEIN u. BURNELEIT (C. 1928. II. 2001) geäußerte Auffassung trifft also nicht zu. Zudem hat Vf. festgestellt, daß Acetopiperon unter denselben Bedingungen wie Piperonal mit CH₂N₂ nicht reagiert. Nach vorläufigen Verss. scheinen auch Acetoveratron u. Acetophenon nicht, dagegen Piperonylmethylketon langsam unter Bldg. eines Oxyds zu reagieren. Die Rolle, die der CH₃OH im Falle des Piperonals spielt, läßt sich vorläufig noch nicht erklären.

Versuche. Safraloxyd. Aus Safral in feuchtem Ä. mit HgO u. J, dann längeres Schütteln mit KOH-Pulver. Kp.₉ 140—145°. Wird durch Aufkochen mit einem H₂SO₄-getränkten Bimssteinstückchen zu 3,4-Methylendioxyhydrozimtaldehyd (Semicarbazon, F. 192—193,5°) isomerisiert. — Chlorhydrin C₁₀H₁₁O₃Cl. Aus vorigem in PAE. mit HCl-Gas (Überschuß vermeiden) unter Eiskühlung. Krystalle aus PAE., F. 47—48,5°. — 2- oder 3-Piperidino-1-[3',4'-methylendioxyphenyl]-propanol-(3 oder 2), C₁₅H₂₁O₃N. Safraloxyd mit Piperidin-W. (1:1) 1 Stde. schütteln, 6 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzen, mit W. u. Ä. behandeln, äth. Lsg. mit 5%ig. HCl ausziehen, alkalisieren usw. Rohprod. liefert mit HCl-Gas in Ä. das Hydrochlorid, C₁₅H₂₂O₃NCl, Krystalle aus Essigester + Tropfen A., F. 165—167°. Pikrat, C₂₁H₂₄O₁₀N₄, hellgelbe Blättchen aus A., F. 178—180°. Aus dem Hydrochlorid die freie Verb., nach Wochen erstarrend, F. 42 bis 44°. — 2- oder 3-Dimethylamino-1-[3',4'-methylendioxyphenyl]-propanol-(3 oder 2), C₁₂H₁₇O₃N. Ebenso mit 33%ig. wss. NH(CH₃)₂. Erstarrt nicht. Pikrat, C₁₈H₂₀O₁₀N₄, dunkelgelbe Krystalle aus A., F. 164—165°. Hydrochlorid bildet sehr zerfließliche Krystalle. — Zur Einw. von CH₂N₂ auf Piperonal dieses in Lsg. von 2 Moll. CH₂N₂ in Ä.-CH₃OH (5:1) bei —15° eintragen, nach Entfärbung (2—4 Tage) wie früher. Nach Abscheidung des Piperonylmethylketons aus der äth. Lsg. erhaltenes Öl (Kp.₁₂ 145

bis 155°) in wenig absol. CH_3OH lösen, auf -20° kühlen, Acetopiperon absaugen, Rückstand der Mutterlauge 2-mal dest. Dieses Prod. lieferte mit Piperidin u. $\text{NH}(\text{CH}_2)_2$ die oben beschriebenen Verb. Zur Darst. des Chlorhydrins wurde es erst mit W.-Dampf dest., Destillat in Ä. aufgenommen, Ä.-Rückstand im Kugelrohr im Vakuum dest. Nach Einleiten des HCl mußte bei ca. -10° tagelang stehen gelassen werden, bis Krystalle erschienen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1271—78. 1/5. Wien, Univ.) LB.

Y. Tanaka und **T. Midzuno**, *Über eine neue Darstellungsmethode des Homopiperonylamins*. Vor kurzem hat TAKAMOTO (C. 1928. I. 2399) Furylnitroäthylen mit gutem Erfolge elektrolyt. zum Furyläthylamin reduziert. Dieses Verf. haben Vff. zur Red. des dieselbe Seitenkette enthaltenden *Methylendioxy- ω -nitrostyrols* benutzt. Als Kathodenfl. diente ein Gemisch von A., Eg. u. HCl , als Elektroden Pb. 5 g wurden bei 20—25° mit 4 Amp. in $3\frac{1}{2}$ Stdn. zu *Homopiperonylamin*, Kp.₁₇ 145°, reduziert. Ausbeute 76%. *Hydrochlorid*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$, Schuppen, F. 208°. *Oxalat*, $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Schuppen, Zers. bei 218—219°. *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{N}_4$, citronengelbe Säulen, F. 175°. *Chloroplatinat*, $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2\text{PtCl}_6$, citronengelbes Pulver, Zers. bei 220°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 47—48. März.) LINDENBAUM.

T. Kondo und **S. Tanaka**, *Synthese der 3-Methoxy-4-äthoxy-6-äthylbenzoesäure*. (Vgl. C. 1929. I. 1112.) Aus dem Rk.-Prod. von $\text{CH}_3\text{-COCl}$ auf Guajacoläthyläther (l. c.) wird das 3-Methoxy-4-äthoxyacetophenon (F. 79°) durch Krystallisation möglichst abgeschieden, die Mutterlauge nach CLEMMENSEN reduziert, u. das Prod. fraktioniert dest. So erhält man 4-Methoxy-6-äthoxyäthylbenzol, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Kp.₅ 107°. Daraus mit $\text{CH}_3\text{-COCl}$ 3-Methoxy-4-äthoxy-6-äthylacetophenon, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Oktaeder aus A., F. 81,5 bis 82,5°, u. aus diesem durch Oxydation mit NaOJ 3-Methoxy-4-äthoxy-6-äthylbenzoesäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$, Nadeln aus W., F. 133—134°. Diese, die l. c. beschriebene isomere Säure u. auch 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzoesäure (F. 141—142°) werden durch konz. KOH bei 230° zu derselben 3,4-Dioxy-6-äthylbenzoesäure (F. 164—165°) entalkyliert, woraus die Richtigkeit der Konst.-Formeln folgt. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 49—50. März.) LINDENBAUM.

Goro Shima, *Über die elektrolytische Reduktion von Aldehyden*. V. *Zimtaldehyd*. (IV. vgl. C. 1928. II. 2331.) Zimtaldehyd wird in einer mit etwas A. versetzten gesätt. NaHCO_3 -Lsg. an einer Hg-Kathode mit 70%/ig. Ausbeute zu β -Phenylpropylalkohol, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (Kp.₈ 115°; Kp.₁₂ 120°; Kp. 235°) reduziert. Geringere Ausbeuten erhält man in einem aus Äthylacetat, A., W. u. Kaliumacetat bestehenden Katholyten; in 60%/ig. Essigsäure erhält man überhaupt keinen Phenylpropylalkohol. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 12. 69—72. Jan.) OSTERTAG.

Goro Shima, *Über die elektrolytische Reduktion von Aldehyden*. VI. *Vollständige Reduktion der Carbonylgruppe*. (V. vgl. vorst. Ref.) Die elektrolyt. Red. von Aldehyden R-CHO zu den KW-stoffen R-CH_3 verläuft bei Anwendung von Zinkkathoden noch besser als bei den bisher fast ausschließlich hierfür verwandten Cd-Kathoden. Es wurden so reduziert: *Anisaldehyd* zu *Methyl-p-tolyläther* (Kp.₁₃ 66—70°, Kp. 175°), *Salicylaldehyd* zu *o-Kresol* (Nadeln, Kp.₂₀ 93—94°, Kp. 189—190°), *p-Oxybenzaldehyd* zu *p-Kresol* (Kp. 200—202°), *Vanillin* zu *3,4-Dioxytoluol* (Kp. 219—221°), *Piperonal* zu *3,4-Methylendioxytoluol* (Kp. 193—194°). Einfluß verschiedener Vers.-Bedingungen auf die Ausbeuten s. Original. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 12. 73—80. Jan.) OSTERTAG.

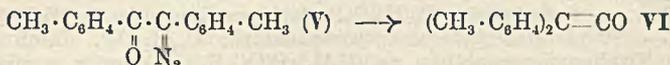
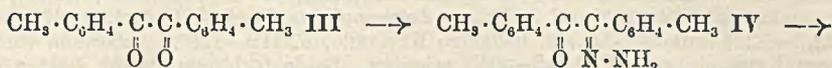
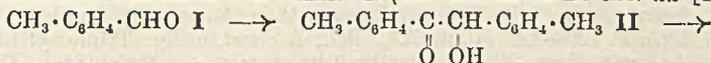
B. M. Margosches, **Karl Fuchs** und **Walter Ruzicka**, *Zur Kenntnis des Sättigungsvermögens der Harzsäuren*. IV. (III. vgl. C. 1928. I. 2884.) Besprechung der für Abietinsäure aufgestellten Formeln unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Best. der Jodzahl u. Plussäure nach MARGOSCHES, mit dem Hinweise auf die Übereinstimmung der Resultate mit den Formeln nach A. GRÜN u. nach L. RUZICKA. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36. 115—18. Berlin.) WITTKA.

Henry Gilman und **Fulton B. Flick**, *Tetra-p-tolyläthylen*. Die von SCHWARTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14 [1881]. 1516) aus *Toluol*, chl. u. AlCl_3 dargestellte u. als *Tetra-p-tolyläthylen* bezeichnete Verb. vom F. 215° ist, wie schon aus den Unters. von ELBS u. WITTICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18 [1885]. 347) hervorgeht, als *Dimethylantracen* aufzufassen. Als wahres Tetra-p-tolyläthylen, $\text{C}_{30}\text{H}_{28}$, ist die von STAUDINGER u. GOLDSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 49 [1916]. 1923) durch Zers. von *Di-p-tolyldiazomethan* gewonnene Verb. vom F. 151° anzusehen, denn sie liefert, wie Vff. fanden, bei der Oxydation mit CrO_3 -Eg. in 67%/ig. Ausbeute *Di-p-tolylketon*. (Identifiziert durch Überführung in das entsprechende Oxim u. durch den Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege erhaltenem Di-p-tolylketon.) Analog der Darst.

von *Tetra-phenyläthylen* konnte das *Tetra-p-tolyläthylen* durch folgende Rkk. gewonnen werden: 1. Durch Erhitzen des Rk.-Prod. aus *Di-p-tolylcarbinol* u. HCl (bzw. HBr) für sich allein oder mit Pyridin. 2. Durch Erhitzen des blauen *4,4'-Dimethylthiobenzophenons* mit Cu. 3. Durch Einw. von Di-p-tolylketon auf *Di-p-tolylketen-Chinolin* (STAUDINGER u. KON, LIEBIGS Ann. 384 [1911]. 38, vgl. folgendes Ref.). 4. Durch Red. von Di-p-tolylketon u. *p-Tolylpinakon* nach STEINKOPF u. WOLFRAM (LIEBIGS Ann. 430 [1923]. 113). Die so erhaltenen Prodd. geben mit dem aus Di-p-tolyldiazomethan gewonnenen *Tetra-p-tolyläthylen* keine Schmelzpunktsdepression u. lassen sich durch Belichtung, Erwärmen oder durch Aufbewahren in HBr-Eg. nicht in eine höher schm. Verb. überführen. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 461—63. 15/4. Ames, Jowa, U. S. A., State Coll.)

HILLGER.

Henry Gilman und **Chester E. Adams**, *Di-p-tolylketen*. Das bisher unbekannt, zur Darst. von *Tetra-p-tolyläthylen* (vgl. vorst. Ref.) benötigte *Di-p-tolylketen* (VI) haben Vff. auf folgendem Wege synthetisiert: Der nach GATTERMANN u. KOCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 1149) hergestellte *p-Tolylaldehyd* (I) wurde mit KCN zum *p-Toluoin* (II) kondensiert. Zweckmäßig arbeitet man in H-Atmosphäre. II wurde nach der Vorschrift von STIERLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22 [1889]. 380)



in *p-Tolil* (III) überführt. Das so gewonnene Prod. liefert mit überschüssigem Hydrazinhydrat das *p-Tolilhydrazon* (IV) (CURTIUS u. KASTNER, Journ. prakt. Chem. 83 [1911]. 222). Die Überführung von IV in *Azo-p-tolil* (V) durch Oxydation läßt sich bei Anwendung eines Rührwerks in 5 Stdn. bewirken. Die Lsg. des Azo-p-tolils in Bzl. wurde über CaCl₂ getrocknet, das Bzl. im Vakuum in CO₂-Atmosphäre abdest. u. der Rückstand bis zum Aufhören der Stickstoffentw. auf 80—90° erhitzt. Das so gebildete Di-p-tolylketen (VI) gibt mit W. *Di-p-tolyllessigsäure*, mit A. entsteht *Di-p-tolyllessigsäureäthylester*. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 464—65. 15/4. Ames, Jowa, U. S. A., State Coll.)

HILLGER.

A. Arbusow und **B. Arbusow**, *Über die Struktur des Boydschen Chlorids*. Vff. haben die Rk. zwischen Triphenylcarbinol u. PCl₃ (vgl. BOYD, C.1923. III. 36), die zur Bldg. des sehr beständigen Chlorids (C₆H₅)₃COCl₂ führt, einer eingehenden Prüfung unterzogen. BOYD hat sich hauptsächlich mit der Frage beschäftigt, ob das Chlorid dem dreiwertigen P[(C₆H₅)₃CO]Cl₂ oder dem fünfwertigen (C₆H₅)₃C·P·OCl₂ entspricht u. mit der damit eng verknüpften Frage nach der Bldg. von Triphenylmethylphosphinsäure bei Einw. von Triphenylcarbinol auf PCl₃. Außerdem untersuchte er die molekulare Umgruppierung des Chlorids bei Einw. von alkoh. KOH zur Triphenylmethylphosphinsäure. BOYD entschied, daß das Chlorid dem dreiwertigen P entspricht, er nimmt aber auch die Existenz des dem fünfwertigen P entsprechenden Chlorids an. Phosphorigsäureester P(OR)₃ (R = Alkyl) gehen mit Halogenalkylen in Phosphorsäureester RPO(OR)₂ über, unter Übergang von dreiwertigem P in den fünfwertigen (ARBUSOW, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 38. 161). Bei Einw. von Triphenylbrommethan auf die Phosphorigsäureester waren deshalb die entsprechenden Diester der Triphenylmethylphosphinsäure mit fünfwertigem P zu erwarten. Bei Ersatz der beiden Cl-Atome im BOYDschen Chlorid durch Oxyalkylgruppen sollten die entsprechenden Diester erhalten werden. Falls die auf beiden Wegen erhaltenen Diester ident. sind, so ist der P im BOYDschen Chlorid fünfwertig, sollten sie verschieden sein, so ist der P des Chlorids dreiwertig. Vff. versuchten zunächst Diester der Formel (C₆H₅)₃CP·O(OR)₂ herzustellen. Durch Einw. von *Triphenylbrommethan* auf die Ester der phosphorigen Säure wurden der *Methyl-*, *Äthyl-*, *n-Propyl-*, *Isopropyl-* u. *Isobutyl-ester* der *Triphenylmethylphosphinsäure* erhalten. Die Herst. derselben Ester aus Na- u. K-Alkoholat u. BOYDschem Chlorid begegnete größeren Schwierigkeiten. Es konnte nur 1 Cl zum OR umgewandelt werden. So wurde der *Äthyl-*, *Isopropyl-* u. *Isobutyl-chlorest* dargestellt. Die Verseifung der Diester führte zur *Triphenylmethylphosphinsäure* u. dasselbe Prod. wurde bei der Verseifung der Chloroester erhalten. Das BOYD-

sche Chlorid wird durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalilaugen in Triphenylcarbinol u. phosphorige Säure gespalten. Erhitzen des Chlorids mit A. unter Normaldruck führt zu *Triphenylcarbinol*; unter Druck entsteht *Triphenylmethan*. Triphenylcarbinol reagiert mit dem BOYDSchen Chlorid unter HCl-Entw. u. Bldg. von *Triphenylmethyl-esterchlorid der Triphenylmethylphosphinsäure*, $(C_6H_5)_3COP(O)(Cl)C(C_6H_5)_3$, das durch Verseifung in Triphenylmethylphosphinsäure übergeht. Bei der Einw. von Triphenylcarbinol auf das MENSCHUTKINSche Chlorid $C_2H_5OPCl_2$ bildet sich das entsprechende Esterchlorid, das durch Verseifung ebenfalls in Triphenylmethylphosphinsäure übergeht. — Die Frage der Wertigkeit des P im BOYDSchen Chlorid konnte trotz des großen Versuchsmaterials nicht gelöst werden.

Versuche. Die Darst. des BOYDSchen Chlorids konnte dadurch vereinfacht u. abgekürzt werden, daß die Rk. zwischen Triphenylcarbinol u. PCl_3 in Bzl.-Lsg. durchgeführt wurde. — *Triphenylmethylphosphinsäureester*; sie wurden hergestellt durch portionsweises Zusetzen von 1 Mol. Triphenylbrom- bzw. -chlormethan zum entsprechenden Ester der phosphorigen Säure, $P(OR)_3$ unter vorsichtigem Erwärmen. — *Methylester*, $C_{21}H_{21}O_3P$; er bildet sich in 2 Formen, farblose u. gelbe Krystalle. F. der farblosen Form 157—158°; F. der gelben Form 158—159°. — Der *Athylester*, $C_{23}H_{25}O_3P$, konnte nur mit Triphenylbrommethan hergestellt werden. Krystalle (aus Bzl. + Lg.), F. 120—121°; ll. in CCl_4 , Bzl., A.; zwl. in Lg. Triphenylchlormethan reagiert nicht mit dem Phosphorigsäureäthylester. — *n-Propylester*, $C_{25}H_{29}O_3P$; Bldg. analog. F. 109—110°; all. in Bzl. — *Isopropylester*, $C_{25}H_{29}O_3P$; farblose Krystalle, F. 122,5—123° (aus Bzl.-Lg.) u. hellgelbe Krystalle, F. 119—120°. Außerdem wurden farblose Krystalle von F. 216,5—217° erhalten. Beide farblosen Prodd. hatten dasselbe Mol.-Gew. — *Isobutylester*, $C_{27}H_{33}O_3P$; farblose Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 96 bis 96,5°. — *Triphenylmethyl-diphenylphosphinoxyd*, $C_{31}H_{25}OP$, durch allmähliche Zugabe von Triphenylbrommethan zu $(C_6H_5)_2P(OC_6H_5)(iso)$ unter vorsichtigem Erwärmen. Farblose Krystalle aus Bzl.; F. 227,5—228°. — *Esterchloride der Triphenylmethylphosphinsäure*, $(C_6H_5)_3CP(O)(OR)(Cl)$, dargestellt durch Zugabe von 1 Mol. BOYDSchen Chlorids zu 2 Moll. des mit viel Bzl. vermischten trockenen Na-Alkoholats. — *Athylester*, $C_{21}H_{20}O_2ClP$; Krystalle aus Bzl.; F. 125—126°. — *Isopropylester*, $C_{22}H_{22}O_2ClP$, F. 164—165°. — *Isobutylester*, $C_{23}H_{24}O_2ClP$; F. 103—103,5°. — Der entsprechende Methylester konnte nicht in reiner Form erhalten werden. — Aus K-n-Propylat in Bzl. u. BOYDSchem Chlorid wurde eine Verb. vom F. 101° (schmilzt nochmals bei 107—108°) erhalten.

Längeres Kochen des BOYDSchen Chlorids mit H_2O verwandelt es in Triphenylcarbinol. Gleiches Resultat beim Erhitzen des Chlorids in H_2O im Einschmelzrohr bzw. beim Erhitzen des Chlorids mit KOH oder wss. NH_3 . Erhitzen des Chlorids mit absol. A. im Einschmelzrohr führte zu Triphenylmethan, desgleichen beim Erhitzen des Chlorids mit wss. A. u. H_2SO_4 . — Die Verseifung der Ester der Triphenylmethylphosphinsäure (Erhitzen mit wss. HCl im Einschmelzrohr) ergab stets Triphenylmethylphosphinsäure. Die Verseifung der Esterchloride der Triphenylmethylphosphinsäure (mit H_2O im Einschmelzrohr) ergab Triphenylmethylphosphinsäure als einziges Rk.-Prod.

Das *Reaktionsprod. aus Triphenylcarbinol und $C_2H_5OPCl_2$* (F. 118—125°) wurde mit wss. HCl auf 185° erhitzt; es bildete sich Triphenylmethylphosphinsäure. Ein bei der Herst. des BOYDSchen Chlorids in Bzl.-Lsg. erhaltenes Nebenprod. (braune M.) lieferte bei der Verseifung mit HCl ebenfalls Triphenylmethylphosphinsäure. — Bei der Einw. von 2 Moll. Triphenylcarbinol u. Bzl. auf das BOYDSche Chlorid bildete sich unter HCl-Entw. eine feste M., die bei der Verseifung mit wss. HCl ebenfalls Triphenylmethylphosphinsäure lieferte. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 217—53. Kasan, Org. chem. Lab. Univ.)

SCHÖNFELD.

Hatsumi Katagishi, Yoshinobu Ginbayashi und Motooki Matsui, *Das anodische Verhalten von substituierten Essigsäuren. I. Diphenylessigsäure*. Die Elektrolyse von *Diphenylessigsäure* (konz. Lsg. des K-Salzes + etwas H_2SO_4 , Elektroden Pb oder Pt) liefert *Diphenylcarbinol* u. *Diphenylessigsäurediphenylmethylester*. Bei Anwendung von Gleichstrom überwiegt das Carbinol, bei Anwendung von Wechselstrom der Ester. Die Wechselstromelektrolyse empfiehlt sich in allen Fällen, in denen die Ausgangsmaterialien oder die Rk.-Prodd. nicht kathod. weiter reduziert werden können. Die Bldg. von Carbinol u. Ester erfolgt durch Vorgänge, die nicht voneinander abhängig sind. — *Diphenylessigsäurediphenylmethylester*, $C_{27}H_{22}O_2$. Prismat. Krystalle aus A. F. 106°. Verseifung gibt Diphenylcarbinol u. Diphenylessigsäure. — *Diphenylcarbinol*.

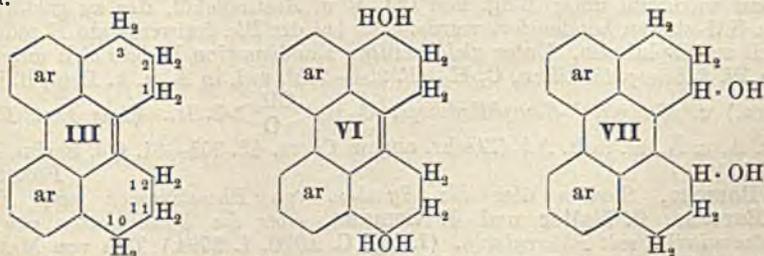
F. 65,5°; Kp. 298°. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 12. 57—62. Jan.)

OSTERTAG.

Harry R. Dittmar, *Die Zersetzung der Triphenylessigsäure durch Schwefelsäure*. Die Rk. $(C_6H_5)_3C \cdot CO_2H \rightarrow (C_6H_5)_3C \cdot OH + CO$ verläuft als Rk. 1. Ordnung. Verschiedene Substanzen, darunter W., K_2SO_4 , Na_2SO_4 , Eg., Dimethylpyron, Aceton, Phenol, Acetophenon u. Crotonsäure, verzögern die Rk. HCl beeinflusst die Rk. bei niederen Konz. nicht, H_3PO_4 wirkt bei hohen Konz. als schwacher negativer Katalysator. Die Trennungswrg. der negativen Katalysatoren nimmt mit dem Logarithmus ihrer Konz. zu. — Die negativen Katalysatoren sind im vorliegenden Falle Verbb., die mit H_2SO_4 Additionsverbb. bilden; diese Tatsache stützt die von TAYLOR (C. 1923. III. 344) aufgestellte Theorie der negativen Katalyse. — Es liegen Anzeichen dafür vor, daß Triphenylessigsäure in H_2SO_4 von über 90% Mol.-Verbb. bildet. Ähnliches gilt für das Verh. gegen starke HCl u. HNO_3 . Hieraus kann man schließen, daß die Zers. der Triphenylessigsäure auf der Bldg. eines unbeständigen Komplexes mit H_2SO_4 beruht. — Aus der therm. Analyse des Systems *Triphenylcarbinol-H₂SO₄* ergibt sich die Existenz einer Verb. $(C_6H_5)_3C \cdot OH + 4 H_2SO_4$ (nadelförmige Krystalle, F. 39,0°). — Die Ähnlichkeit der Zers. von Triphenylessigsäure durch H_2SO_4 mit der Einw. von H_2SO_4 auf *Ameisensäure*, *Oxalsäure* u. *Äpfelsäure* läßt darauf schließen, daß diese Rkk. nach demselben Mechanismus verlaufen. — *Triphenylessigsäure*. Aus $(C_6H_5)_3CMgCl$ u. CO_2 . F. 264° (Zers.). $NaC_{20}H_{15}O_2 + H_2O$. Leicht verwitternde nadelförmige Krystalle. Bei sehr langsamem Eindunsten der wss. Lsg. zerfließliche Tafeln eines höheren Hydrats (?). Die Zers. durch H_2SO_4 wurde durch Messung des entwickelten CO verfolgt. — Die Löslichkeit von Triphenylessigsäure in *Essigsäure* bei 25° zeigt einen Anstieg von 10-n. $CH_3 \cdot CO_2H$ an, was Bldg. einer Molekülverb. anzeigt. (Journ. physical Chem. 33. 533—56. April. Madison [Wisconsin], Univ. of Wisconsin.) OST.

Frederick A. Mason, *Chemie des Perylens*. Zusammenfassender Bericht mit Literaturnachweis. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 111—14. 137—40. März.) LB.

Alois Zinke und **Norbert Schniderschitsch**, *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate*. XXII. Mitt. (XXI. vgl. C. 1929. I. 2052.) Es wird die Red. von *Perylen I* mit H_2 u. einer 10% Pd enthaltenden Pd-Kohle nach dem Verf. von FOKIN-WILLSTÄTTER (HOUBEN, Methoden der organ. Chemie, 496ff.) beschrieben, die zum *Octahydroperylen II* neben wenig *Hexahydroperylen III* führte, das mit dem von ZINKE u. UNTERKREUTER (Monatsh. Chem. 40 [1919]. 405) durch Red. von I mit HJ erhaltenen Prod. ident. war. Es wird angenommen, daß die H_2 -Anlagerung an den 1-, 2-, 3-, 10-, 11- u. 12-Stellen erfolgt gemäß Formelbild III mit einer Äthylenbindung, deren Absättigung mit H_2 dann zu II führt. Der weiteren H_2 -Aufnahme steht der rein aromat. Charakter der nichthydrierten Kerne entgegen. Die analoge Red. von 3,10- u. 1,12-*Perylenchinon* (IV bzw. V) führte zu den entsprechenden *Hexahydroperylen-diolen* (VI bzw. VII), durch ihre *Diacetylderiv.* charakterisiert. Daneben ergaben sich bei fraktionierter Krystallisation des aus V erhaltenen Prod. aus verd. A. noch geringe Mengen einer höher hydrierten Verb. vom F. 146—150° (*Octahydroderiv.*?). Dagegen konnte beim 3,9-*Perylenchinon* ein einheitliches Hydrierungsprod. nicht erhalten werden.



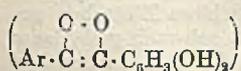
Versuche. *Octahydroperylen*, $C_{20}H_{20}$. 2-std. Schütteln von feinst zerriebenem I mit einer bei 230—240 mm Hg Überdruck mit H_2 gesätt. Suspension des Katalysators in Eg. bei 19—23° u. Fällung des Filtrates hiervon mit W. Farblose Blättchen aus verd. Eg. u. verd. A., F. 159—161°. Lsg.-Farbe in konz. H_2SO_4 schwach gelb, beim Erwärmen gelbbraun, dann braunrot. — *Hexahydroperylen*, $C_{20}H_{18}$ (III). Auskochen der abgenutzten Katalysatorkohle mit Eg. u. Fällung mit W. F. der gelben Verb. aus verd. Eg. u. verdünnten A. 139° (unkorr., wie die folgenden FF.). — *Hexahydro-*

perylene-3,10-diol, $C_{20}H_{18}O_2$ (VI). 42-std. Hydrierung von IV wie bei I. Die W.-Fällung ergibt graubräunliche Nadeln, F. 298—300°. Färbt sich mit H_2SO_4 violettrot, beim Erwärmen verfärbt sich die zunächst smaragdgrüne Lsg. über Olive, Schmutzviolett nach Rot. — *Diacetylderiv.*, $C_{21}H_{22}O_4$. Gelbliche Nadeln aus Xylol, F. 342—343°. Verh. gegen H_2SO_4 wie bei vorst. Verb. — *Hexahydroperylene-1,12-diol*, $C_{20}H_{18}O_2$ (VII). Graue Nadeln aus Toluol u. A., unscharfer F. bei ca. 260°. Aus der Lsg. in verd. h. NaOH scheidet sich vermutlich das *Na-Salz* in weißen Krystallen ab. Lsg.-Farbe in H_2SO_4 orangerot, beim Erwärmen blutrot, dann braunolive, schmutziggelb u. schmutziggelb. — *Diacetylderiv.*, $C_{21}H_{22}O_4$. Weiße Krystalle aus Aceton, F. 192—194°. Verh. gegen H_2SO_4 wie bei vorst. Verb. — *Hydrierung von 3,9-Perylenechinon*. Krystallisation der W.-Fällung nach 90-std. Schütteln aus Toluol u. A., graue Blättchen, F. 251—253° unter Zers. (Monatsh. Chem. 51. 280—284. April. Graz, Univ.) HERZOG.

A. Hagemann, *Das thermische Verhalten der Phenole*. Um den Rk.-Mechanismus des therm. Zerfalls der Phenole in indifferenten Gasatmosphäre zu untersuchen, wurde eine Anzahl verschiedener Phenole unter Anwendung einer besonderen Versuchsanordnung (App. vgl. Original) der pyrogenen Dissoziation unterworfen. Beim *Phenol* selbst verlief der Prozeß bei 650—750° in Ggw. von Bimsstein unter Bldg. von CO. Die weitere Umwandlung des Restmoleküls war die gleiche wie bei der Acetylenkondensation; es trat ein Zerfall in C u. H ein u. durch den freiwerdenden atomaren H wurde unter teilweiser Hydrierung *Methan*, *Äthylen* u. *Butadien* gebildet. *Acetylen* entstand bei Temp. von 650—750° nur in Spuren. Weiter bildeten sich durch Kondensation der :CH-Bruchstücke *Bzl.*, *Naphthalin*, *Anthracen*, *Phenanthren* u. *Chrysen*. — Bei 850° überlagerten sich zwei Zers.-Vorgänge, der Zerfall in CO u. Restmolekül u. der Zerfall in W. u. Restmolekül. Der weitere Verlauf gestaltete sich analog wie beim Erhitzen auf 650—750°. In Ggw. von red. Ni trat bei 300—450° eine Zers. unter Bldg. von CO ein u. das Restmolekül zerfiel vollständig in C, H u. CH_4 . Wurde in Ggw. a. k. t. K o h l e auf 650° erhitzt, zerfiel das Phenol hauptsächlich unter intermolekularer W.-Abscheidung in C u. CH_4 . Daneben fand durch den freiwerdenden H eine Red. zu Bzl. statt. — Bei der Unters. des pyrogenen Verhaltens von *m-Kresol* verlief die Zers. in Ggw. von Bimsstein unter Bldg. von CO. Die Umwandlung des Restmoleküls nach Art der Acetylenkondensation führte hier infolge der Anwesenheit der CH_3 -Gruppe im Restmolekül zu teilweise methylierten Kondensationsprodd. Dabei ging ein Teil des Kresols unter Abspaltung der CH_3 -Gruppe mit Hilfe des freiwerdenden H in Phenol über. — Der pyrogene Zerfall von *Brenzcatechin*, *Resorcin* u. *Hydrochinon* verlief einheitlich unter Abspaltung von CO. Bei Brenzcatechin u. Hydrochinon erfolgte glatte Aufspaltung in CO u. *Butadien*. Beim Resorcin entstanden neben CO Prodd., wie sie bei der Acetylenkondensation beobachtet werden. — Beim Erhitzen von *Phloroglucin* auf 320—380° bildeten sich unter Abspaltung von CO_2 u. H_2O Polymerisationsprodd. humusartiger Natur. Analoge Prodd. traten auch beim Resorcin auf. — α -*Naphthol* zerfiel unter Bldg. von CO, H u. CH_4 . Durch den H wurde ein Teil des Naphthols zu *Naphthalin* red., ein anderer Teil hydriert unter Bldg. einer Substanz der Zus. $C_{22}H_{30}$ vom F. 178,5—179,5° von unbekannter Konst. Daneben bildete sich unter Austritt von W. α -*Dinaphthylenoxyd* vom F. 182—182,5°. — Beim β -*Naphthol* vollzog sich der Abbau wiederum unter Bldg. von CO, H u. Restmolekül, das zu gasförmigen, schweren KW-stoffen kondensiert wurde. Der bei der Rk. freiwerdende H reduzierte einen Teil zu Naphthalin. Unter gleichzeitiger Kondensation bildete sich unter Austritt von W. β -*Dinaphthostilben*, $C_{22}H_{16}$ (F. 254—255°, swl. in A. u. k. Bzn., ll. in Bzl. u. h. Bzn.) u. *Methylendi- β -naphthylloxyd*, $C_{10}H_6 < \overset{CH}{\underset{O}{\text{C}}} > C_{10}H_6$. (Aus Bzn. F. 154°, swl. in k. A. u. Ä., zl. in h. A.) (Ztschr. angew. Chem. 42. 355—61. 6/4. Berlin, Techn. Hochschule.)

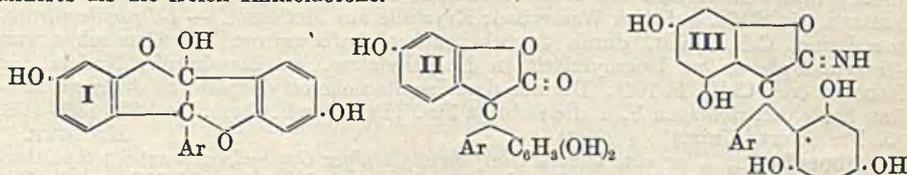
POETSCH.

W. Borsche, *Studien über die Synthese von Phenolketonen nach Hoesch*. II. **W. Borsche**, **C. Walter** und **J. Niemann**, *Über die Kondensation von Aryl-glyoxylsäurenitrilen mit Phloroglucin*. (I. vgl. C. 1926. I. 2794.) Den von MARSH u. STEPHEN (C. 1925. II. 1847) durch Einw. von *Resorcin* auf Arylglyoxylsäurenitrile gewonnenen Reaktionsprodd., die genannte Autoren als „Superoxydformen von Dioxybenzilen“ (s. nebensteh.) formulieren, kommt nicht die



Bruttoformel $\text{Ar} \cdot \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4$ zu, sondern sie sind gemäß ihrer Entstehung aus 1 Mol. Nitril u. 2 Moll. Resorcin als Lactone von 2,4,2',4'-Tetraoxytriarylessigsäuren von der Zus. $\text{Ar} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5$ aufzufassen. Da die drei in diesen Verb. enthaltenen Hydroxyle gleichmäßig

durch *Diazomethan* methylierbar sind, ist die von BORSCHÉ u. WALTER (C. 1926. I. 2794) unter Vorbehalt gegebene Formel I durch II zu ersetzen. Die zugehörigen „Ketimine“ sind als Iminolactone zu formulieren. Die Nachprüfung der Angaben von MARSH u. STEPHEN (l. c.) über die Kondensation von Arylgluxyloxysäurenitrilen mit *Phloroglucin* ergab, daß diese Rk. genau so verläuft wie die oben beschriebene mit *Resorcin*. Aus 1 Mol. Nitril u. 2 Moll. *Phloroglucin* entstehen Prodd. vom Typus III. Das durch Einw. von *Benzoylcyanid* auf *Phloroglucin* erhaltene Iminolacton, $C_{20}H_{15}O_6N$ (III, Ar = C_6H_5), läßt sich durch eine C-H-Best. schwer von dem Trioxybenzil, $C_{14}H_{10}O_5$, von MARSH u. STEPHEN (l. c.) unterscheiden, da beide Deriv. für C u. H fast die gleiche prozentuale Zus. zeigen. Dasselbe gilt auch für das Iminolacton aus *p-Methoxybenzoylcyanid* u. *Phloroglucin*, $C_{21}H_{17}O_7N$ (III, Ar = $CH_3O \cdot C_6H_4$), u. das *2,4,6-Trioxy-4'-methoxybenzil*, $C_{15}H_{12}O_6$. Im letzteren Falle gab aber eine Methoxybest. Aufschluß über den Reaktionsverlauf. Vff. haben ferner das Iminolacton aus *p-Chlorbenzoylcyanid* u. *Phloroglucin* synthetisiert. Die Analysen dieses Prod.-u. die N-Bestst. der beiden anderen Iminolactone ergaben eindeutige Werte. Die Angabe der engl. Autoren daß die so dargestellten „Trioxybenzilketimine“ durch sd. Na-Acetatlg. zu den stickstofffreien Verb. hydrolysierbar seien, ist auch nur durch C-H-Bestst. belegt u. wird daher von Vff. aus oben erwähnten Überlegungen ebenfalls angezweifelt. Die aus den Salzen der Iminolactone durch Erwärmen mit Na-Acetatlg. gewonnenen Prodd. zeigten zwar die gleichen Eigg. wie die Trioxybenzile, waren aber noch N-haltig u. sind nichts anderes als die freien Iminolactone.



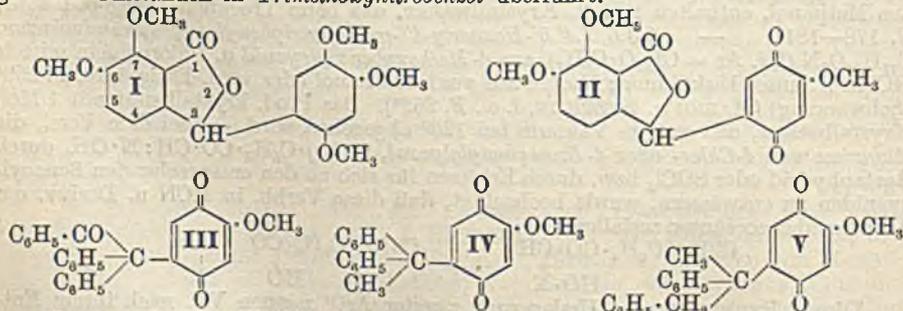
Versuche. *2,4,6,2',4',6'-Hexaoxytriphenyllessigsäureiminolacton*, $C_{20}H_{15}O_6N$ (III, Ar = C_6H_5), aus 1 Mol. *Benzoylcyanid* u. 1 Mol. *Phloroglucin* in Ä. durch Sättigen mit HCl bei 0° u. Aufbewahren im Eisschrank. Das entstandene rotbraune Harz wird mit n. H_2SO_4 durchgeknetet, wobei es fast völlig in Lsg. geht. Nach $\frac{1}{2}$ -std. Kochen wird die wieder erkaltete Lsg. mit Na-Acetatlg. gefällt. Das so gewonnene Iminolacton krystallisiert aus der 30-fachen Menge 20% ig. Methanol in Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Prod. wird bei 120° im Vakuum über P_2O_5 wasserfrei u. schm. in Übereinstimmung mit dem von MARSH u. STEPHEN (l. c.) für ihr „2,4,6-Trihydroxybenzil“ gefundenen F. nach vorheriger Dunkelfärbung bei $286-287^\circ$. (Beim raschen Erhitzen steigt der F. auf 295° .) *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{15}O_6N + HCl$, aus 1 Mol. *Benzoylcyanid* u. 2 Moll. *Phloroglucin* in Ä. u. Sättigen mit HCl bei 0° ; Nadelchen aus n. HCl, F. $215-220^\circ$ (Zers.). Läßt sich durch Lösen in der 5-fachen Menge verd. HCl u. Fällen mit Na-Acetatlg. in das freie Iminolacton überführen. *Pentaacetyl-deriv.*, $C_{30}H_{25}O_{11}N$, aus vorst. Verb. mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad; Prismen aus Methanol, enthalten 2 Moll. Krystallwasser, das beim Trocknen abgegeben wird; F. $178-181^\circ$. — *2,4,6,2',4',6'-Hexaoxy-4'-methoxytriphenyllessigsäureiminolacton*, $C_{21}H_{17}O_7N$ (III, Ar = $CH_3O \cdot C_6H_4$), aus *4-Methoxybenzoylcyanid* u. *Phloroglucin* mittels HCl in Ä. unter Eiskühlung; Nadeln aus verd. Methanol oder verd. Essigsäure, F. 259° (Schwärzung) (MARSH u. STEPHEN, l. c., F. 262°). Das Prod. krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, das erst im Vakuum bei 120° abgegeben wird. — Bei dem Vers., die *Aldoxime* von *4-Chlor-* oder *4-Bromphenylglyoxal*, $Cl(Br) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$, durch Acetanhydrid oder $SOCl_2$ bzw. durch Erhitzen für sich zu den entsprechenden Benzoylcyaniden zu entwässern, wurde beobachtet, daß diese Verb. in HCN u. Derivv. der 4-Halogenbenzoesäuren zerfallen:



Diese „BECKMANNSCHE Umlagerung zweiter Art“ nennen Vff. nach ihrem Entdecker die „WERNERSCHE Umlagerung“ (WERNER u. PIGUET, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 4295). *4-Chlorbenzoylcyanid*, C_6H_4ONCl , aus dem *4-Dimethylaminoanil des 4-Chlorbenzoylcyanids*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2)_2$ (IV), durch 2-std. Behandeln mit 5-n. HCl; Krystalle, Reinigung durch Dest. im Vakuum, F. $40-41^\circ$, Kp_{10} 117 bis 118° (ZIMMERMANN, Journ. prakt. Chem. [2] 66 [1902]. 383). Das Azomethin,

$C_{16}H_{14}N_2Cl$ (IV), gewannen Vff. nach EHRlich u. SACHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 2341) aus 4-Chlorbenzylcyanid u. *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin in sd. Methanol mit wenig 8-n. NaOH, Nadeln aus Methanol, F. 146—147°. 2,4,6,2',4',6'-Hexaoxy-4''-chlortriphenyllessigsäureiminolactonhydrochlorid, $C_{20}H_{14}O_6NCl + HCl$ (III, Ar = Cl· C_6H_4), aus 4-Chlorbenzoylcyanid (1 Mol.) u. Phloroglucin (2 Moll.) in Ä. mit HCl unter den üblichen Bedingungen; Krystalle aus verd. HCl; Zers. bei raschem Erhitzen zwischen 235 u. 240°. Gibt bei längerem Trocknen im Exsiccator langsam HCl ab. Das freie Iminolacton, $C_{20}H_{14}O_6NCl$, krystallisiert aus verd. Methanol mit 1 Mol. W. in derben Prismen, Zers. je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens nach vorhergehender Schwärzung zwischen 270 u. 280°. Wird im Vakuum bei 120° über KOH krystallwasserfrei. Pentaacetylderiv., $C_{30}H_{24}O_{11}NCl$, Prismen aus Methanol, sintern bei 255° u. schm. bei 265—267° unter Schwärzung. — Lacton der 2,4,2',4'-Tetraoxy-4''-chlortriphenyllessigsäure, $C_{20}H_{15}O_3Cl$ (II, Ar = Cl· C_6H_4), aus 4-Chlorbenzoylcyanid mit 2 Moll. Resorcin, Nadeln aus verd. Methanol, Zers. bei 276° (Rotfärbung). — WERNERSche Umlagerung von 4-Chlor- u. 4-Bromisonitrosoacetophenon: 4-Chlorisonitrosoacetophenon, $C_8H_6O_2NCl$, durch Eintragen einer Mischung von 4-Chloracetophenon u. Isoamylnitrit in eine eisgekühlte Lsg. von Na in A. u. Aufbewahren im Eisschrank. Das Na-Salz wird durch verd. Essigsäure zerlegt; Nadelchen aus verd. Methanol, F. 158—160°. Bei weiterem Erhitzen erstarrt die Schmelze wieder u. zeigt dann den F. 239° der 4-Chlorbenzoesäure, $C_7H_5O_2Cl$. Diese Säure wurde auch erhalten durch gelindes Erwärmen des Isonitrosoketons mit Acetanhydrid oder durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen mit $SOCl_2$ auf dem Wasserbad; Krystalle aus Methanol. — 4-Bromisonitrosoacetophenon, $C_8H_6O_2NBr$, durch 2-wöchentliches Aufbewahren des Gemisches von 4-Bromacetophenon u. Isoamylnitrit in Na-Äthylatlg. im Eisschrank; Nadeln aus Methanol oder Chlf., F. 161°. Die aus dem Isonitrosoketon dargestellte 4-Brombenzoesäure hatte den richtigen F. u. die richtige Zus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1360—66. 1/5. Frankfurt, Univ.) HILLGER.

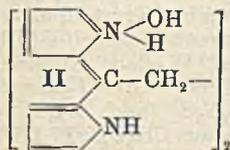
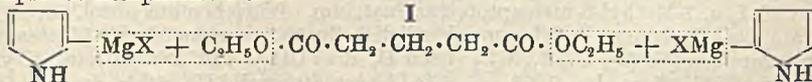
Tibor Széki, Über eine leichte Überführung einiger Oxyhydrochinontrimethyläther-derivate in Chinonverbindungen. Bei der Einw. von wenig k. konz. HNO_3 auf in Eg. gel. Trimethoxyphenylphthalide entstehen Chinone, indem die beiden in *p*-Stellung zueinander stehenden Oxymethylgruppen oxydiert werden. So liefert das 3-[2',4',5'-Trimethoxyphenyl]-mekonin (I) das 2-Methoxy-5-mekonylbenzochinon (II); 3-[2',4',5'-Trimethoxyphenyl]-phthalid gibt in analoger Rk. 2-Methoxy-5-phthalidylbenzochinon. Die Oxydation von Diphenyl-[2,4,5-trimethoxyphenyl]-benzoylmethan, $(C_6H_5)_2 \cdot [C_6H_2(OCH_3)_3] \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5$, führt in gleicher Weise zum 2-Methoxy-5-[diphenylbenzoylmethyl]-benzochinon (III). Aus α, α -Diphenyl- α -[2,4,5-trimethoxyphenyl]-äthan, $(C_6H_5)_2 \cdot [C_6H_2(OCH_3)_3] \cdot C \cdot CH_3$, konnte das 2-Methoxy-5-[α, α -diphenyläthyl]-benzochinon (IV) u. aus α, β -Diphenyl- β -[2,4,5-trimethoxyphenyl]-propan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) [C_6H_2(OCH_3)_3] \cdot CH_3$, das 2-Methoxy-5-[α, β -diphenylisopropyl]-benzochinon (V) gewonnen werden. — Die genannten Chinone lassen sich durch SO_2 zu den entsprechenden zweiwertigen Phenolen reduzieren. 2,4,5-Trimethoxyacetophenon, Nonamethoxytriphenylmethan, Anisylarsarylcarbinol u. Asarylnaphthylcarbinol werden mit HNO_3 in Eg. unter gleichen Umständen in Trimethoxynitrobenzol überführt.



Versuche. 3-[2',4',5'-Trimethoxyphenyl]-mekonin, $C_{19}H_{20}O_7$ (I), aus Opian-säure u. Oxyhydrochinontrimethyläther mit 73%ig. H_2SO_4 unter Kühlung; Nadeln aus sd. A. oder Bzl., F. ca. 115—119°. Die Verb. löst sich in fast allen organ. Lösungsmm.; konz. H_2SO_4 löst sie mit tief kirscherter Farbe. Die Krystalle färben sich beim Aufbewahren am Tageslicht an der Oberfläche gelb. Die Analysenwerte lassen die Bei-

mengung eines zweiten, durch Umkrystallisieren nicht entfernbaren Körpers vermuten; möglicherweise wird die Substanz auch durch den Luftsauerstoff etwas verändert. — 4,5,2',4',5',2'',4'',5''-Octamethoxytriphenylmethan-6-carbonsäuremethylester, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{COOCH}_3) \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3]_2$, aus Opiansäuremethylester u. 2 Moll. Oxyhydrochinon-trimethyläther, Krystalle aus A., F. 143°; löst sich in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe. — 3-[2',4',5'-Trimethoxyphenyl]-4-nitromekonin, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ON}$, aus äquimol. Mengen von Nitroopiansäure u. Oxyhydrochinon-trimethyläther mit 85%ig. H_2SO_4 unter Kühlung; citronengelbe mkr. Krystalle aus Eg., F. 184°; sl. in Chlf.; zl. in Bzl. u. Aceton. Die rötlichgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen grün, später violett. — 2-Methoxy-5-mekonylbenzochinon, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$, aus I in Eg. mit einer Mischung gleicher Volumina Eg. u. HNO_3 (D. 1,48), Krystalle aus sd. Eg., F. unscharf; die Substanz schumpft bei 202—204° u. schm. bei ca. 220° zu einer dunkelroten M. Wl. in h. Bzl. u. A., l. in Chlf. u. Aceton, gut l. in lauwarmen Alkalien mit gelbroter Farbe. — 2-Methoxy-5-[4'-nitromekonyl]-benzochinon, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}$, aus I mit k. konz. HNO_3 (D. 1,48); citronengelbe Nadeln aus sd. Eg., F. 199—200° (Zers.). Die Verb. löst sich ziemlich in sd. Aceton, Chlf., Essigester, schwerer in Bzl., gut in h. Eg. Die Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 ist anfangs gelblichrot, wird beim Erwärmen grün, später tiefblau. Durch Oxydation der aus Nitroopiansäure u. Oxyhydrochinon-trimethyläther erhaltenen Nitromekonylverb. mit rauchender HNO_3 entsteht das gleiche Chinon. — 2-Methoxy-5-phthalidylbenzochinon, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (analog II), ziegelrote Krystalle, die beim Umlösen aus Eg. dunkelrot werden. Aus der Mutterlange scheiden sich beim Stehen hellgelbe Krystalle von gleicher Zus. aus. F. der roten Krystalle 152—154°. Dieselbe Verb. bildet sich auch aus Trimethoxyphenylphthalid mit rauchender HNO_3 ; in diesem Falle wurden citronengelbe Krystalle erhalten, die keinen bestimmten F. besitzen; Rotfärbung bei 160°, zwischen 170 u. 180° schm. sie zu einer halbf. M. zusammen. — 2-Methoxy-5-[diphenylbenzoylmethyl]-benzochinon, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (III), orangegelbe Krystalle aus Eg., F. 181°. — 2-Methoxy-5-[α,α -diphenyläthyl]-benzochinon, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (IV), zinnberrote Krystalle aus Eg., F. 198°. — 2-Methoxy-5-[α,β -diphenylisopropyl]-benzochinon, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (V), carminrote Krystalle aus Eg., F. ca. 183—184°. — 2-Methoxy-5-mekonylhydrochinon, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$, aus Methoxymekonylchinon in 30%ig. Essigsäure mit SO_2 unter mäßiger Kühlung; Blättchen aus verd. A., F. 210°. Die Verb. ist ll. in A., Aceton u. Essigester, unl. in Lg. u. Bzl. Alkalilauge löst das Phenol mit gelblicherer Farbe. Diacetylverb., $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9$, Krystalle aus h. A., F. 158°. — 2-Methoxy-5-phthalidylhydrochinon, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$, aus Methoxyphthalidylhydrochinon mit SO_2 in 30%ig. Essigsäure; Krystalle aus verd. A., F. 204°, l. in Alkalien mit gelblicherer Farbe. Acetylderiv., $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_7$, Krystalle aus A., F. 178°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1373—78. 1/5. Szeged, Univ.) HILLGER.

T. Godnew und N. Naryschkin, Über α,α' -Dipyrrolypentandion und α,α' -Dipyrrolybutandion. Vff. untersuchen die Rkk. des Mg-Pyrrols mit den Estern zweibas. Säuren, die nach dem Schema I verlaufen. Mit Bernsteinsäureester entsteht so Dipyrrolybutandion (ODDO, Gazz. chim. Ital. [I] 42 [1912]. 716), mit Glutarsäureester α,α' -Dipyrrolypentandion, das nur schwierig die Ketonrkk. liefert. Mit Malonester bildet sich nicht das zu erwartende Dipyrrolypropandion. Bei allen Rkk. entstehen amorphe Nebenprodd. komplizierter Zus.

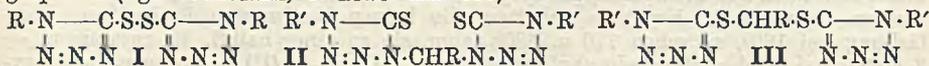


Versuche. Malonester u. Magnesylpyrrol liefern ein dunkelgraues amorphes Pulver, II, in Chlf., Methylalkohol, A. u. Aceton, mäßig l. in Ä., unl. in PAe. u. W. — α,α' -Dipyrrolybutandion, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, aus Bernsteinsäureester u. Magnesylpyrrol, glänzende Blättchen aus A., F. 232—234° (vgl. ODDO, l. c.). — Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$, wahrscheinlich II, als Nebenprod. vorst. Ketons, braunes, amorphes Pulver, II, in Chlf., A. u. Aceton, wl. in PAe. u. W. — α,α' -Dipyrrolypentandion, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (I), aus Glutarsäurediäthylester u. Magnesylpyrrol; feine Blättchen, F. 125°; l. in Methylalkohol, A., Chlf.; wl. in Ä., Bzl., Toluol, unl. in PAe. u. W.; daneben auch hier ein amorphes Prod. (Journ. prakt. Chem. [2] 121. 369—73. April.) HOFFM.

G. Plancher, Über Indolin und α -Methyl-Bz-tetrahydroindol. Zu der von E. FERBER (C. 1929. I. 1693) veröffentlichten Arbeit über die Darst. von o-Dihydroindol

(Indolin) bemerkt Vf., daß die Base bereits von ihm u. RAVENNA (C. 1905. II. 335) durch Entmethylieren des N-Methylindols mit HJ u. P hergestellt worden ist. Die Konstanten der Base (Kp. 220—221°, FERBER 228—230°) u. ihrer Derivv. entsprachen denen des FERBERSCHEN o-Dihydroindols. Zugleich weist Vf. darauf hin, daß er mit ZAMBONI (A. Soc. Ital. Pr. Sc. Roma 1911. 828) vom Acetessigester u. α -Chlorcyclohexanon ausgehend, ein Carboxyäthylderiv. des α -Methyl-Bz-tetrahydroindols (F. 133°) erhalten habe, das sich in Bz-Tetrahydro- α -methylindol überführen ließ. Letzteres hatte v. BRAUN (C. 1925. I. 1602) durch katalyt. Red. erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1088—89. 3/4. Bologna, Königl. Univ., Pharmazeut. Inst.) POETSCH.

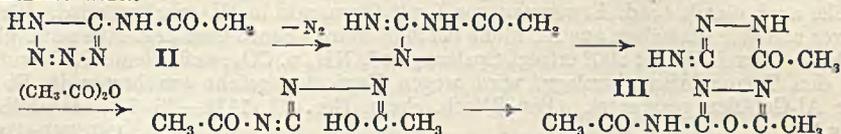
R. Stollé, Fritz Henke-Stark und Hertha Perrey, Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Tetrazolyl-disulfide. Zu der Mitt. von SCHÖNBERG, SCHÜTZ u. PETER (C. 1929. I. 1690) bemerken Vff., daß sie schon vor längerer Zeit die Einw. von Diazomethan, -äthan u. -essigester auf 1-substituierte Bis-[tetrazolyl-(5)]-disulfide (I) untersucht u. 2 Klassen von Verbv., zum Teil nebeneinander, erhalten haben. Die eine wird nach H formuliert. Diese Verbv. geben mit alkoh. AgNO₃ Ndd., welche jedoch keine definierte Zus. besitzen. Aus I (R = C₆H₅) u. Diazomethan wurde neben der Verb. II u. aus I (R = CH₃) sogar ausschließlich ein Mercaptal vom Typus III erhalten. Auf die Bldg. dieser Mercaptale ist wohl auch in den anderen Fällen zu rechnen, obwohl sie bisher nicht festgestellt wurden. Sie wurden zum Vergleich aus den Dihalogenverbv. R·CH(Hal)₂ u. den Na-Salzen der entsprechenden 5-Mercaptotetrazole (Darst. dieser u. ihrer Disulfide in späterer Mitt.) dargestellt u. geben mit alkoh. AgNO₃ keine Ndd. — I (R = C₆H₅) wird durch Hg zum Hg-Salz des 1-Phenyl-5-mercaptotetrazols gespalten (vgl. v. KONEK, C. 1920. III. 837).



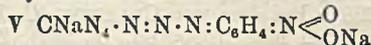
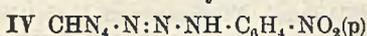
Versuche. Methylendis-[1-phenyl-4,5-dihydrotetrazolylsulfid-(5)], C₁₅H₁₂N₈S₂ (II, R = H, R' = C₆H₅). In äth. CH₂N₂-Lsg. unter starker Kühlung allmählich I (R = C₆H₅) eintragen. Der in Ä. unl. Hauptanteil bildet gelbliche Prismen aus A., F. 124°, Zers. ab ca. 160°. — Bis-[1-phenyltetrazolyl-(5)]-äther des Dimercaptomethans, C₁₅H₁₂N₈S₂ (III, R = H, R' = C₆H₅). Aus dem äth. Filtrat des vorigen in sehr geringer Menge. Ferner aus CH₂J₂ oder CH₂Cl₂ u. 1-Phenyl-5-mercaptotetrazolnatrium in sd. A. Nadelchen u. Blättchen aus A., F. 136°, Zers. bei ca. 175°. — Zum Vergleich wurde dargestellt: Bis-[1-phenyltetrazolyl-(5)]-äther des α,β -Dimercaptoäthans, C₁₆H₁₄N₈S₂. Ebenso mit Äthylbromid. Blättchen aus A., F. 150°. Gibt mit alkoh. AgNO₃ ebenfalls keinen Nd. — Methylendis-[1-p-tolyl-4,5-dihydrotetrazolylsulfid-(5)], C₁₇H₁₆N₈S₂, Kristallpulver aus CH₃OH, F. 108°, Zers. bei ca. 160°. — Bis-[1-p-tolyltetrazolyl-(5)]-äther des Dimercaptomethans, C₁₇H₁₆N₈S₂. Aus CH₂Cl₂ u. 1-p-Tolyl-5-mercaptotetrazolnatrium. Nadeln, F. 136°, Zers. ab 145°. — Methylendis-[1-o-tolyl-4,5-dihydrotetrazolylsulfid-(5)], C₁₇H₁₆N₈S₂, Prismen aus CH₃OH, F. 118°, Zers. ab ca. 160°. — Bis-[1-o-tolyltetrazolyl-(5)]-äther des Dimercaptomethans, C₁₇H₁₆N₈S₂, Prismen, Zers. bei 161°. — Methylendis-[1-m-xylyl-4,5-dihydrotetrazolylsulfid-(5)], C₁₉H₂₀N₈S₂, Nadelchen aus CH₃OH, F. 106°. — Bis-[1-methyltetrazolyl-(5)]-äther des Dimercaptomethans, C₅H₈N₈S₂. 1. Aus I (R = CH₃) u. CH₂N₂; dabei sehr wenig Nebenprod. von F. 133° (vielleicht II). 2. Aus CH₂J₂ u. 1-Methyl-5-mercaptotetrazolnatrium. Blättchen aus absol. A., F. 157°. Färbt am CuO-Stäbchen die Flamme deutlich hellgrün. — Äthylendis-[1-phenyl-4,5-dihydrotetrazolylsulfid-(5)], C₁₆H₁₄N₈S₂ (nach II, R = CH₃). Mit Diazoäthan. Kristallpulver aus Chlf., Zers. bei 177°. — Bis-[1-phenyltetrazolyl-(5)]-äther des α,α -Dimercaptoäthans, C₁₆H₁₄N₈S₂ (nach III, R = CH₃). Mit Äthylbromid. Kristallpulver, F. 93°. — [Methylen-carbonsäureäthylester]-bis-[1-phenyl-4,5-dihydrotetrazolylsulfid-(5)], C₁₈H₁₆O₂N₈S₂ (nach II, R = CO₂C₂H₅). Mit Diazoessigester im sd. W.-Bad. Kristallpulver aus A., F. 104°, Zers. ab ca. 150°, l. in NaOH, aber unter Zers. — Bis-[1-phenyltetrazolyl-(5)]-äther des Dimercaptoessigsäureäthylesters, C₁₈H₁₆O₂N₈S₂ (nach III, R = CO₂C₂H₅). Mit Dichloressigester in Bzl. (Rohr, ca. 150°). Prismen aus CH₃OH, F. 110°, l. in w. NaOH unter Zers. — [Methylen-carbonsäuremethyl-ester]-bis-[1-phenyl-4,5-dihydrotetrazolylsulfid-(5)], C₁₇H₁₄O₂N₈S₂, Nadeln aus A., Zers. bei 139°. — 1-Phenyl-5-mercaptotetrazolquecksilber. Durch 20-std. Schütteln einer Lsg. von I (R = C₆H₅) mit Hg. Zum Vergleich aus dem Na-Mercaptid u. HgCl₂ in A. Nadelchen aus Eg., Zers. bei 223° unter Schwärzung. — Tetraphenylthioharnstoff liefert in A. mit AgNO₃ Verb. C₂₅H₂₀N₂S₄AgNO₃, haarförmige Nadelchen aus A., F. ca. 240° (Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1112—18. 1/5.)

LINDENBAUM.

R. Stollé, *Zur Kenntnis des 5-Aminotetrazols*. (Nach Verss. von E. Schick, F. Henke-Stark und L. Krauss.) 5-Aminotetrazol (I) ließ sich nicht in Tetrazolylharnstoff überführen, reagiert aber n. mit $C_6H_5 \cdot NCO$ u. $Cl \cdot CO_2C_2H_5$. Mit $CH_3 \cdot COCl$ liefert es das schon bekannte *Monoacetylderiv.* (II); ein Diacetylderiv. wurde nicht erhalten. Durch längeres Kochen (8 Stdn.) mit Acetanhydrid wird I bzw. II aufgespalten unter Bldg. von 2-Methyl-5-acetamino-1,3,4-furodiazol (III), was wie folgt formuliert wird:



Die Konst. von III wurde durch Darst. auf anderem Wege sichergestellt (spätere Mitt.). Das Acetanhydrid scheint an dem NH des Ringes anzugreifen, denn 1-Methyl-5-aminotetrazol wird nicht aufgespalten, wohl aber Tetrazol selbst. — Das NH_2 in I wurde über die Diazoniumsalze durch OH, H, Cl, Br u. J ersetzt. — Mit p-Nitroanilin kuppelt das Diazoniumchlorid zur *Diazoaminoverb.* IV, welche auch aus (p) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$ u. I erhalten wird. Bemerkenswert ist bei IV der Farbumschlag durch Alkali nach Neutralisierung des sauren Ring-H infolge Bldg. des chinoiden aci-Nitrosalzes V. — Aus Dicyandiamid u. N_3H in Ggw. von HNO_3 entsteht 5-Guaminotetrazolnitrat. Die freie Base wird aus I u. Cyanamid erhalten.

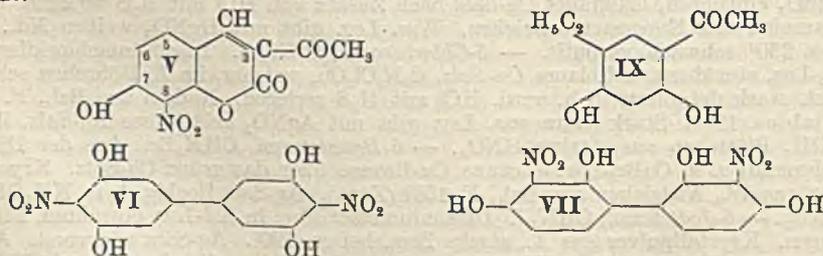


Versuche. 5-Aminotetrazol, CH_3N_5 (I). Nach STOLLÉ u. SCHICK (D. R. P. 426343; C. 1926. I. 2842). Blätter oder Prismen mit $1H_2O$, F. 199°. Nitrat, $CH_4O_3N_6$, Blättchen aus mäßig konz. HNO_3 , Zers. bei 174°. Hydrobromid, CH_3N_5Br , Blättchen aus 40%ig. HBr, dann A., Sintern bei 110°, F. 118°, Zers. bei ca. 150°. — N-Phenyl-N'-tetrazolyl-(5)-harnstoff, $CHN_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus wasserfreiem I u. $C_6H_5 \cdot NCO$ (100°, 3 Stdn.). Nach Umfällen aus Soda + HCl Nadelchen aus A., F. 245° (Zers.), lackmussauer. Mit alkoh. $AgNO_3$ weißer Nd., wl. in alkoh. NH_3 u. starker HNO_3 . — Tetrazolyl-(5)-urethan, $CHN_4 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. Mit $Cl \cdot CO_2C_2H_5$ (W.-Bad, 4 Stdn.). Blättchen aus W. oder A., F. 256° (Zers.). Wss. Lsg. stark sauer. Ag-Salz l. in NH_4OH u. HNO_3 . — 5-Acetaminotetrazol, $C_3H_5ON_5$ (II). Mit sd. $CH_3 \cdot COCl$. Prismen aus Acetanhydrid, F. 269° (Zers.). Ag-Salz wie vorst. — 2-Methyl-5-acetamino-1,3,4-furodiazol, $C_5H_7O_2N_3$ (III), Prismen aus A., F. 180°, ll. in W. (schwach sauer). Ag-Salz fällt erst auf Zusatz von NH_4OH aus. — 5-Oxytetrazol (Tetrazolon). Nach BÜLOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 4436) hergestellte Tetrazoldiazoniumsulfatlg. in auf 60° gehaltene Suspension von $Cu(OH)_2$ einrühren, nacheinander mit H_2S u. $BaCl_2$ fällen, Filtrat verdampfen, Prod. mit sd. Aceton ausziehen. Krystalle aus W., F. 254° (Zers.). Di-Ag-Salz wl. in NH_4OH . Wss. Lsg. gibt mit $HgNO_3$ Nd., der, im F.-Röhrchen erhitzt, detoniert. — Tetrazol. Gleiche Diazoniumsfg. in auf 60° gehaltene wss. Lsg. von H_3PO_2 u. $CuSO_4$ einrühren, hellgraues Cu-Salz nach Zusatz von HCl mit H_2S zerlegen, nach Verdampfen mit Essigester ausziehen. Wss. Lsg. gibt mit $HgNO_3$ weißen Nd., der bei ca. 230° schwach verpufft. — 5-Chlortetrazol, CHN_4Cl . Diazoniumchloridsg. in $CuCl_2$ -Lsg. einrühren, hellblaues Cu-Salz, $C_2N_6Cl_2Cu$, welches, im F.-Röhrchen schnell erhitzt, stark detoniert, in l. verd. HCl mit H_2S zerlegen. Nadeln aus Bzl., F. 73°, Zers. ab ca. 120°. Stark saure wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ gelatinöses Ag-Salz, ll. in NH_4OH , Blättchen aus starker HNO_3 . — 5-Bromtetrazol, CHN_4Br . Aus der Diazoniumbromidsg. u. $CuBr_2$ -Lsg. + etwas Cu-Bronze über das grüne Cu-Salz. Krystallpulver aus W., Nadelchen aus Bzl., F. 156° (Zers.). Ag-Salz flockig, l. in NH_4OH u. h. HNO_3 . — 5-Jodtetrazol, CHN_4J . Diazoniumchloridsg. in KJ-Lsg. einrühren, Filtrat einengen. Krystallpulver aus A., starke Zers. bei ca. 190°. Ag-Salz wie vorst. Auch bei längerem Kochen mit $AgNO_3$ wird kein AgJ gebildet. Wird durch sd. H_2SO_3 oder Na_2SO_3 -Lsg., ferner durch 25%ig. $NaOC_2H_5$ -Lsg. zu Tetrazol reduziert, durch sd. 60%ig. NaOH in 5-Oxytetrazol übergeführt. — N¹-Tetrazolyl-(5)-N³-[p-nitrophenyl]-triazen, $C_7H_8O_2N_8$ (IV). 1. Durch Eintropfen der Diazoniumchloridsg. in wss. Suspension von p-Nitroanilin. 2. Aus (p) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$ u. I. Hier bildet sich auch Di-[p-nitrophenyl]-triazen, welches mit Ä. u. h. A. oder durch Überführung in das fast unl. Na-Salz abgetrennt wird. Gelbliche Prismen aus A., bei ca. 169° (bloc) verpuffend. Mit alkoh. $AgNO_3$ orangegelber Nd., der mit alkoh. NH_3 rötlich wird. Aus

A. + W. gefälltes IV löst sich auf vorsichtigen Zusatz von Soda oder NaOH mit gelber Farbe, welche schließlich ziemlich scharf in rot umschlägt (Bldg. von V); Säure liefert unverändertes IV zurück. — *Tetrazolylphenyltriazin*, $C_7H_7N_7$. Ebenso mit Anilin. Verpufft bei 97° . — *5-Guanidinotetrazolniträt*, $CHN_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2 \cdot HNO_3$. H. wss. Lsg. von Dicyandiamid abschrecken, mit N_3H -Lsg. u. konz. HNO_3 versetzen, einige Tage stehen lassen. Blättchen aus verd. HNO_3 , bei ca. 183° schwach verpuffend, in wss. Lsg. sauer. Mehrfaches Umkrystallisieren aus W. ergibt die freie Base, $C_6H_5N_7$, welche auch durch 4-std. Erwärmen von I mit Cyanamid in W. erhalten wird. Weißes Pulver aus W., Blättchen aus A., nicht bei 300° schm. Saure wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ Gallerte. Durch W. bei 200° erfolgt Spaltung in I, NH_3 u. CO_2 ; außerdem tritt N auf. — Mit den Tetrazoldiazoniumlsgg. wird wegen Explosionsgefahr am besten in Email- oder Al-Gefäßen gearbeitet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1118—26. 1/5. Heidelberg, Univ.)

LINDENBAUM.

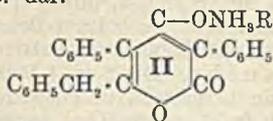
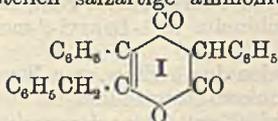
Richard Weiß und Adalbert Kratz, *Über eine neue Synthese von Cumarinderivaten*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 243.) Es wird in Anlehnung an die frühere Abhandlung (l. c.) gezeigt, daß wie der *Äthoxymethylenacetessigester* I auch der *Äthoxymethylenmalonsäureester* II mit den in o,p-Stellung ein H-Atom aufweisenden 1,3-Dioxybenzolen u. deren Derivv. unter Bldg. von Cumarinabkömmlingen reagiert. So liefert Resorcin III mit II den *Umbelliferon-3-carbonsäureäthylester* (*7-Oxycumarin-3-carbonsäureäthylester*) (nach V), während sich aus 2-Nitroresorcin IV u. I das 3-Aceto-7-oxo-8-nitrocumarin V ergibt. Bei Einw. von II auf IV entsteht unter gleichen Bedingungen durch Oxydation *Tetraoxydinitrodiphenyl* (VI bzw. VII) neben 7-Oxy-8-nitrocumarin (nach V) vom F. 228° . Bei dem von CLAYTON (C. 1910. II. 801) durch Nitrieren von Umbelliferon erhaltenen Mononitroprod., F. 245° (Zers.) scheint daher die Nitrogruppe nicht, wie angenommen, in 8-Stellung eingetreten zu sein. Aus 4-Chlorresorcin u. I wurde das 3-Aceto-6-chlor-7-oxycumarin (nach V) erhalten, das durch sein *p-Toluolsulfonylderiv.* charakterisiert werden konnte. In Anlehnung an die Unters. von LIEBERMANN u. LINDENBAUM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 1392) über die Kondensation von I mit *Resacetophenon-o-carbonsäureäthylester* wurde geschlossen, daß die in o-p-Stellung kein H-Atom enthaltenden Resorcinderivv. bei dieser Rk. 5-Oxycumarine ergeben. Das zu diesem Zweck synthetisierte 4,6-Diäthylresorcin VIII (4-Äthylresorcin + Eg. + $ZnCl_2 \rightarrow$ Äthylresacetophenon IX \rightarrow Red. mit Zn), dessen Konst. aus der Identität mit dem Red.-Prod. des *Resodiacetophenons* von EIJKMANN (C. 1905. I. 816) hervorging, lieferte mit I das 3-Aceto-5-oxo-6,8-diäthylcumarin (nach V), das durch sein *p-Toluolsulfonylderiv.* charakterisiert wurde. Hydrazinhydrat spaltet dieses Cumarin höchstwahrscheinlich zum 2,6-Dioxy-3,5-diäthylbenzalazin auf. Die Kondensation von II u. VIII führt zum 5-Oxy-6,8-diäthylcumarin-3-carbonsäureäthylester (nach V), dessen freie Säure isoliert wurde. Die Rk. von II mit IX ergab den 5-Oxy-6(8)-aceto-8(6)-äthylcumarin-3-carbonsäureäthylester (nicht eindeutige Stellung der $COCH_3$ u. C_2H_5 -Gruppe), dessen Verseifung zum 5-Oxy-6(8)-aceto-8(6)-äthylcumarin (nach V) führte. Das erstmalig völlig rein gewonnene 4,6-Dichlorresorcin reagiert mit II unter Bldg. des 3-Aceto-5-oxo-6,8-dichlorcumarins (nach V), das durch sein *p-Toluolsulfonylderiv.* charakterisiert wurde.



Versuche. *Umbelliferon-3-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{10}O_5 \cdot H_2O$. Erhitzen von II + III in absol. alkoh. Lsg. von $NaOC_2H_5$ durch 20 Min. auf dem W.-Bad. Nd. nach Erkalten aus wss. Lsg. mit HCl fällen u. aus verd. u. reinem A. Umlösen. Gelbe Krystalle, F. $165-170^\circ$. — *3-Aceto-7-oxo-8-nitrocumarin*, $C_{11}H_7O_5N$ (V). Gelbbraune Krystalle aus Eg., F. (Zers.) $230-231^\circ$. — *Tetraoxydinitrodiphenyl*, $C_{12}H_8O_8N_2$ (VI bzw. VII). Das sich aus der alkoh. Lsg. abscheidende Na-Salz wird in wss. Lsg. mit HCl zers. Orangerote Verb. mit unscharfem F. — *7-Oxy-8-nitrocumarin*, $C_9H_5O_3N$.

$\frac{1}{2}$ H₂O. Ansäuern des eingeeengten u. mit W. verd. alkoh. Filtrates des Na-Salzes vorst. Verb. Hellgelbe Krystalle aus Eg., F. 228°. — 3-Aceto-6-chlor-7-oxy-cumarin, C₁₁H₇O₄Cl. Braune Krystalle aus Eg., F. 241—242°. Die wss. Lsg. fluoresciert blauviolett. — *p*-Toluolsulfonylderiv., C₁₈H₁₃O₆ClS. F. aus A. 160—161°, die wss. Lsg. fluoresciert grün. — Äthylresorcin, C₁₀H₁₂O₃ (IX). Erhitzen einer Auflsg. von ZnCl₂ in Eg. mit 4-Äthylresorcin auf dem Sandbad bis auf 140°, Fällung mit W. nach Erkalten. Gelbe Krystalle, die mit verd. HCl gereinigt u. aus dieser (oder Lg. oder Bzl.) umgelöst werden, F. 115°. — 4,6-Diäthylresorcin, C₁₀H₁₄O₂ (VIII), 4-std. Erhitzen von IX oder Resorciacetophenon mit amalgamiertem Zn u. HCl (1:2) unter Rückfluß unter häufigem Zusatz von wenig HCl. Nach dem Erkalten Sättigung mit NaCl u. Extraktion mit A., dessen Rückstand aus Lg. Blättchen vom F. 65—71° ergibt. — 3-Aceto-5-oxy-6,8-diäthylcumarin, C₁₅H₁₆O₄, 1-std. Erwärmen der Komponenten auf dem W.-Bad u. Fällung des Rückstandes nach Dest. des A. u. Verd. mit W. mit HCl. Braungelbe Blättchen aus Eg., F. 192°. — *p*-Toluolsulfonylderiv., C₂₂H₂₂O₆S. Grauweiße Krystalle aus A., F. 99°. — 2,6-Dioxy-3,5-diäthylbenzalazin, C₂₂H₂₈O₄N₂. Abdampfen der Lsg. vorst. Verb. in Hydrazinhydrat auf dem W.-Bad. Hellgelbe Krystalle aus Eg., F. 214°. — 5-Oxy-6,8-diäthylcumarin-3-carbonsäureäthylester, C₁₈H₁₈O₅. $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen der Komponenten am W.-Bad. Hellgelbe Säulen aus Eg., F. 156°. — 5-Oxy-6,8-diäthylcumarin-3-carbonsäure, C₁₄H₁₄O₅. Die alkoh. Mutterlauge von der Darst. vorst. Verb. wird nach Einengen mit W. verd. u. mit verd. HCl gefällt. Hellgelbe Verb. aus Eg., F. 212°. — 5-Oxy-6(8)-aceto-8(6)-äthylcumarin-3-carbonsäureäthylester, C₁₆H₁₆O₆. Aufarbeitung wie beim 3-Aceto-5-oxy-6,8-diäthylcumarin. Hellgelbe Krystalle aus W., A. oder Eg., F. 180—185°. — 5-Oxy-6(8)-aceto-8(6)-äthylcumarin, C₁₄H₁₆O₄·CH₃CO₂H. Verseifung vorst. Verb. mit 10%ig. sd. alkoh. KOH (2 Stdn.). Nach Dest. des A. u. Verd. mit W. Fällung mit HCl. Grauweiße Substanz aus Eg., F. 180°. Alkoh. FeCl₃ färbt nach einiger Zeit schmutzig Braungrün. — 4,6-Dichlorresorcin, C₆H₄O₂Cl₂. Das nach der Literatur gewonnene, ein Gemenge von Mono- u. Dichlorresorcin darstellende Prod. wird im Schmelzfluß mit 1 Mol. SO₂Cl₂ chloriert. Weiße Krystalle durch Sublimation, F. 108—109°. — 3-Aceto-5-oxy-6,8-dichlorcumarin, C₁₁H₆O₄Cl₂. Erhitzen der Komponenten durch 10 Min. auf dem W.-Bad. Hellgelbe Krystalle aus h. Eg., F. (Zers.) 235—236°. — *p*-Toluolsulfoverb., C₁₈H₁₂O₆SCl₂. Krystalle aus A., F. 150—151°. (Monatsh. Chem. 51. 386—96. April. Wien, Univ.) HERZOG.

I. Schettlè, Über die Reaktion von Benzylidiphenylpyronon mit Ammoniak und Aminen. Mitbearbeitet von N. Lapkina, N. Pjerstniew, E. Uporowa. VI. untersuchte das Verb. von Benzylidiphenylpyronon (I) gegenüber NH₃, CH₃NH₂, C₂H₅NH₂, C₃H₇NH₂, C₆H₅NH₂ u. (C₂H₅)₃N. Den Reaktionsprodd. von NH₃ u. den Aminen mit Benzylidiphenylpyronon entspricht am ehesten die Formel II, d. h. die NH₃-u. Amin-Derivv. stellen salzartige ammoniumartige Verbb. dar.



Versuche. Bei der Einw. von NH₃ auf Benzylidiphenylpyronon in der Kälte wurde stets ein Prod. vom F. 190—191° (Zers.), unl. in k. Bzl., Chlf., Ä., etwas l. in k. A., zll. in h. A. unter teilweiser Abspaltung von NH₃, erhalten, das sich nach wiederholter Krystallisation aus A. in Benzylidiphenylpyronon verwandelt. Die Verb. vom F. 190—191° ist wl. in k. Alkalicarbonaten, ll. in h. Me₂CO₃. Ll. in k. Alkalilaugen. Beim Ansäuern der alkal. Lsgg. fällt Benzylidiphenylpyronon aus. Die Verb. vom F. 190 bis 191° beginnt bereits bei 100° NH₃ abzuspalten. Längeres Erhitzen auf 190—191° verwandelt das Prod. teilweise in Benzylidiphenylpyronon u. teilweise in Benzylidiphenylpyridonon (α' -Benzyl- β,β' -diphenyl- α,γ -dioxy-pyridin, vgl. WEDEKIND, LIEBIGS Ann. 378 [1911]. 281), F. 259° aus A. Dasselbe Pyridonon entsteht beim Einleiten von NH₃ in geschmolzenes Benzylidiphenylpyronon. — Verb. aus Methylamin und Benzylidiphenylpyronon, C₂₅H₂₆O₃N, Bldg. analog der Verb. mit NH₃ durch Einleiten von CH₃NH₂ in die Lsg. des Pyronons in wss. K₂CO₃ etc. F. 180—182° (Zers.). Lackmuspapier wird blau gefärbt. Unl. in k. Ä., Bzl., Chlf.; etwas l. in k. A., l. in h. A. Ll. in k. Alkalilaugen u. h. Alkalicarbonatlsgg. Bei Ansäuern der alkal. Lsgg. entsteht das freie Pyronon vom F. 171°. Die Methylaminverb. ist beständiger als die NH₃-Verb. Beim Einleiten von CH₃NH₂ in das geschmolzene Pyronon wurden dieselben Resultate erhalten wie mit Äthylamin (s. unten). — Äthylamin lieferte mit Benzylidiphenylpyronon

die *Verb.* $C_{26}H_{25}O_3N$, F. 180—183° u. Zers. Färbt Lackmuspapier blau. Unl. in k. Ä., Bzl., Chlf., etwas l. in k. A., ll. in h. A. Zersetzt sich nicht bei der Krystallisation aus A., ist also beständiger als die NH_3 -Verb. Wl. in k. Alkalicarbonatlsgg., zll. in h. Carbonat; ll. in Alkalilaugen u. verwandelt sich beim Ansäuern in Benzylidiphenylpyronon. Beim Einleiten von $C_2H_5NH_2$ in geschmolzenes Benzylidiphenylpyronon konnte keine Rk. beobachtet werden. — Erhitzen von Benzylidiphenylpyronon mit wss. oder alkoh. Äthylamin im Einschmelzrohr auf 100° ergab die Verb. vom F. 181° (Zers.). Die Soda-lsg. ergab nach Ansäuern das freie Pyronon vom F. 171°. Beim Erhitzen von Benzylidiphenylpyronon mit wss. Äthylamin auf 140—150° bildete sich ein Nd. von scharfem Geruch; nach Ansäuern des Filtrats entstand *Phenylelessigsäure*. — *Verb. mit Propylamin*, $C_{27}H_{27}O_3N$, Bldg. analog; F. 186—190° (Zers.). Unl. in k. Chlf., Bzl., Ä., zvl. in k. A., ll. in h. A. u. in k. Alkalilaugen; zll. in h. Alkalicarbonatlsgg. Aus der alkal. Lsg. entsteht nach Ansäuern das unveränderte Pyronon. Krystallisation aus A. führt nicht zur Spaltung der Propylaminverb. Erhitzen beim F. führt schließlich zur Bldg. von Benzylidiphenylpyronon, F. 171°. Erhitzen von Benzylidiphenylpyronon mit Propylamin im Einschmelzrohr ergab dieselben Resultate wie im Falle des Äthylamins. — Die *Verb. aus Anilin und Benzylidiphenylpyronon*, $C_{30}H_{25}O_3N$, entsteht aus Anilin u. der alkoh. Lsg. des Pyronons oder aus Anilinhydrochlorid u. dem Pyronon in wss. K_2CO_3 . Sehr unbeständig; F. gegen 120°; ll. in k. A., Chlf., Bzl., Ä., ll. in Alkalicarbonaten u. Alkalilaugen. Die alkoh. Lsg. gibt nach Krystallisation Benzylidiphenylpyronon. Aus Pyronon u. Anilin im Einschmelzrohr konnte kein neues Reaktionsprod. hergestellt werden. — *Verb. aus Triäthylamin und Benzylidiphenylpyronon*, $C_{30}H_{33}O_3N$, Bldg. analog der Anilinverb., F. 122—123° unter geringer Zers. Färbt Lackmuspapier blau; zll. in A. u. Chlf.; weniger gut l. in Bzl.; unl. in Ä. Ll. in k. Alkalilaugen u. in h. Carbonatlsgg. Beim Ansäuern entsteht Benzylidiphenylpyronon. Die alkoh. Lsg. ergibt bei der Krystallisation Benzylidiphenylpyronon. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 1521—33. 1928. Odessa, Chem.-Pharm. Inst.) SCHÖNF.

Frank Bryans und Frank Lee Pyman, *Die Nitrierung von Benzylpyridinen und die Oxydation von Benzylpiperidinen*. Beim Vergleich der Ausbeuten der bei der Nitrierung von 2-, 3- u. 4-Benzylpiperidinen entstehenden Nitroderivv. mit denen der entsprechenden Phenylverb. (vgl. FORSYTH u. PYMAN, C. 1927. I. 604) fanden Vff., daß die Ausbeute des gebildeten m-Isomeren bei den 2- u. 4-Benzylpiperidinen viel geringer war, als bei den m-Nitrophenylpiperidinen. Dieses Verh. stimmte mit der von GOSS, HANHART u. INGOLD (C. 1927. I. 2409) bei den β -Phenyläthylaminen gemachten Beobachtungen überein, die ebenfalls eine bedeutend geringere Ausbeute an m-nitrosubstituierten Verb. lieferten als die Benzylamine. Die durch Red. erhaltenen 2- u. 4-Benzylpiperidine u. ebenso 2-Benzyl-1-methylpiperidin ließen sich nicht durch Oxydation mit H_2SO_4 u. MnO_2 spalten, wie Vff. (vgl. Journ. chem. Soc., London 95 [1909]. 1266. 1738) es beim 1-Benzyltetrahydroisochinolin u. 1-Benzyl-2-methyltetrahydroisochinolin beobachtet hatten.

Versuche. Die 2- u. 4-Benzylpyridine wurden durch Einw. von Benzylchlorid auf Pyridin hergestellt u. entweder durch fraktionierte Krystallisation der Pikrate oder durch fraktionierte Dest. getrennt. — *1-Benzolsulfonyl-2-benzylpiperidin*, $C_{18}H_{21}O_2NS$. Aus Lg. Prismen, F. 65° (korr.). — *1-Benzoyl-2-benzylpiperidin*, $C_{16}H_{19}ON$. Aus Lg. Nadeln, F. 68° (korr.). — *1-Benzolsulfonyl-4-benzylpiperidin*, $C_{18}H_{21}O_2NS$. Aus A. Nadeln, F. 118° (korr.). — *2-Benzyl-1-methylpiperidin*. Durch Erhitzen von 2-Benzylpiperidin mit CH_3J auf 130°. Kp.₇₁₀ 305—310°. *Pikrat*, $C_{19}H_{23}O_7N_3$. Aus A. Prismen, F. 181° (korr.). — Zur Nitrierung von 2-Benzylpiperidin wurde *2-Benzylpyridinnitrat*, $C_{12}H_{11}N$, HNO_3 (Prismen, F. 116° [korr.]) mit konz. H_2SO_4 behandelt, auf 50° erwärmt u. die Rk.-Prodd. mit NH_3 gefällt. — *2-p-Nitrobenzylpiperidin*, F. 81°. *Pikrat*, F. 185 bis 187°. *Nitrat*, F. 132° (korr.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Bldg. von *2-p-Nitrobenzoylpiperidin*, F. 105°. *Hydrochlorid*, F. 187°. — *2-m-Nitrobenzoylpiperidin*, aus A. Prismen oder aus W. Nadeln, F. 122° (korr.). Bei der Oxydation Bldg. von m-Nitrobenzoesäure (F. 140°). — Bei Behandlung von *3-Benzylpyridinnitrat* (Prismen, F. 140° [korr.]) mit konz. H_2SO_4 Bldg. von *3-p-Nitrobenzylpiperidin*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$. Aus A. Prismen, F. 88° (korr.). Wl. in W., ll. in A. oder Ä. *Pikrat*. Aus A. Nadeln, F. 145 bis 146° (korr.). *Nitrat*. Nadeln, F. 157° (korr.). — *3-p-Nitrobenzoylpiperidin*, $C_{12}H_8O_2N_2$. Aus voriger Base mit $KMnO_4$. Nadeln, F. 106° (korr.). *Pikrat*. Aus A. Blättchen, F. 185—187° (korr.). Aus der Mutterlauge der $KMnO_4$ -Oxydation p-Nitrobenzoesäure (F. 235°). — Aus *4-Benzylpyridinnitrat* (Prismen, F. 110° [korr.]) mit konz. H_2SO_4 , Erwärmen auf 50°, Zusetzen von NH_3 u. Extraktion mit Ä. Isolierung von *4-p-Nitro-*

benzylpyridin, F. 74°. Pikrat, F. 168°. — 4-*p*-Nitrobenzoylpyridin, F. 121°. — Aus der Mutterlauge des vorigen nach Oxydation mit KMnO_4 Gemisch von Nitro-4-benzoylpyridinen, das zur Trennung in die Hydrochloride übergeführt wurde. — 4-*m*-Nitrobenzoylpyridin, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$. Nadeln, F. 129° (korr.). Hydrochlorid, F. 245°. Bei Oxydation der Base mit KMnO_4 *m*-Nitrobenzoesäure (F. 140°). — 4-*o*-Nitrobenzoylpyridin (?). Aus W., F. 75°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 549—53. März. Manchester, Univ.)

POETSCH.

Shin-ichiro Fujise, Untersuchungen über Dekahydrochinolin und seine Derivate. IV. Erschöpfende Methylierung des Octahydromethylindols. (III. vgl. C. 1929. I. 1220.) (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 2. Jan. — C. 1928. II. 2359; hier als III. bezeichnet.)

LINDENBAUM.

Shin-ichiro Fujise, Untersuchung der Dekahydrochinolinderivate. V. Synthese des *trans*-*o*-Dimethylamino-*n*-propylcyclohexans und die Dehydratisierung des *o*-*n*-Propylcyclohexanols. (IV. vgl. C. 1928. II. 2359; hier als III. bezeichnet.) Um die Ergebnisse der früheren Unters. (III. u. IV. Mitt.) zu sichern, hat Vf. das *trans*-*o*-Dimethylamino-*n*-propylcyclohexan wie folgt synthetisiert: Nach VAVON u. ANZIANI (C. 1928. I. 1181) dargestelltes *o*-Propylcyclohexanoxim wurde mit Na in sd. absol. A. reduziert. Das aus dem entstandenen Basengemisch über das Benzoylderiv. isolierte Hauptprod. mußte erfahrungsgemäß (Red. in alkal. Medium) das *trans*-*o*-*n*-Propylcyclohexylamin sein. Es wurde mit $\text{H}\cdot\text{CHO}$ u. $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ methyliert, u. die so gewonnene tert. Base war ident. mit dem durch Abbau des *trans*-Dekahydrochinolins erhaltenen *trans*-*o*-Dimethylamino-*n*-propylcyclohexan (III. Mitt.). Dieser Abbau verläuft also in der früher angenommenen Weise. Durch diese Synthese ist auch die Konfiguration der beiden Dekahydrochinoline gesichert, wie sie HÜCKEL u. STEFF (C. 1927. I. 2549) auf Grund der physikal. Konstanten festgesetzt hatten. Ferner ist indirekt bewiesen, daß durch katalyt. Hydrierung (+ Pt) des α -Methylindols das *cis*-Octahydroderiv. entsteht (IV. Mitt.). — Schließlich hat Vf. noch festgestellt, daß *o*-*n*-Propylcyclohexanol zum Δ^1 -*n*-Propylcyclohexen dehydratisiert wird, ident. mit dem in der III. Mitt. beschriebenen KW-stoff.

Versuche. *o*-Propylcyclohexanol. Durch Hydrieren von *o*-Allylphenol in Eg. unter einmaliger Erneuerung des Pt. Kp. 84°, D_{25}^{25} 0,9115, n_D^{25} = 1,46 036. — *o*-Propylcyclohexanon. Aus vorigem mit CrO_3 in Eg. Kp. 199°, D_{25}^{25} 0,9056, n_D^{25} = 1,45 097. — Oxim, aus verd. A., F. 67—68°. — Benzoylderiv. des *trans*-*o*-Propylcyclohexylamins, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ON}$. Nach Lsg. des Na mit HCl neutralisieren, stark einengen, ausäthern, wss. Fl. alkalisieren, ausäthern, Rohbase (Kp. 193—196°) benzoylieren. Nadeln aus Lg., F. 146—147°. — *trans*-*o*-Propylcyclohexylamin. Aus vorigem mit konz. HCl (Rohr, 150—160°, 6 Stdn.). Kp. 193°. Hydrochlorid, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NCl}$, Nadeln aus absol. A., F. 231°. Hydrobromid, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NBr}$, Nadeln, F. 229—230°. Pikrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_4$, aus verd. A., F. 168—169°. — *trans*-*o*-Dimethylaminopropylcyclohexan. Aus vorigem mit 40%/ig. $\text{H}\cdot\text{CHO}$ u. 95%/ig. $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (Rohr, 150—155°, 5 Stdn.), prim. u. sek. Amin durch Benzoylieren entfernen. Kp. 205—207°. Pikrat, aus verd. A., F. 114,5 bis 115,5°. Chloroaurat, aus verd. A., F. 146—147°. — Δ^1 -Propylcyclohexen. Durch 6-std. Erhitzen von *o*-Propylcyclohexanol mit KHSO_4 im Ölbad. Nach mehrfacher Dest. über Na Kp. 155—156°, D_{19}^{19} 0,8216, n_D^{19} = 1,4555. Nitroschlorid, aus Essigester, F. 103°. — Δ^2 -Propylcyclohexen besitzt D_{19}^{19} 0,8181 (in der III. Mitt. 0,8162 angegeben). (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 10. 83—89. Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 2—3. 17/2.)

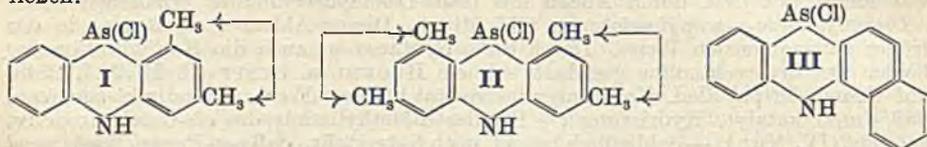
LINDENBAUM.

E. Yoshitomi, Über ein neues Zersetzungsprodukt der Halogenkaffeine. II. (Untersuchungen über Kaffeinderivate. VII.) [I. (VI.) vgl. C. 1926. II. 2726.] Bei weiterer Unters. der Einw. von 1 Mol. n. Lauge auf die 8-Halogenkaffeine hat sich gezeigt, daß unterhalb 130° keine Rk. eintritt, zwischen 130 u. 140° ein Gemisch von 8-Oxykaffein u. der Base von F. 321° u. oberhalb 140° fast nur diese Base entsteht. Das Gemisch ist leicht zu trennen, da 8-Oxykaffein in Alkali l., in Säuren unl., dagegen die Base 321° in Alkali unl., in Säuren l. ist. Für die Base 321° wurde jetzt die Zus. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5$ ermittelt. Sie ist ident. mit dem von CRAMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 3089) beschriebenen 8-[Methylamino]-kaffein. Ein aus 8-Chlorkaffein u. $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ dargestelltes Vergleichspräparat bräunte sich bei ca. 315°, schmolz bei 321° u. gab mit obiger Base keine F.-Depression. Auch die Acetylderiv., Nadeln, F. 171°, waren ident. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 45—47. März.)

LINDENBAUM.

G. Rasuwajew, Merichinoide Derivate der Phenazazinreihe. II. Mitt. (I. vgl. C. 1929. I. 2190.) Bei der Einw. von O auf die ungesätt. farbigen Lsgg. von Dihydro-

phenarsazinderivv. hatte sich ergeben, daß zunächst eine sehr schnell verlaufende Abspaltung des bei der Red. angelagerten H u. dann eine weitere Oxydation des betreffenden Deriv. zu Phenarsazinsäure stattfand. Je nach der Art des am As-Atom haftenden Substituenten verlief die Red. mehr oder weniger leicht, am leichtesten beim Formiat u. schwerer beim Chlorid; das Jodid widerstand der Red. Zur Feststellung des Einflusses von Substituenten im Bzl.-Kern des Dihydrophenarsazins auf die Red. wurden in vorliegender Arbeit *10-Chlor-2(4)-methyl-9,10-dihydrophenarsazin* (I), *10-Chlor-2,7(4,5)-dimethyl-9,10-dihydrophenarsazin* (II), *10-Chlor-1,2-benzo-9,10-dihydrophenarsazin* (III), weiter das *10-Chlor-3,4,5,6-dibenzo-* u. *10-Chlor-3,6-dinitro-*deriv. u. schließlich *10-Chlorphenoarsin* untersucht. Dabei addierten nur die Verb. I, II u. III beim Erwärmen mit Ameisensäure 1 Atom H pro Mol. unter Bldg. von intensiv gefärbten Lsgg., die bei Einw. von Luft-O wieder farblos wurden. Die Menge des angelagerten H wurde aus dem bei der Rk. sich entwickelnden CO_2 berechnet, entsprechend der Formel $\text{H} \cdot \text{COOH} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$. Bei Einw. von Halogenen auf die red. Lsgg. verschwand die intensive Färbung, wenn 1 Atom Halogen pro Mol. verbraucht worden war. Dabei verlief die Rk. analog wie beim *10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin* unter Abspaltung von HCl u. Anlagerung des einwirkenden Halogens. Die Färbung der red. Lsgg. war bei den Methyl- u. Dimethylderivv. intensiv rot, bei III dunkelviolett. Die Chloriderivv. reagierten bei der Red.-Rk. ziemlich leicht, Br-Derivv. schwer, während die J-Verb. sich auch bei längerem Erhitzen mit Ameisensäure nicht red. ließen.



Versuche. Zur Oxydation wurde in eine red. Lsg. von *10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin*, die durch Erhitzen des Chlorids in ameisenaurer Lsg. im N-Strom hergestellt wurde, nach Erkalten der Lsg. u. Abpumpen des N rasch O eingeführt, geschüttelt u. alle 5 Min. die Menge des absorbierten O gemessen. Bis zur Entfärbung wurden 81,6% der theoret. O-Menge absorbiert. — Die entsprechend durchgeführte Oxydation der red. *Formiatlsg.* benötigte bis zur Entfärbung der dunkelroten Lsg. 90,2% der theoret. Menge O. Wurde die Lsg. an der Luft stehengelassen, verblieben nach dem Verdunsten der Ameisensäure gräuliche Krystalle von *Phenarsazinsäure* (F. ca. 325°, Zers.). — Die Red. von *10-Chlor-1,2-benzo-9,10-dihydrophenarsazin* (III) u. die Oxydation der red. Lsg. wurden mit derselben Substanzmenge ausgeführt. Bis zur Entfärbung ging die O-Absorption zunächst rasch vorstatten u. verlangsamte sich dann plötzlich sehr stark. Das auftretende intensiv gefärbte Oxydationsprod. konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht isoliert werden. Ein Teil von III setzte sich nach der Rk. in Form gelber Krystalle (F. 216—217°) ab, die sich in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe lösten u. sich beim Erwärmen mit Ameisensäure violett färbten. Das Chlorideriv. entwickelte bei der Red. in 4 Verss. 86,6%, 96,9%, 85%, u. 92,4% der theoret. Menge CO_2 u. die red. Lsg. verbrauchte 89,7%, 92,1%, 92,5% u. 109% der theoret. Menge O. — Zur Anlagerung von Br in der red. Lsg. von III wurde zu der noch warmen Lsg. eine $\frac{1}{20}$ -n. Lsg. von Br in Chlf. zugefügt. Das erhaltene *10-Brom-1,2-benzo-9,10-dihydrophenarsazin* zeigte aus Xylol den F. 209°. In gleicher Weise mit $\frac{1}{30}$ -n. alkoh. J-Lsg. *10-Jod-1,2-benzo-9,10-dihydrophenarsazin* in orangefarbenen Nadeln vom F. 202—203°, in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe l. Wurde mit ameisenaurer Lsg. nicht mehr red. — *10-Chlor-2(4)-methyl-9,10-dihydrophenarsazin* (I). Durch Einw. von AsCl_3 auf Phenylm-tolylamin nach BURTON u. GIBSON (C. 1926. II. 2820). Aus Xylol gelbe Krystalle, F. 195—196°. Mit konz. H_2SO_4 charakterist. rote Färbung. Beim Erwärmen einer ameisenaurer Lsg. tiefrote Färbung. Bei der Red. von I u. Oxydation der red. Lsg. mit O entwickelte das Chlorideriv. 114%, 90,2%, 109,8% der theoret. Menge CO_2 u. absorbierte bis zur Entfärbung 74,5%, 78,7%, 74,6% der theoret. Menge O. Zur Anlagerung von Br in der red. Lsg. von I wurde eine $\frac{1}{20}$ -n. Lsg. von Br in Chlf. bis zur Entfärbung zugefügt. Aus der Lsg. *10-Brom-2(4)-methyl-9,10-dihydrophenarsazin* in gelben Nadeln vom F. ca. 220° (unscharf unter Zers.). Bei Anlagerung von J Bldg. von *10-Jod-2(4)-methyl-9,10-dihydrophenarsazin*, orangefarbene Nadeln, F. 188°. — *10-Chlor-2,7(4,5)-dimethyl-9,10-dihydrophenarsazin* (II). Durch Erhitzen von AsCl_3 mit m,m'-Ditolylamin. Aus Nitrobenzol gelbe Krystalle, F. 250—252°. Bei der Red. von

II u. Oxydation der erhaltenen Lsg. mit O entwickelten sich 94,4 bzw. 98% der theoret. Menge CO₂ u. die Lsg. absorbierte 75 bzw. 75% der theoret. Menge O. Bei J-Anlagerung in der red. Lsg. Bldg. von 10-Jod-2,7 (4,5)-dimethyl-9,10-dihydrophenarsazin vom F. 241—244°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1208—20. 1/5. Leningrad, Chem. Inst. d. Akad. d. Wiss.)

POETSCH.

R. Ripan und L. Dima, Beitrag zur Bildung von Metallrhodanidamminen in wässriger Lösung. I. Einfache Ammine mit Hexamethylentetramin (vgl. C. 1928. I. 2938). Vff. haben bei Behandlung einer wss. Lsg. eines Metallnitrats mit Alkalirhodanid u. wss. Hexamethylentetramin mehrere Typen von Komplexsalzen isoliert, wobei Hexamethylentetramin sowohl als 1-wertige wie auch als 2-wertige Base reagiert. Dabei ergaben sich die Strukturformeln 1 u. 2: (Hexamethylentetramin = Urtp). 1. $\left[\text{Me} \begin{array}{c} \text{Urt}p_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{array} \right] (\text{SCN})_2$;

2. $\left[\text{Me} \begin{array}{c} \text{Urt}p_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{array} \right] (\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Um festzustellen, ob das Hexamethylentetramin 2 oder

4 Koordinationsstellen um das Zentralatom besetzt, wurde das die restlichen Koordinationsstellen einnehmende W. durch die 1-wertige Base Pyridin ersetzt. Die Verb. 3, 4 u. 5 lieferten bei Behandlung mit Pyridin in Bzl. die Verb. 6, 7 u. 8: 3. Co(SCN)₂·Urt_p·5H₂O; 4. Cd(SCN)₂·Urt_p·2H₂O; 5. Zn(SCN)₂·Urt_p·4H₂O; 6. Co(SCN)₂·Urt_p·4Py; 7. Cd(SCN)₂·Urt_p·4Py·2H₂O; 8. Zn(SCN)₂·Urt_p·4Py·3H₂O. Da 4 Stellen durch Py besetzt sind, bleiben noch 2 für das eine Mol. Urt_p, wodurch die Zweiwertigkeit des letzteren bewiesen wird. Demzufolge treten in die Verb. mit 2 Moll. 2-wertigem Urt_p nur 2 Moll. Py. Die Einwertigkeit des Hexamethylentetramins wird an der für die Komplexverb. mit 2-wertigem Fe als Zentralatom angenommenen Struktur 9

bewiesen. 9. $\left[\begin{array}{c} \text{Urt}p_2 \\ \text{Fe} \text{ Py}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] (\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

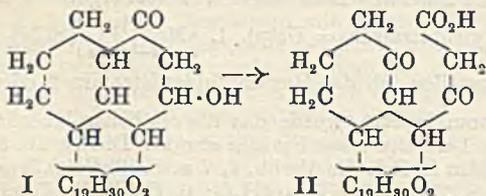
Versuche. $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{Urt}p \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{array} \right] (\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus Co(NO₃)₂·6H₂O, KSCN u. Hexamethylentetramin in W. Luftbeständiges, rosa Krystallpulver. Löst sich in k. W. u. in w. A. mit blauer Farbe, in w. Aceton mit blaugrüner Farbe. Co wurde als Co₂P₂O₇, Schwefel als BaSO₄ bestimmt. — $\left[\text{Zn} \begin{array}{c} \text{Urt}p \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{array} \right] (\text{SCN})_2$. Beständige, farblose Krystalle.

Ll. in k. W. Wird durch w. W. hydrolysiert. — $[\text{ZnUrt}p_2](\text{SCN})_2$. Farblose Krystalle. — $[\text{CuUrt}p_2](\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus Cu(CH₃CO₂)₂·H₂O u. Hexamethylentetramin in wenig W. mit konz. KSCN-Lsg. Sehr beständige grüne Krystalle. L. in konz. HNO₃ u. in Bromwasser, unl. in den üblichen organ. Lösungsm. u. in verd. Säuren. — $\left[\text{Cd} \begin{array}{c} \text{Urt}p \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{array} \right] (\text{SCN})_2$.

Beständige, farblose, unl. Mikrokrystalle. — $[\text{Ni} \begin{array}{c} \text{Urt}p_2 \\ \text{Py}_2 \end{array}] (\text{SCN})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Aus [Ni(H₂O)₂·Urt_p](SCN)₂·2H₂O bei längerer Einw. von Py. in Bzl. Blaues Krystallpulver. Verliert an der Luft Pyridin. Löst sich in schwach angesäuertem W. u. in A. in der Wärme, unl. in Chlf., Ae. u. Aceton. — $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Urt}p](\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Krystalle. — $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{Urt}p \\ \text{Py}_4 \end{array} \right] (\text{SCN})_2$. Aus [Co(SCN)₂Urt_p]·5H₂O mit Py. in Bzl. Luftbeständiges rosa Krystallpulver. L. in w. W., A., Chlf., Bzl. u. Aceton mit blauer Farbe. — $\left[\text{Mn} \begin{array}{c} \text{Urt}p_2 \\ \text{Py}_2 \end{array} \right] (\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Bldg. analog der Nickelverb. Beständige, farblose Krystalle. Unl. in W., A., Bzl., Chlf., Aceton usw. — $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Urt}p \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Krystalle. — $\left[\text{Zn} \begin{array}{c} \text{Urt}p \\ \text{Py}_4 \end{array} \right] (\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Bldg. analog der Nickelverb. neben $\left[\text{Zn} \begin{array}{c} \text{Urt}p \\ \text{Py}_2 \end{array} \right] (\text{SCN})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Beständige, farblose Krystalle. L. in w. W. u. Aceton. — $\left[\text{Fe} \begin{array}{c} \text{Urt}p \\ \text{Py}_2 \end{array} \right] (\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aus $\left[\text{Fe} \begin{array}{c} \text{Urt}p_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{array} \right] (\text{SCN})_2$ mit Py. in Bzl. Gelbes Krystallpulver. L. in w., angesäuertem W., zl. in Aceton, unl. in den anderen organ. Lösungsm. — $\left[\text{Fe} \begin{array}{c} \text{Urt}p_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{array} \right] (\text{SCN})_2$. Beständige gelbe Krystalle. — $\left[\text{Cu} \begin{array}{c} \text{Urt}p_2 \\ \text{Py}_2 \end{array} \right] (\text{SCN})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Aus [CuUrt_p](SCN)₂·H₂O mit Py. in Bzl. Grünes Krystallpulver. Unl. in organ. Lösungsm. u. Säuren, l. in Bromwasser. — $\left[\text{Cd} \begin{array}{c} \text{Urt}p \\ \text{Py}_4 \end{array} \right] (\text{SCN})_2$.

$(SCN)_2 \cdot 2H_2O$. Aus $[Cd^{Urtp}(H_2O)_2](SCN)_2$ mit Py. in Bzl. Farbloses Krystallpulver. L. in w., angesäuertem W., unl. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl., Ae. usw. (Bulet. Soc. Stiinte Cluj 4. 413—30. 11/3. Cluj, Univ.-Lab. f. anorgan. u. analyt. Chemie.) MEINHARD-WOLFF.

E. Wedekind und W. Schicke, *Über Githagenin und Githaginsäure*. 2. Mitt. über die Bestandteile des Kornradesamens. (1. vgl. C. 1926. II. 597.) Für die Githaginsäure (II), das Oxydationsprod. des Githagenins (I), welche einen prächtig krystallisierten Methyl ester liefert, wurde jetzt Formel $C_{29}H_{42}O_6$ ermittelt. II ist einbas., verbraucht aber in der Hitze 2 Moll. Alkali u. enthält folglich eine Lactongruppe. Da sie ferner ein Dioxim bildet (1. Mitt.), ist sie eine Dioxolactonmonocarbonsäure. —



sich aus der Anwesenheit des Lactonringes, welcher geöffnet wird. I ist also ein Oxyoxolacton. — Als Nebenprod. wurde in geringer Menge eine Substanz von F. 346° u. gleicher Zus. wie das von KARRER u. Mitarbeitern (C. 1924. II. 988) beschriebene Albsapin isoliert. — Die Oxydation von I zu II kann man sich wie nebenst. vorstellen. Da der Methyl ester von II im Hochvakuum unzers. dest., dürfte in γ oder δ zum CO_2H kein CO stehen. Da II gegen sd. methylalkoh. KOH u. HCl-Eg. unbeständig ist, dürften sich CO u. CH(OH) in I in demselben Ring befinden, u. zwar zueinander in α oder β . — Das von AOYAMA (C. 1929. I. 248) aus *Chamellia japonica* isolierte Sapogenin $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_5$ könnte ein OH-Deriv. von I sein. Die I entsprechende Oxysäure $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_5$ ist isomer mit dem von WINDAUS u. Mitarbeitern (C. 1927. I. 900) untersuchten Endsapogenin der Quillajasäure. Diesen Sapogeninen liegt vielleicht ein gesätt. KW-stoff $\text{C}_{29}\text{H}_{50}$ mit 5 hydrierten Ringen zugrunde.

Versuche. *Githagenin*, $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_4$ (I). Alkoh. Extrakt der Samen nach Zusatz von W. ausgeäthert, mit 10 $\frac{0}{10}$ ig. H_2SO_4 1 Stde. gekocht, abgeschiedenes Prosapogenin wie früher im Autoklaven hydrolysiert, getrocknetes Prod. mit PAc. ausgekocht, mit h. Aceton erschöpfend extrahiert, Lsg. mit Kohle entfärbt, h. mit W. bis zur Trübung versetzt, ausgefallene Nadelbüschel mit 5 $\frac{0}{10}$ ig. KOH erhitzt, gebildete K-Verb. mit Aceton extrahiert, mit verd. H_2SO_4 zerlegt, Prod. in Ä. aufgenommen. Aus verd. Ä., Aceton oder Eg., F. 297° (Zers.), im Hochvakuum bei nicht über 260° unzers. sublimierbar. *Acetylderiv.*, $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_5$, F. 187—188°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_4\text{N}_3$, F. 292°. — Obiger Acetonextrakt der K-Verb. wurde in W. gegossen, mit H_2SO_4 angesäuert, Nd. in Ä. aufgenommen u. aus verd. Ä. fraktioniert krystallisiert. Blättchen, F. 346°. — *Githaginsäure*, $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_6$ (II). Oxydation von I wie früher, aber bei 70—80° (1/2 Stde.). Nadeln aus verd. Ä., F. 223—224°. *Dioxim*, $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{N}_2$, F. 225°. — *Methyl ester*, $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_6$. Mit Diazomethan. Nadeln aus verd. Ä., dann verd. Eg., F. 206—207°, Kp._{0,001} ca. 260°, glasig erstarrend. *Dioxim*, $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{N}_2$, Nadelchen aus verd. CH_3OH u. Ä., F. 200° (Zers.). (Ztschr. physiol. Chem. 182. 72—81. 15/4. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.)

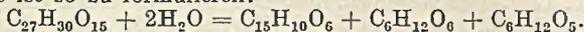
LINDENBAUM.

Guiseppe Oddo, *Über das Solanin*. (Gazz. chim. Ital. 59. 155—60. März. — C. 1929. I. 906.)

FIEDLER.

H. Kondo, K. Iwamoto und Y. Kuchiha, *Über ein Glykosid von Rosa multiflora*, Thunb. I. Aus den Samen genannter Blume, welche unter dem Namen „Eijitsu“ als Laxans gepriesen werden, wurden 8 $\frac{0}{10}$ Rohöl u. 0,6—0,8 $\frac{0}{10}$ eines Glykosids isoliert, welches spezif. abführende Wrkg. besitzt u. *Multiflorin* genannt wird. Es hat Zus. $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$, F. unscharf 147—170°, ist amorph, schmeckt bitter u. gibt mit FeCl_3 dunkelgrüne Färbung. 1 $\frac{0}{10}$ ig. H_2SO_4 zerlegt es in Zucker u. Aglykon. Die neutralisierte u. eingeeigte Zuckerlsg. liefert, mit HCl dest., Methylfurfurol, ferner mit Aceton u. HCl die ROSENTHALERSche Rk. Das rohe Osazon wurde durch Aceton zerlegt in Glykosazon (F. 205°) u. Rhamnosazon (F. 174°); auch etwas Rhamnose selbst (F. 94°) konnte isoliert werden. — Das Aglykon hat Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, F. 283—296°, ist opt.-inakt. u. gibt mit Mg u. Eg. purpurne Färbung. Mit Acetanhydrid u. Na-Acetat liefert es ein *Hexaacetylderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_6$, F. 196° u. ein *Tetraacetylderiv.*,

$C_{15}H_{16}O_6(C_2H_3O)_4$, F. 181—183°, mit $(CH_3)_2SO_4$ einen *Trimethyläther*, $C_{15}H_{17}O_3(OCH_3)_3$, F. 153°. In der Kalischmelze wird es in Phloroglucin, p-Oxybenzoesäure u. Essigsäure gespalten. Es ist folglich ident. mit *Kämpferol* (5,7,4'-Trioxyflavonol) u. zeigt auch dessen Absorptionsspektrum. Multiflorin ist also ein *Kämpferolrhamnoglucosid*, u. seine Hydrolyse ist so zu formulieren:



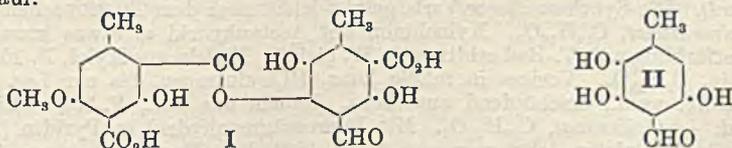
(Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 35—36. März.)

LINDENBAUM.

Hans Fischer, *Synthese des Hämins*. Überblick über die Entw. der Häminchemie bis zur Synthese des Hämins. (Münch. med. Wechschr. 76. 461—62. 15/3. München, Techn. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

Yasuhiko Asahina und **Setzuji Ihara**, *Untersuchungen über Flechtenstoffe*. V. *Über die Konstitution der Thamnolsäure*. I. (IV. vgl. C. 1929. I. 762.) Die von ZOPF in *Thamnia vermicularis* entdeckte *Thamnolsäure* (I), welche auch in verschiedenen *Cladonia*-Arten vorkommt, soll nach HESSE die Zus. $C_{20}H_{18}O_{11}$ besitzen u. mit sd. Alkali u. Chlf. eine rote, grünlich fluoreszierende Lsg. geben. Vff. haben die japan. Flechte *Cladonia flabelliformis* Flk. v. polydactyla (Flk.) Wainio untersucht u. darin 0,34% *l*-*Usninsäure* u. 1,2% I aufgefunden. Zum Vergleich wurde I auch aus *Thamnia vermicularis* isoliert; beide Präparate waren ident. Analysen, Titrierungen mit 0,1-n. Lauge (Hämatoxylin) u. OCH_3 -Bestst. führten zur Bruttoformel $C_{19}H_{16}O_{11}$, berechnet auf eine 3-bas. Säure mit 1 OCH_3 . I bildet Hydrzone, enthält also eine CO-Gruppe. Erhitzen von I mit $KHCO_3$, $Ba(OH)_2$ - oder KOH-Lsg. ergab neben viel Harz *Orcinmonomethyläther* u. *Everninsäure*. Durch höheres Erhitzen von I mit Anilin bzw. CH_3OH wurden *Everninsäureanilid* bzw. *Everninsäuremethylester* erhalten. Während I gegen sd. Eg. recht beständig ist, wird sie bei höherer Temp. zers. unter Bldg. von *Orcinmonomethyläther*, *Monomethyläther-p-orsellinsäure* u. einer kristallisierten Substanz $C_8H_8O_4$, welche Vff. *Thammol* nennen. Dieselbe ist ausgeprägt sauer u. zugleich ein Aldehyd u. konnte in erheblich größerer Menge durch Erhitzen von I mit Pelargonsäure erhalten werden. *Thammol* enthält 1 O mehr als das von PFAU (C. 1926. II. 1019) entdeckte *Atranol* (p-Orsellinaldehyd), dem es auch täuschend ähnlich ist. Es lieferte, nach CLEMMENSEN reduziert, ein äußerst alkaliempfindliches Phenol $C_8H_{10}O_3$, in welchem, wenn *Thammol* ein Oxyatranol wäre, ein *Oxy-β-orcin* oder *1,4-Dimethyl-2,3,5-trioxybenzol* vorliegen müßte. Dies trifft in der Tat zu, wie durch Synthese der Substanz (nächst. Ref.) bewiesen wurde. *Thammol* dürfte demnach Formel II besitzen, weil die umgekehrte Stellung von CH_3 u. CHO wenig wahrscheinlich ist. — Schließlich wurde I noch mit sd. Na_2SO_3 -Lsg. gespalten u. außer II eine *Monomethylätherorcindicarbonsäure* erhalten. Diese muß die Muttersubstanz sowohl der *Everninsäure* als auch der *Monomethyläther-p-orsellinsäure* sein, indem sie bald das eine, bald das andere CO_2H abspaltet. Danach stellen Vff. für I vorläufig nächst. Formel auf.



Versuche. Extraktion der Flechte *Cladonia* mit k. Ä., dann k. Aceton. Der Ä.-Auszug lieferte *l*-*Usninsäure*, gelbe Prismen aus Chlf. + A., F. 200—201°, $[\alpha]_D^{14} = -45,76^\circ$ in Chlf.; mit $FeCl_3$ in A. rotbraun. — *Thamnolsäure*, $C_{19}H_{16}O_{11}$ (I). Durch Einengen des Acetonauszugs, ferner aus der Flechte *Thamnia* durch Ausziehen mit h. Aceton. Verdunsten einer gesätt. Acetonlsg. liefert gelbliche Prismen, F. 212 bis 214° (Zers.), unl. in W., swl. in Ä., etwas l. in A. Mit $FeCl_3$ bräunlichrot. Lsgg. in Alkalicarbonat u. besonders Laugen tiefgelb. Mit h. KOH + Chlf. rote, grünlich fluoreszierende Lsg. *Anilinsalz*, $C_{25}H_{23}O_{11}N$ (vielleicht auch $Anil + H_2O$), orange-gelb, kristallin. aus A., F. 206—208°; alkal. Lsg. rot, beim Erhitzen gelb. *Phenylhydrazon*, $C_{25}H_{22}O_{10}N_2$, gelbe Prismen aus A., F. 173—174°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{25}H_{21}O_{12}N_3$, orangegelbe Krystalle, F. 238—239°. — Alkal. Spaltung: Lsg. von I in 10%ig. KOH mit etwas Zinkstaub 2 Stdn. kochen, Filtrat mit CO_2 sättigen, ausäthern. Auszug hinterläßt *Orcinmonomethyläther*, $C_8H_{10}O_2$, Kp. 135—140°, Blättchen aus PAe., F. 63°; gibt mit h. Alkali + Chlf. rote, grün fluoreszierende Lsg. Ausgeätherte wss. Lsg. liefert mit HCl *Everninsäure*, $C_8H_{10}O_4$, seidige Nadeln aus PAe., F. 171—172°; mit $FeCl_3$ in A. rotviolett; mit h. Alkali + Chlf. wie oben. Umkrystal-

lisieren aus W. ergibt Präparate von F. 163—165° oder auch 152—153° mit sonst gleichen Eigg. u. Zus., woraus sich die schwankenden Literaturangaben für den F. erklären. — *Everninsäureanilid*, $C_{15}H_{15}O_3N$. Durch 3—4-std. Erhitzen von I mit Anilin auf 170—200°. Nach Waschen des Rohprod. mit Bzl. rötliches, krystallin. Pulver aus Bzl., F. 175°. Das Waschbz. hinterläßt Orcinmonomethyläther. — *Everninsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_4$. Aus I mit CH_3OH (Rohr, 150°, 20 Stdn.). Nadeln aus PAe., F. 67—68°. Mit $FeCl_3$ in A. violett. — Spaltung von I mit Eg. im Rohr bei 150° (7 Stdn.). Aus dem nach Verdampfen des Eg. erhaltenen Sirup werden die Spaltprod. durch Extrahieren mit W., dann Bisulfit, Ausäthern usw. isoliert. — *Monomethyläther-p-orsellinsäure*, $C_9H_{10}O_4$, Nadeln aus verd. A., F. 171—172°. Mit $FeCl_3$ rotviolett. Darst. eines Vergleichspräparates durch Erhitzen von Orcin mit $KHCO_3$ im Rohr auf 130° (5 Stdn.), Methylieren der gebildeten p-Orsellinsäure (F. 171—172°) mit Diazomethan zu einem Gemisch von Mono- u. Dimethyläther-p-orsellinsäuremethylester u. Verseifen des mittels alkoh. KOH isolierten Monoätheresters (F. 95°). — *Thammol*, $C_8H_8O_4$ (II). I mit Pelargonsäure 3 Stdn. allmählich bis auf 200° erhitzen, Prod. erschöpfend mit h. Bisulfit extrahieren, Auszüge ansäuern, ausäthern. Gelbe Prismen aus Bzl., F. 185°, wl. in W. (sauer), l. in Alkalien, auch Bicarbonaten (tiefgelb). Mit $FeCl_3$ in A. grün, auf Zusatz von W. olivgrün, von Bicarbonat dunkelweinsteinrot. Mit h. Alkali + Chlf. rote, nicht fluorescierende Lsg. H_2SO_4 -Lsg. rotbraun, mit W. gelb. Mit Phloroglucin u. h. verd. H_2SO_4 orangefrote Lsg. u. brauner Nd. *Anil*, $C_{14}H_{13}O_3N$, bräunliche Blättchen, F. 128—129°, unl. in Soda, l. in Lauge; mit $FeCl_3$ in A. grün, dann gelbgrün. *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$, braunrote Schuppen aus A., F. 194° (Zers.); mit $FeCl_3$ in A. braunrot. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}O_5N_3$, braunviolette Nadeln aus 50%ig. A., F. gegen 320° (Zers.); Lsg. in w. Soda blutrot. *Triacetylderiv.*, $C_{14}H_{14}O_7$, Nadelbüschel aus verd. A., F. 133°; gibt mit Anilin ein Prod. von F. 129° (Anil?). — *Oxy-β-orcin*, $C_8H_{10}O_3$, Krystalle aus Bzl., F. 157°. Wss. Lsg. hell purpurrot, beim Erwärmen oder mit Spur Alkali dunkelviolett; alkoh. Lsg. hellrot, mit $FeCl_3$ goldgelb, darauf mit Bicarbonat dunkelbraun. Eintragen in Chlorkalklg. gibt purpurrote, dann gelbe Färbung. Beim Verreiben mit festem KOH grün, dann dunkelviolett. Reduziert sofort ammoniakal. Ag-Lsg. *Triacetylderiv.*, F. 107—108° (vgl. nachst. Ref.). — *Monomethylätherorcindicarbonsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$. Lsg. von I in 4%ig. $KHCO_3$ -Lsg. mit 10%ig. Na_2SO_3 -Lsg. 3 Stdn. kochen, Schwärzung durch wenig $NaHSO_3$ aufhellen, h. filtrieren, ansäuern, sofort filtrieren. Beim Erkalten fällt die Hauptmenge aus, Rest durch Ausäthern. Hellbräunliche Nadeln aus Ä., F. 205—206° unter CO_2 -Entw. Mit $FeCl_3$ in A. braun- bis weinrot. Bei stärkerem Erhitzen Bldg. von Orcinmonomethyläther. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1196 bis 1207. 1/5.)

LINDENBAUM.

Yasuhiko Asahina und Ei-iti Ishibashi, *Über Oxy-β-orcin (1,4-Dimethyl-2,3,5-trioxybenzol)*. Die Synthese dieser Verb. gelingt leicht nach dem THIELESchen Verf. — *Oxy-β-orcintriacetat*, $C_{14}H_{16}O_8$. Xylochinon mit Acetanhydrid u. etwas konz. H_2SO_4 bis zur Entfärbung auf W.-Bad erhitzen, in W. gießen. Nadeln aus Xylol, F. 108°, ll. — *Oxy-β-orcin*, $C_8H_{10}O_3$. Vorlage in mäßig konz. HCl eintragen, bis zur Lsg. kochen, mit etwas W. verd., erschöpfend ausäthern. Nadeln aus Bzl., F. 158°. Eigg. vgl. vorst. Ref. — *Tribenzoat*, $C_{29}H_{22}O_6$. Mit Benzoesäureanhydrid in Pyridin (W.-Bad, 1/2 Stde.), in W. gießen. Prismen aus A., F. 156°, ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1207—08. 1/5. Tokyo, Univ.)

LINDENBAUM.

Otto Diels, Einführung in die organische Chemie. 6., veränd. Aufl. Leipzig: J. J. Weber 1929. (XV, 332 S.) gr. 8°. Lw. M. 13.40.

Albrecht Kossel, Protamine und Histone. Hrsg. von Siegfried Edlbacher. Wien: F. Deuticke 1929. (X, 97 S.) 4°. = Einzeldarstellungen aus d. Gesamtgebiet d. Biochemie. Bd. 2. M. 6.—; geb. M. 8.—.

E. Biochemie.

Ralph S. Lillie, *Kreisfortpflanzung und Interferenz von Aktivierungswellen in lebenden Geweben und in passivem Eisen*. Sind die anatom. Bedingungen in lebendem erregbarem Gewebe wie Nerven u. Muskeln derart, daß in ihnen eine Erregungswelle wie in einem geschlossenen Kreis zu ihrem Ausgangspunkt zurückkehren kann, so ist an isoliertem Gewebe festgestellt worden, daß eine Kontraktionswelle Stunden u. sogar Tage lang ihre Bewegung fortsetzen kann (in der Theorie unbegrenzt lange),

vorausgesetzt, daß das Gewebe sich im Intervall zwischen aufeinanderfolgenden Umkreisungen genügend erholen konnte. In Fortsetzung früherer Unterss. gelang es Vf., diese Kreisfortpflanzung auch an Drähten von *passivem Eisen* in HNO₃ bestimmter Konz. zu erhalten. Er verwandte Drähte von geringem C-Geh. (Armco-Eisen der American Rolling Mill Co. von weniger als 0,1% C) von 2 mm Durchmesser als Ringe von ca. 70 cm Umfang in spezieller Anordnung in 75–80%ig. HNO₃. Bei 15° hat in 78–79%ig. Säure die Aktivationswelle eine Länge von 12–15 cm u. eine Schnelligkeit von etwa 15 cm in der Sek. Die Erscheinung sieht so aus, daß ein dunkles leicht schäumendes Areal von etwa 15 cm Länge sich mit bemerkenswerter Gleichförmigkeit ständig in einer Richtung um den Draht herum bewegt.

Das Wandern der Aktivierungswelle über die Drahtoberfläche beruht auf einer Änderung der Red. u. Oxydation an jedem erreichten Punkt. Durch die kathod. Red., die der Aktivierung entspricht, wird das dünne passivierende Oberflächenhäutchen des Oxydationsprod. zers., u. die automat. folgende Repassivierung ist eine Wrkg. der Rückbildung des Films auf dem der Oxydation ausgesetzten Metall. Die elektrochem. Oxydation, die den ursprünglichen Zustand des Drahts wieder herstellt, entspricht der Erholungs(Refraktär)periode im lebenden Gewebe. Zur Erzeugung der Kreisfortpflanzung wird der passive Draht an einer Stelle mit einer platinbeschlagenen Zange gehalten u. an einem benachbarten Punkt mit Zn berührt. Die durch das Zn angeregte Aktivierungswelle kann sich nur nach einer Richtung fortpflanzen, da sie auf der anderen durch das Pt gehindert wird, u. bei Entfernung des Pt vor Vollendung der Umkreisung bildet sich eine kontinuierlich wandernde Welle aus, die aber jederzeit durch Kontakt mit Pt zum Stillstand gebracht werden kann, wodurch der ganze Draht wieder passiv wird. Der Temp.-Koeffizient der Erholungsperiode ist beim passiven Fe wie im lebenden Gewebe hoch ($Q_{10} = 2,5-3,0$), während der Wert für Q_{10} in Stahldrähten, in denen die Fortpflanzung stationär geworden ist, mit 1,4–1,5 viel niedriger ist entsprechend den Verhältnissen bei Nerven u. Muskeln. — Die Interferenz der Aktivierungswellen zeigt sich am passiven Fe-Draht beim Berühren mit Zn dadurch, daß sie sich vom berührten Punkt aus nach beiden Richtungen fortpflanzen u. auf der entgegengesetzten Seite des Rings auslöschten. Dieser Effekt ist eine Wrkg. der Überlagerung der beiden entgegengesetzt orientierten lokalen elektr. Stromkreise der beiden Wellen. Diese auch für das lebende Gewebe charakterist. elektrochem. Interferenzerscheinung stützt die Annahme, daß die primären chem. Anregungs- u. Fortpflanzungsrrk. im *Protoplasma* Oberflächenrrk. sind, die von lokalen bioelektr. Strömen kontrolliert werden. (Science 69. 305—08. 15/3. Univ. of Chicago.) BEHRLE.

Jerome Alexander, Colloid chemistry; V. 2. Biology and medicine. New York: Chemical Catalog Co. 1928. (1029 S.) 8°. (Colloid chemistry ser.) Lw. \$ 15.50.

Hans Pfeiffer, Elektrizität und Eiweiße insbesondere des Zellplasmas. Dresden: Th. Steinkopff 1929. (XII, 149 S.) 8°. = Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftl. Reihe. Bd. 21. M. 10.—; geb. M. 11.50.

E₁. Enzymchemie.

Ernest Sym, *Chemische Gleichgewichte in diastatischen Systemen*. Vf. bestätigt frühere Ergebnisse von DIETZ (Ztschr. physiol. Chem. 52. 279. 1907) u. diskutierte die einschlägige Hypothese von KUHN. — Geprüft wurden die Systeme Amylbutyrat, Pikrinsäure, Lipase (a) u. Amylalkohol, Buttersäure, Lipase (b). Nach den Verss. entsteht im System Katalysator-Diastase das Gleichgewicht durch den Einfluß beider Faktoren u. ist von der Differenz der Wirksamkeit beider abhängig. — Vf. lehnt die Hypothese von KUHN ab. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1011—13. 1013—15. 5/10. 1928.)
NORD.

Hans v. Euler und Harald Nilsson, *Zur Kenntnis der katalatischen Wirksamkeit organisch gebundenen Eisens*. Es wird gezeigt, daß bei Hämin wahrscheinlich weniger als $\frac{1}{100}$ des Hämin-Fe als Katalase-Fe wirksam ist. — *Pyratinchlorid* (SCHUMM), in Boratpuffer von pH = 8,6 gel., zeigte bei Einw. von 0,000 033-mol. (in 20 ccm = 0,4 mg) auf 20 ccm 0,0164-mol. H₂O₂-Lsg. mit der Einwirkungszeit stark abnehmende Reaktionskoeffizienten, nach 10 Min.: $k \times 10^4 = 192$, nach 40 Min. $k \times 10^4 = 117$. Bei der doppelten H₂O₂-Konz. blieb die Spaltung nach 20 Min. stehen. Bei Verwendung von nur 0,2 mg Pyratinchlorid wird der Katalysator nach 10 Min. inaktiviert. Bei Hämin wird zwar auch ein Absinken des Reaktionskoeffizienten mit der Zeit u. mit steigender H₂O₂-Konz. beobachtet, jedoch ist dieses nicht entfernt so stark wie bei

Pyratin. — Durch H₂S wird Pyratinchlorid als Katalase stark gehemmt. (Ark. Kemi, Mineral. Geol. 10. Nr. 5. 1—6. 11/3. Stockholm, Univ.) HESSE.

J. Rae, *Die Wirkung der Peroxydase auf Glycerophosphate*. Bei Einw. von Peroxydase (Akazie, Kartoffel) auf eine Lsg. von glycerophosphorsaurem Na während zweier Monate stieg der Phosphatgeh. von 0,05% auf 2,4% (Kartoffel) bzw. 1,9% (Akazie). (Pharmac. Journ. 122. 354—55. 13/4.) HESSE.

A. di Frisco, *Wirkung von Körpern mit alkoholischen Hydroxylgruppen auf die Pankreaslipase*. Untersucht wurde die Wrkg. von K-Na tartar., Na citr. u. Glycerin. Durch Lagern geschwächter Pankreassaft wurde durch den Zusatz in seiner Wrkg. gesteigert, bei frischem Saft war der Effekt unsicher. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale 3. 299—303. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Otto Kestner, Richard Willstätter und Eugen Bamann, *Über den Proteasegehalt des Pylorussekrets*. Die Frage, ob der Magensaft der Pylorusgegend proteolyt. Enzyme enthält, ist umstritten. Die Vff. fanden an einem Versuchstier, daß das geklärte Sekret aus Pylorusblindsack kein Erepsin ($pH = 7,8$) u. keine Protease (u. zwar weder Pepsin [$pH = 2$], noch Proteinase [$pH = 4,8$], noch Trypsin [$pH = 8,9$]) enthielt. — Die Möglichkeit, diese Frage zu untersuchen, hängt sehr von der Herst. des Blindsackes ab. Die Operation wird daher genau beschrieben. Die enzymat. Unters. erfolgte am 10.—15. Tage nach der Operation. Das Sekret, eine farblose, schleimig-zähe Fl., zeigte $pH = 6,9—7,1$, enthielt Leukocyten u. Lymphocyten, u. war frei von Eiter u. Verunreinigungen. Eine anfänglich beobachtete Spaltung von Dipeptid verschwand nach Abtrennen der suspendierten farblosen Blutzellen. (Ztschr. physiol. Chem. 180. 187—91. 4/2. Hamburg, Univ., u. München, Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HESSE.

Erich Graetz, *Über einige Verdauungsfermente im Kropfsafte einheimischer Pulmonaten*. (Vorl. Mitt.) Es wurde der Fermentgeh. des Kropfsaftes von *Helix pomatia*, *Limax maximus*, *Limax flavus*, *Agriolimax agrestis* u. *Arion empericorum* geprüft. Weder hinsichtlich der Enzymarten, noch hinsichtlich der Enzymmenge war zwischen Pflanzenfressern u. Allesfressern ein Unterschied festzustellen. Es wurde gefunden: Spaltung von WITTE-Pepton ($pH = 7,6$), von Casein u. Fibrin ($pH = 7—8$), Alanylglycin (optimal pH etwa = 7,3, bei $pH = 5,9$ keine Spaltung), Fett (niedere Fette besser als höhere), Estern (niedere Ester schlechter als niedere Neutralfette), Saccharose, Maltose, Raffinose, Amylose (nicht aber ungel. Stärkekörner). Die Tributyrinspaltung wird durch Chinin u. noch stärker durch NaJ gehemmt. (Ztschr. physiol. Chem. 180. 305—07. 4/2. Berlin, Univ.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

Władysław Rothert, *Über die in der Rinde von Coniferen enthaltenen Calciumoxalatkristalle*. (Bull. Soc. Amis des Sciences Poznań. Serie B: Sciences math. et nat. 1926. 4—13.) K. WOLF.

W. Ssadikow und R. Gutner, *Über die Natur des Bergenins*. (U. S. S. R. Scient. techn. Dpt. Supreme Council National Economy. No. 259. Trans. Scient. Inst. of the S.-T. D. Papers on Chemistry [russ.] No. 2. 245—55. 1928. — C. 1928. I. 2099.) SCHÖN.

B. Arbusow, *Über die chemische Zusammensetzung des russischen Harzterpentins aus Pinus silvestris*. Das untersuchte Terpentinöl wurde durch Dampfdest. von Fichtenharz im Vakuum gewonnen. Die Unterss. ergaben, daß das Terpentinöl aus 81% d- α -Pinen, 14% d- Δ^3 -Caren u. 5% höheren Fraktionen besteht u. kein Nopinen enthält. Das russ. Harz-Terpentinöl aus *P. silvestris* unterscheidet sich in seiner Zus. vom deutschen u. französ. Öl, das außer d-Pinen u. d- Δ^3 -Caren auch Nopinen enthält. Das durch Dampfdest. des Harzes (nach dem französ. Verf. gewonnen) im Vakuum oder durch einfache Vakuumdest. des Harzes hergestellte Terpentinöl hatte: D_{15} 0,8649 bzw. 0,8651; $[\alpha]_{D}^{15} = +25,87$ bzw. $+25,55$, $\alpha_F/\alpha_C = 1,968$. Das nach A. ARBUSOW gewonnene Terpentinöl (Vakuumdest. der fl. Harzanteile) liefert folgende Fraktionen: $Kp_{9,5}$ 37,6°: 74,77%, $[\alpha]_{D}^{15} = +40,42$, $\alpha_F/\alpha_C = 1,964$; $Kp_{9,5}$ 37,6—39,6°: 14,02%, $[\alpha]_{D}^{15} = +38,38$, $\alpha_F/\alpha_C = 1,982$; $Kp_{15,5}$ 56—60°: 11,21%, $[\alpha]_{D}^{15} = +24,98$, $\alpha_F/\alpha_C = 2,042$. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 255—68. Kasan, Univ.) SCHÖNFELD.

J. Tröger, *Über die Alkaloide der Angosturarinde*. Übersicht über die Chemie der Alkaloide der Angosturarinde u. ihrer Derivv. (Pharmaz. Zentralhalle 70. 213—22. 4/4. 229—34. 11/4. 245—52. 18/4. Braunschweig.) HARMS.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.V. Grafe und K. Freund, *Zur Chemie und Physiologie der Pflanzenphosphatide.*

VII. *Zur Frage des Austrittes von Proteinen und Gerbstoffen in die Dialysate der Gerste.* (V. vgl. C. 1927. II. 2069.) Bei den bisherigen Arbeiten über Pflanzenphosphatide war es stets möglich, daß außer diesen auch Proteine in die Dialysate übergegangen waren. Vff. untersuchen daher genau, ob unter den Bedingungen der Wasserdialyse Proteine in die Dialysate gelangen können. Die Verss. wurden an Körnern von *Hordeum sativum* ausgeführt. An Proteinen enthalten die Körner Globulin (0,4%), Leukosin (0,5%) u. Hordein (4%). Es wurde zunächst das Hordein rein dargestellt u. auf seine Löslichkeit geprüft. Die Darst. erfolgte nach OSBORNE (ABDERHALDEN, Handb. d. Biochem. Arbeitsmeth. 1910. II. 321) mit einigen Abänderungen (s. Original). Das Hordein ist in W. swl., in Gerstendialysat noch weniger l. Es wurde weiter untersucht, ob durch die intakte Zellwand u. die Samenschale Proteine diffundieren können. Solange die Samenschale völlig unverletzt ist, diffundiert auch in 48 Stdn. kein Hordein in 70%/ig. A. (worin es ll. ist). Weiter wurden in Mehl- u. Körnerdialysaten eine Reihe von Eiweißrkk. angestellt. Dabei fiel auf, daß die MILLONsche Rk. nie ganz negativ ausfiel. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Metallfällungen des Phosphatids selbst durch die Einw. von HNO₂ eine rotbraune Färbung geben, wodurch diese Erscheinung erklärt ist. Vff. haben besonders gute Ergebnisse mit der EDLBACHERSchen Rk. (C. 1919. III. 678) erhalten. Ein Mehdialysat gab starke Proteinrkk., ebenso eine Pb-Fällung davon (Leukosin), in Körnerdialysaten dagegen finden sich keine Proteine. — In wss. u. alkoh. Dialysaten von Gerstenkörnern sind braun gefärbte Stoffe vorhanden, die die bisherigen Beobachter als Gerbstoffe ansprachen. Es wurde in n. u. in konz. Dialysaten mit den folgenden Reagenzien auf Gerbstoffe geprüft: KCN, alkal. Bleiacetatlg., FeCl₃ 1:1000, FeSO₄, Jodjodkalium, NH₄-Molybdat, Ba(OH)₂. Sämtliche Rkk. fielen im Gegensatz zu früheren Beobachtern negativ aus, ebenso die Fällungsrkk. mit Antipyrin, Strychnin u. Gelatinslg. Positiv war nur die Red. von AuCl₃. Dagegen konnte durch Schütteln mit Tierkohle u. Extraktion dieser mit verschiedenen Lösungsmitteln ein Körper isoliert werden, der nach seinen Rkk. wahrscheinlich eine Oxyfettsäure ist u. weiter untersucht wird. (Beiträge zur Biologie der Pflanzen 16. 140—56. 1928. Wien, Neue Handelsakademie, Chem. Lab. Sep.) WILLSTAEDT.

F. Obaton, *Ursprung und Kreislauf des Mannits in den Pflanzen.* Bei *Sterigmato-cystis nigra* u. bei *Apium graveolens* wurde gezeigt, daß der Mannit als Reservekohlenhydrat anzusehen ist. Mannit spielt die gleiche Rolle wie Saccharose u. Trehalose; jedoch scheint seine Bldg. in keinem Zusammenhang mit diesen Zuckern zu stehen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 77—79. 2/1.) HESSE.

Antoni Ossowski, *Studium über die Entstehung der ätherischen Öle, Balsame und Harze.* Die untersuchten äth. Öle, Harze u. Balsame besitzen wechselnde Eigg., je nach der Vegetationsperiode u. sogar je nach der Tageszeit. In allen untersuchten Körperchen (welche die Sekretbldg. hervorbringen) fielen die Rkk. auf Protein u. Kohlenhydrate positiv aus. Einige Körperchen enthielten in der Frühjahrszeit mehr Eiweißkörper (*Pinus silvestris*, *Angelica Archangelica*, *Inula Helenium*) u. Kohlenhydrate (*Pinus*, *Angelica*), bei anderen Körperchen nahm im Frühjahr nur der Kohlenhydratgeh. zu. In gewissen Körperchen nimmt der Kohlenhydratgeh. am Tagesende zu. In den meisten Körperchen wurde Ggw. von Phytosterin nachgewiesen, mitunter in großen Mengen (*Rutaceae*); bei *Melissa* u. *Valeriana* wurde kein Phytosterin gefunden. Auch der Phytosteringeh. ist häufig von der Wachstumsperiode u. der Tageszeit abhängig (*Pinaceae*); er ist erhöht gegen Abend. Außerdem wurde die Ggw. von Mg in den Körperchen festgestellt; die Körperchen von *Acorus Calamus*, *Cinnamomum dulce* u. *Iris germanica* waren Mg-frei. Alle Körperchen enthalten *Oxydasen*, in größeren Mengen im Frühling. Die Eiweißkörper enthalten in ihrem Molekül Tyrosin, Tryptophan u. vielleicht arom. Aminosäuren. Die Eiweißkörper sind wahrscheinlich an die Kohlenhydrate gebunden, vermutlich in Form von Glucoproteiden. Sie sind wahrscheinlich mit den Elaioplasten verwandt u. unterscheiden sich andererseits von den Chondriosomen, die keine Kohlenhydrate enthalten. Die Körperchen sind resistent gegen die Einw. von H₂SO₄, HCl u. HNO₃; nur die Körperchen von *Jambosa Caryophyllus* unterliegen der Einw. von HNO₃, die von *Pinus silvestris* sind gegen H₂SO₄ (nach längerem Einwirken) empfindlich. 10%/ig. KOH hat nur eine geringe Quellung der Körperchen hervorgerufen; bei *Jambosa Caryophyllus*, *Pinus silvestris*, *Inula Helenium* u. *Valeriana officinalis* bildeten sich kristalline Körper. A., k. u. h. W.

ändern die Körperchen nicht. Die Körperchen hatten vorwiegend die Form von Kugeln, Stäbchen oder Ovalform, einige erinnerten an Elaioplaste. Mit mikrochem. Methoden wurde die Ggw. von *Eugenol* (*Jambosa Caryophyllus*, *Dianthus caryophyllatus*), von *Asaron* (*Acorus Calamus*), von *Alantsäure* u. deren Anhydrid (*Inula Helenium*), von *Citral* (*Melissa officinalis*) u. *Zimtaldehyd* (*Cinnamomum dulce*) nachgewiesen. Bei den Citrusarten wurde mittels Nitrierung *Anthranilsäure* nachgewiesen; bei den Körperchen von *Artemisia Absinthium* wurde durch Bromierung *Thujon* nachgewiesen. Die Körperchen von *Pinus silvestris* u. *Juniperus communis* enthalten wahrscheinlich *Pimar-* u. *Abietinsäure*. — Die untersuchten Körperchen bilden tatsächlich die Bestandteile der äther. Öle, der Balsame u. Harze; sie sind eigenartige Bestandteile der Zelle, die Vf. als Exkreto-Sekretogene bezeichnet (Resinogene, Balsamogene u. Ätheroleogene). (*Roczniki Farmacji* 5. 1—65. 1927. Warschau, Inst. f. Pharm. u. med. Bot. Univ.)

SCHÖNFELD.

Luigi Vitale, *Sojabohnen als Nährboden für Mikroorganismen*. Abkochen von Sojabohnen lassen sich ohne Zusatz von Pepton in fl. u. festen Nährböden mit Erfolg verwenden. (*Giorn. Batteriologia e Immunologia* 3. 7 Seiten. 1928. Sep.) TAUBM.

Giuseppe Santangelo, *Über den Einfluß von Nährzusätzen zur Soja für spezifische Nährböden einiger pathogener Keime*. Angaben über Sojanährböden mit verschiedenen Zusätzen, die sie für die Kultur einer Reihe von pathogenen Keimen geeignet machen, darunter auch solche, deren Züchtung erfahrungsgemäß Schwierigkeiten macht, wie z. B. Gonokokken. (*Giorn. Batteriologia e Immunologia* 3. 7 Seiten. 1928. Sep.)

TAUBMANN.

Renato Gosio, *Kaliumtellurit als Mittel, um die Virulenz pathogener Keime zu vermindern*. Pathogene Keime können sich an einen Zusatz von K-Tellurit weitgehend gewöhnen, das Salz wird dabei reduziert. Die überlebenden Keime sind in ihrer Pathogenität geschwächt. (*Annali Igiene* 39. 102—20. Febr.)

TAUBMANN.

Gregory Schwartzman, *Studien über die Giftsubstanzen der Typhusbazillen*. II. *Die Wirkung von Seren auf die Faktoren, die lokale Hautreaktionen auf Filtrate von Typhusbazillenkulturen bedingen*. (I. vgl. C. 1929. I. 403.) Zur Prüfung der Neutralisationsfähigkeit homologer Immunsere injiziert Vf. Ratten Gemische der Filtrate von *B. typhosus*-Kulturen mit Immunsere u. teilt nach der Wrkg. in *HN* (Neutralisation bei großer Verdünnung), *LN* (Neutralisation bei geringerer Verdünnung) u. *NN* (keine Neutralisation). Der *HN*-Titer gibt die größte Verdünnung des Serums, die vollständig die Hautrk. von *B. typhosus* neutralisiert. — Normales Serum neutralisiert nicht, wenn keine Agglutinine für *B. typhosus* enthalten sind. Aber auch bei den nicht n. Seren waren solche, die nicht neutralisierten. Heterogene Seren hatten keine Wrkg., wohl aber die Seren von *Paratyphus A* u. *B*. — Man kann die individuelle Empfänglichkeit von Ratten durch dieses Phänomen kontrollieren. Die Methode erlaubt eine quantitative Titration der neutralisierenden Eigg. eines Serums, wenn ein Standardverf. ausgearbeitet wird. (*Journ. exp. Med.* 49. 593—602. 1/4.) ENGEL.

Heinrich Kirchhoff, *Beiträge zur Biologie und Physiologie des Mutterkornpilzes*. Konz. *Honigtau* entspricht einer 2,33-molaren Zuckerlsg. Die *Konidien* der *Sphacelia*-Form bleiben darin bei freiem Luftzutritt sehr lange lebensfähig. In verschlossenen Gefäßen verlieren sie die Keimfähigkeit. — Die Roggenähre ist schon lange vor der Blütezeit durch Mutterkorn infizierbar. Nach der Blütezeit nimmt die Infektionsfähigkeit ab u. zwar mit zunehmender Entw. des Roggenkorns. Bei unbefruchteten Blüten liegen die Verhältnisse ähnlich. — Vf. beschreibt Ausbildung, Formen u. Keimungsbedingungen der *Sklerotien* u. die Anfälligkeit verschiedener Roggensorten. — Für künstliche Kulturen des *Mutterkornpilzes* erweisen sich als gute C-Quellen für das Wachstum in 1. Linie *Monosaccharide* u. *Mannit*, dann *Rohrzucker* u. *Glykogen*, doch wahrscheinlich erst nach ihrer Spaltung. Die im Roggen enthaltene *Mannose* wird nicht angegriffen. Die im *Honigtau* anzutreffenden reduzierenden Zuckerarten werden von der Roggenpflanze selbst ausgeschieden u. die *Saccharose* dann durch den Pilz gespalten. — Als N-Quelle wurden von Mutterkorn alle dargebotenen Verb. wahllos aufgenommen, sofern sie nicht gleichzeitig giftig wirkten, wie z. B. *Ammonacetat* durch frei werdende Essigsäure. — Nährsalzmangel schwächt das Wachstum. — Der Pilz bildet während des Wachstums *Säure*, ferner lassen sich *Fermentwrkgg.* beobachten: *Rohrzucker* wird invertiert, *Gelatine* verflüssigt, *Casein* gespalten, doch können die beiden letzteren Prozesse vom selben Ferment verursacht sein. *Diastat*, Enzyme werden nicht ausgeschieden. — Der typ. Honigtaugeruch dürfte durch *Isobuttersäure* oder ein Deriv. davon hervorgerufen werden. (*Ztrbl. Bakter., Parasitenk.*

II. Abt. 77. 310—39. 25/3. Braunschweig, Botan. Inst. der Technischen Hochschule.) ENGEL.

G. Rossi, *Über reduzierende Fähigkeiten des Aspergillus niger*. Wss. u. Glycerin-extrakte von Aspergilluskolonien reduzieren kolloidales S zu H₂S u. Nitrat zu Nitrit. (Biochimica Terapìa sperimentale. 16. 96—102. 31/3.) TAUBMANN.

H. Colin und Marc Simonet, *Über die viscose Gärung der gefrorenen Runkelrübe*. Wenn gefrorene Rüben milder Temp. ausgesetzt werden, werden sie bald klebrig. Auf einem frischen Schnitt quillt aus dem zerrissenen Gewebe ein dicker Saft. Die verdorbenen Rüben riechen nach A. u. Essigsäure; oft sind Milchsäure- u. Buttersäurebazillen vorhanden. Die viscose Substanz scheint das früher von KRAMER u. a. beschriebene *Dextrin* zu sein aus den mit *Leuconostoc mesenteroides* verunreinigten Zuckerraffinaden. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 943—45. 25/3.) ENGEL.

K. Bernhauer und K. Schön, *Oxydationen mittels Bacterium xylinum*. II. Mitt. *Über die Bildung von Glucon- und 5-Ketogluconsäure*. (I. vgl. C. 1928. II. 1892.) (Dtsch. Essigind. 33. 105—08. 29/3. — C. 1929. I. 1952.) GUGGENHEIM.

F. W. Tanner und Beatrice W. Williamson, *Die Wirkung des Gefrierens auf Hefen*. Vf. hält sterile Kulturen einer Anzahl Hefen u. Bakterien wochenlang bei —13 bis —15° u. prüft von Zeit zu Zeit die Anzahl der lebenden Zellen. Anfangs tritt schnelle Zerstörung ein, allmählich wird diese langsamer. — Sporenbildende Bakterien sind weniger empfindlich als nichtsporenbildende. — Der Anteil der toten Zellen entspricht der Kurve für eine monomolekulare Rk. — In physiolog. NaCl-Lsg. scheinen unter den angewendeten Bedingungen die Zellen länger zu leben als in Bouillon. (Proc. Soc. for exp. Biology and Medicine 25. 377—81. 1928. Urbana, University of Illinois, Department of Bacteriology. Sep.) ENGEL.

Fred W. Tanner und George D. Bollas, *Wirkung mehrerer Desinfektionsmittel auf Hefen*. Hefen können wie Bakterien in Grampositive u. Gramnegative geteilt werden. Grampositive Hefen werden, wenn ihnen 5 Tropfen einer wss. gesätt. Gentianaviolettlg. zugesetzt werden, in 1 Stde. zerstört. Erhöhte Temp. beschleunigt die Zerstörung. — Jodtinktur 1:100 tötet Hefen vollständig u. sofort, Mercurochrom 220 wirkt nach Stdn., während die Wrkg. von neutralem Acriflavin bei verschiedenen Hefen variiert. (Proc. Soc. for exp. Biology and Medicine 25. 154—56. 1928. Urbana, University of Illinois, Department of Bacteriology. Sep.) ENGEL.

K. Scharrer und W. Schwartz, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. XI. Mitt. *Die Wirkung des Jods auf Hefe*. I. (X. vgl. C. 1929. I. 3028.) Anorgan. gebundenes J wirkt in geringer Konz. beschleunigend auf die Vermehrungstätigkeit der Hefe. Eine Stimulation im Sinne einer tatsächlichen Erhöhung des maximalen Erntegewichts war dagegen nicht nachweisbar. Hefe kann J speichern; ein Teil des J scheint nur in lockerer Bindung festgehalten zu werden. Eine wesentliche Bedeutung für den Stoffwechsel der Hefe kommt dem J nicht zu. (Biochem. Ztschr. 187. 159—79. Weihenstephan, Hochsch. f. Landwirtschaft u. Brauerei.) HAMBURGER.

E₄. Tierchemie.

A. Poljakow, *Über die Struktur des Hämoglobinmoleküls*. I. *Verteilung des N im Molekül des Pferdebluthämoglobins*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 173—82. — C. 1929. I. 1226.) SCHÖNFELD.

A. Poljakow, *Über die Struktur des Hämoglobinmoleküls*. II. *Verteilung des N im Globinmolekül aus dem Pferdebluthämoglobin*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 183—91. — C. 1929. I. 1227.) SCHÖNFELD.

Matteo Testa, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Liquor folliculi (Fette, Lipoid, Schleimstoffe)*. Vf. fand für den Liquor folliculi folgende Daten: Freies Cholesterin 29,32 mg-%, Cholesterinester 28,70 mg-%, Neutralfett 13,05 mg-%, Fettsäuren 34,66 mg-%, Phosphatide 30,70 mg-%. (Arch. Farmacol. sperim. 46. 174—76. 15/2.) TAUBMANN.

E₆. Tierphysiologie.

Aminta Fieschi, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Pankreassekretins*. Lang fortgesetzte Injektion von Pankreassekretin beeinflusst den Blutzucker nicht, steigert aber die Kohlehydrattoleranz. Nach intravenöser Injektion wird eine deutliche Blutzuckersenkung beobachtet, die ungefähr nach 1 Stde. eintritt. (Biochimica e Terapìa sperimentale 14. 1927. 5 Seiten Sep.) TAUBMANN.

Bice Neppi, *Beobachtungen über die Darstellung und Wirkung des Thyroxins*. Techn. Bemerkungen über die Darst. des Thyroxins u. Unterss. über den Jodgeh. von Schilddrüsen zu verschiedenen Jahreszeiten. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale 3. 165—73. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Luis Garcia Bustamante, *Veränderungen der Magensekretion und der Magenkontraktion durch Insulin und Synthalin*. In der Mehrzahl der Fälle (23 von 29) wird die Acidität des Magensekretes durch Behandlung mit *Insulin* erhöht. Diese Wrkg. des *Insulin* läßt sich durch *Atropin* unterdrücken (13 Fälle von 20 untersuchten). Bei *Synthalin* ist die Wrkg. nicht ganz klar (10 Fälle, davon 3 unverändert, 2 erhöhte Acidität, 5 verminderte). Die Magenkontraktion wird durch *Insulin* u. durch *Synthalin* gefördert. (Arch. Endocrinol. y Nutric. 6. 295—333. 1928. Madrid. Hauptkrankenhaus. Sep.) WILLSTAEDT.

Giovanni de Toni, *Über biochemische Veränderungen des Blutes durch Histamin*. Nach Histamininjektionen ist der Wassergeh. des Blutes verändert; bei jüngsten Kindern im Sinne einer Wasserzunahme, bei älteren im Sinne einer Wasserabnahme. Der Blutzucker erfährt meist eine Zunahme. Harnsäure u. Cl im Blut verhalten sich wechselnd. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale 3. 87—92. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Marcel Duval, *Über den Kohlendioxydgehalt des Blutes der Weinbergsschnecke, Helix pomatia, im Verlauf des Jahres*. Die Schnecke hat die Fähigkeit, den Veränderungen des CO₂-Geh. in ihrem Blut entgegenzuarbeiten, wenn die CO₂-Konz. sich im Verlauf des Jahres ändert. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 104—06. 2/1.) HESSE.

C. Forti, *Erregende Wirkung von Alkoholen und Alkaloiden auf die amöboide Beweglichkeit*. Die Unters. von Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Benzylalkohol, sowie von Strychnin ergab in geringen Konz. eine Lähmung der amöboiden Beweglichkeit der Leukocyten von *Bufo vulgaris* nach vorhergehender Erregbarkeitssteigerung. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale 2. 985—87. 1927. Sep.) TAUBMANN.

A. Daleq, L. Desclin, L. de Walsche und J. Pasteels, *Zur spezifischen Wirkung der hauptsächlichsten Kationen des Meerwassers auf die Physiologie der Keimzellen*. Unterss. an dem marinen Wurm *Eulalia viridis* zeigten, daß durch Zusatz von Mg-Ionen die Beweglichkeit der Spermatozoen gesteigert, bzw. hervorgerufen wird. K-Ionen bewirken eine Schrumpfung der Keimblase von *Barnea candida*, ähnlich der, die nach der Befruchtung eintritt. (Ann. Soc. royale Zoologique Belgique 57. 49—58. 1927. Sep.) TAUBMANN.

M. Comel, *Untersuchungen über die Wirkung abnorm hoher Dosen bestrahlten Ergosterins auf normale und rachitische Tiere*. Außer prompter Heilung der Rachitis wurden keine, besonders nicht unangenehme Nebenwrkgg. beobachtet. (Biochimica Terapia speriment. 16. 81—95. 31/3.) TAUBMANN.

Jaroslav Kříženecký, *Vitamine und Licht. II. Der Einfluß von ultraviolettem Licht auf Avitaminosen*. (I. vgl. C. 1929. I. 2202.) Es wurden an Tieren experimentelle Avitaminosen erzeugt, u. zwar *Beri-Beri* bei Tauben u. Ratten (Fütterung mit poliertem Reis), *Skorbut* bei Meerschweinchen (Fütterung mit 6 Stdn. auf 120° erhitztem Hafer). Durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht einer Quarzquecksilberlampe, mit u. ohne Einschaltung eines „diagnost. Filters“, konnte im allgemeinen kein Einfluß auf den Verlauf der typ. Ausfallserscheinungen festgestellt werden. Nur bei erwachsenen Ratten verhinderte die Bestrahlung die Entw. der Xerophthalmie u. die Hautschädigungen, beschleunigte aber den Tod der Tiere infolge Steigerung der alimentären Dystrophie. (Sborník Československé Akad. Zemědělské 4. 1—72.) ANDRUSSOW.

Giovanni de Toni, *Zur Kenntnis der exkretorischen Funktion des Magens*. II. Mitt. *Über die Ausscheidung des Urotropins durch die Magenwand*. Das *Urotropin* erschien als Versuchssubstanz besonders geeignet, weil auch größere Mengen ohne gesundheitliche Schädigungen vertragen werden. Zunächst wurden Verss. an Kaninchen ausgeführt. (Einspritzung des Urotropins in die Ohrvene, nach ½ Stde. Entnahme des Magensaftes mit der Sonde, qualitative Prüfung auf Urotropin mit Bromwasser oder HgCl₂ oder auch nach BURNAM-BREUNIG [Ztschr. f. Kinderheilk. 11 [1914]. 14]). Wenn die zugeführte Dosis 2 Millimol. pro kg Tiergewicht überstieg, war das Urotropin im Magensaft eindeutig nachzuweisen. Bei gesunden Kindern war das Urotropin im Magensaft nachzuweisen, wenn mehr als ½ Millimol. pro kg intramuskular oder 1—1½ Millimol. pro kg rektal zugeführt wurden. Das Urotropin setzt sich im Magensaft zu Formaldehyd um. (Biochimica Terapia speriment. 15. 7 Seiten. 1928. Bologna, Univ., Kinderklinik. Sep.) WILLSTAEDT.

L. D. Seager, D. J. Verda und W. E. Burge, *Die Anregung des Stoffwechsels durch Alkohol*. Vff. brachten je 2 Goldfische von zusammen 5 g Gewicht in je 125 ccm 0,1%ig. sterilisierte Dextroselsg. in 200 ccm fassenden Bechergläsern, durch die Luft durchgeleitet wurde. Als Zusatz erhielten die Bechergläser: 1. An Stelle von Protein 100 mg einer Mischung von gleichen Teilen Glycin, d,l-Leucin, d,l-Valin, d-Glutaminsäure, d,l-Isoleucin, l-Tryptophan, l-Cystin, l-Tyrosin, l-Leucin, d,l-Alanin, Arginin, d,l-Phenylalanin u. l-Asparaginsäure; 2. an Stelle von Fett 100 mg einer Mischung von Glycerin mit gleichen Teilen Na-Palmitat, -Stearat u. -Oleat; 3. 1 ccm 100%ig. Äthylalkohol unter weiterer Zugabe von je 1/2 ccm, bis 3 ccm A. zugefügt waren. Der Zuckergehalt dieser Lsgg. wurde gleich zu Beginn u. nach 30 Stdn. am Ende der Verss. bestimmt. Aus 6 Versuchsreihen ergab der Durchschnitt, daß ohne Zusatz innerhalb von 30 Stdn. 36% Zucker verbraucht waren, bei Zusatz von 1. waren es 62%, Zusatz von 2. ergab 58%, Zusatz von 3. ergab 57% Verbrauch. Es regt daher A. den Zuckerstoffwechsel fast ebenso stark an wie Proteine u. Fette, u. seine Wrkg. im Organismus erstreckt sich also nicht allein auf die Lieferung von Wärme u. Energie infolge seiner Oxydation. (Science 69. 383—84. 5/4. Univ. of Illinois.) BEHRLE.

E. Maurer und St. Diez, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. IV. Mitt. *Die biochemische Bedeutung des Jodgehalts in Früh- und Dauermilch*. (III. vgl. NIKLAS, SCHWAIBOLD u. SCHARRER, C. 1926. II. 58.) Im Gegensatz zu anderen Bestandteilen nimmt J in den ersten Tagen nach der Geburt in der Milch sehr stark ab. Vf. bestimmt außerdem das Jod im Colostrum u. in der Milch in den ersten Lactationstagen u. weist auf die wichtige Bedeutung des J für das Wachstum hin (vgl. hierzu auch C. 1926. I. 1827). (Biochem. Ztschr. 178. 161—66. 1926. München, Univ.) PFLÜCKE.

A. Strobel und K. Scharrer, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. V. Mitt. *Fütterungsversuche mit abnehmenden Jodgehalten an Milchziegen*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die NaJ-Gaben blieben ohne Einfluß auf das Verh. u. den Gesundheitszustand der Tiere. Gaben von 15 u. 7,5 mg J vermochten nur innerhalb der Fehlergrenzen liegende Steigerungen der Milchmenge, die aber nach der Gabenhöhe abgestuft waren, hervorzurufen. Der prozentige Fettgehalt der Milch erfuhr durch die beiden J-Gaben eine geringe Verminderung. Die absol. Fettmenge ging nach anfänglich unbedeutendem Ansteigen ebenfalls zurück. (Biochem. Ztschr. 180. 300—06. 1927. Weihenstephan bei München, Hochschule f. Landwirtschaft u. Brauerei.) PFLÜCKE.

K. Scharrer und J. Schwaibold, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. VI. Mitt. *Über den Chemismus des tierischen Jodstoffwechsels*. (V. vgl. vorst. Ref.) Die Milch von n. gefütterten Ziegen enthält immer Jod. Bei gleichbleibender Fütterung wird gegen Ende des Jahres eine Verminderung des Milchjodgehaltes festgestellt. J-Gaben von 7,5 mg J als NaJ pro Tier u. Tag verursachten noch eine beträchtliche Jodierung der Milch. Nach Aufhören der peroralen J-Zufuhr sank der Milchjodgehalt rasch wieder ab, doch scheint in der Schilddrüse eine Speicherung von längerem Bestand stattzufinden. (Biochem. Ztschr. 180. 307—12. 1927.) PFLÜCKE.

A. Strobel, K. Scharrer und W. Schropp, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. VII. Mitt. *Fütterungsversuche mit verschiedenen Jodgehalten an Milchkuhen*. (VI. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die J-Gaben von 1,53, sowie 3,82 u. 76,45 mg Jod je Tier u. Tag übten keinerlei ungünstige Wrkg. auf das Verh. u. den Gesundheitszustand bei Kühen aus. Die J-Gaben von 1,53 u. 3,82 mg je Kopf u. Tag konnten eine sichere Erhöhung des Milchertrages nicht hervorrufen. 3,82 mg J bewirkten, daß innerhalb des Fortschreitens der Lactationszeit eine deutlich langsamere Senkung der Milchmenge eintrat als bei Tieren ohne Jod u. mit 1,53 mg J. Die Wrkg. von 76,45 mg J je Kopf u. Tag kam in einer beträchtlichen, während der ganzen Dauer der Verss. anhaltenden Zunahme der Milchmenge zum Ausdruck. Der prozentige Fettgehalt der Milch u. die absol. Fettmenge wurden durch die Verabreichung von 1,53 mg J etwas vermindert. Auch die Gabe von 3,82 mg J verursachte eine geringe Abnahme des prozentigen Fettgehaltes, jedoch blieb die absol. Fettmenge gleich, bedingt durch die höhere Milchsekretion. Eine geringfügige Abnahme erfuhr der Fettgehalt durch 76,45 mg J, die absol. Fettmenge jedoch eine beachtenswerte Zunahme durch die verbesserte Milchleistung. Im spezif. Gewicht der Milch entstanden durch sämtliche J-Gaben keine Veränderungen. (Biochem. Ztschr. 180. 313—33. 1927.) PFLÜCKE.

J. Schwaibold und K. Scharrer, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. VIII. Mitt. *Über den Chemismus des tierischen Jodstoffwechsels*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Milch von n. gefütterten Kühen enthielt immer Jod. Der J-Gehalt ist unter gleichen

Bedingungen bei Kühen merklich höher als bei Ziegen gefunden worden. Eine gleiche J-Zufuhr bei Kühen mit 10-fach höherem Einzelgewicht gegenüber Ziegen hat eine 10-fach geringere prozentige Jodierung zur Folge. In der ersten Jahreshälfte wird eine Erhöhung des Milchjodspiegels bei Kühen festgestellt. Eine beträchtliche Menge des peroral zugeführten Jods wird schon innerhalb kurzer Zeit durch den Harn wieder ausgeschieden. (Biochem. Ztschr. 180. 334—40. 1927.) PFLÜCKE.

E. Maurer und St. Diez, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. IX. Mitt. *Über Wachstumsbeschleunigung an jungen Ratten bei Verfütterung jodangereicherter Kost an das laktierende Muttertier*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Bei Verfütterung einer auf dem Wege der J-Düngung des Ackerbodens u. J-Zufütterung zu Milchkühen J-angereicherten Kost aus Mais u. Milch an säugende Ratten für die Dauer der Lactation wird das Gewicht der Jungtiere 20% über die Norm erhöht. Trockensubstanzgeh. u. Aschengeh. wird bei den Jungtieren wesentlich beeinflusst. Der J-Geh. der J-reich gefütterten Tiere erscheint bei Mutter- u. Jungtieren um mehr als 50% gesenkt, was darauf schließen läßt, daß erhöhte J-Zufuhr auch den Stoffwechsel des J im Sinne einer Steigerung beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 182. 291—300. 1927. München, Univ.-Kinderpolyklinik.) HAMBURGER.

E. Maurer und H. Ducrue, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. XII. Mitt. *Der Jodgehalt im normalen tierischen Organismus*. (XI. vgl. C. 1929. I. 3001; vgl. auch vorst. Ref.) J-Best. in einer großen Reihe von Organen gesunder Kaninchen. Nächst der Schilddrüse, deren Geh. sehr schwankt, besitzen die Ovarien u. die übrigen Genitalorgane die höchsten J-Werte. (Biochem. Ztschr. 193. 356—59. 1928. München, Kinderpoliklinik.) OPPENHEIMER.

E. Maurer und H. Ducrue, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. XIII. Mitt. *Die Beeinflussbarkeit des Jodgehaltes im tierischen Organismus durch perorale Zufuhr geringer Mengen anorganisch gebundenen Jods*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Bei KJ-Zufuhr wird der n. J-Geh. der Organe so verändert, daß zwar eine J-Speicherung allenthalben gefunden wird, in den ersten 24 Stdn. aber hauptsächlich die Ausscheidungsstätten (Niere, Lunge, Galle) erhöhte J-Werte aufweisen. Später sind größere Abweichungen von der Norm nicht mehr zu erkennen. J muß daher fortlaufend gegeben werden. (Biochem. Ztschr. 193. 360—63. 1928.) OPPENHEIMER.

E. Maurer und H. Ducrue, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. XIV. Mitt. *Die Beeinflussung des Jodblutspiegels durch einmalige Zufuhr anorganisch gebundenen Jods*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Beim Menschen ist der Jodspiegel im Blut bei einmaligen Gaben (Applikationsart scheint keine wesentliche Rolle zu spielen) nach 24 Stdn. bereits wieder zur Norm zurückgekehrt. Bei Kaninchen u. Schaf tritt die Rückkehr erst viel später ein. Für die Aufnahme, Bindung usw. des J spielt der Fraktionszustand der Schilddrüse keine Rolle. (Biochem. Ztschr. 193. 364—71. 1928.) OPPENHEIMER.

A. Cruto, *Über die Wirkung des Lecithins auf den Kohlehydratgehalt*. Der Glykogengehalt von Kaninchenlebern nimmt unter Lecithinbehandlung deutlich ab. Blutzuckergehalt nicht deutlich verändert. (Rassegna Clin., Terap. Scienze aff. 28. 24—26. Jan./Febr.) TAUBMANN.

Filippo Uselli, *Beitrag zur Untersuchung des Kohlehydratstoffwechsels von Muskelgewebe*. I. *Lactacidogen, Milchsäure, Glykogen, Gesamtkohlehydrate und Trockenrückstand im virginellen, graviden und post-partum Uterus des Meerschweinchens*. Während der Gravidität ist die Lactacidogenmenge der Uterusmuskulatur deutlich gesteigert u. fällt post partum brüsk ab. Die Höchstmenge von Milchsäure findet sich kurz nach der Geburt. Gesamtkohlehydrate u. zuweilen auch Glykogen sind während der Gravidität vermehrt. (Arch. Fisiologia 26. 14 Seiten. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Angelina Levi, *Untersuchungen über das Verhalten des reticulo-endothelialen Systems bei experimentellen Geschwülsten, die mit Blei oder Zink behandelt wurden*. Das reticulo-endotheliale System ist bei den mit kolloidalem Pb oder mit ZnSO₄ behandelten Tieren bedeutend stärker entwickelt als bei den nicht behandelten Kontrollen. Daraus wird eine gesteigerte Abwehrfähigkeit geschlossen. (Arch. Farmacol. sperim. 46. 189 bis 192. 193—99. 3/3.) TAUBMANN.

A. Francaviglia, *Kolloidale Metalle und Glykolyse*. Kolloid. Ag hemmt die Glykolyse in vitro. (Arch. Farmacol. sperim. 46. 201—06. 16/3.) TAUBMANN.

Alfredo Chistoni und Ezio Milanese, *Pharmakologische Untersuchungen über stabiles kolloidales Bleisulfat*. Die Wrkgg. dieses Präparats sind von denen ionaler

Pb-Salze nicht wesentlich verschieden, außer durch einen etwas verlangsamten u. schwächeren Effekt. (Arch. Pharmacol. experim. 46. 147—73. 15/2.) TAUBMANN.

E. Příbyl, *Die pharmakotherapeutische Wirkung vom kolloidalem Magnesiumhydroxyd bei experimenteller Hepatitis und Nephritis mit toxischem Ursprung*. Bei Kaninchen wurde durch Phosphor oder Arsenik Hepatitis u. durch Uranitrat Nephritis erzeugt u. die klin. Veränderung an Hand der Best. des Grades des Icterus, des Albumin- u. Bilirubingeh. im Harn u. des Nichteisweiß-Stickstoffspiegels im Blut verfolgt. Die intravenöse Injektion von kolloid. Mg(OH)₂ („Polysan“) bewirkt bei P- u. As-Hepatitis Verschwinden von Bilirubin u. Albumin sowie Verminderung des Nichteisweiß-Stickstoffs, bei der Nephritis starke Verbesserung der Nierenfunktion, Verschwinden der Albuminurie u. der subnormalen Temp. Diese günstige klin. Wrkg. wurde durch histolog. Befunde bestätigt. Nach dem Vf. neutralisiert das Mg(OH)₂ die erhöhte Acidität in entzündeten Geweben u. das Mg-Ion beeinflusst katalyt. die Gewebeneubildung. (Biologické Spisy Vysoké školy Zverolékarské Brno. 16. 26 Seiten. 1927. Sep.) ANDRUSSOW.

Emilio Trabucchi, *Epilepsie durch Aufbringen von Campher auf die Hirnrinde*. Durch Aufbringen von Campher auf die Hirnrinde lassen sich beim Hunde epileptiforme Krämpfe vom JACKSONSchen Typ erzielen. (Arch. Fisiologia 26. 4 Seiten. 1928. Sep.) TAUBMANN.

J. Ssiwertzow, *Die periphere Wirkung von Chloroform, Äther und Alkohol*. Die untersuchten Narkotica erwiesen sich als auch lokal auf die Gefäße wirkend. Hohe Konz. von Chlf. rufen meistens eine Verengung, niedrige dagegen eine Erweiterung der Gefäße von isolierten Organen (Froschleber, Warmblüterleber, Herz, Darm) hervor. Konz. Ätherlsgg. (1:25—1:50) erweitern die Gefäße (Leber). Die Wrkg. von Ä. u. Chlf. auf die Gefäße der isolierten Froschleber ist im allgemeinen analog ihrer Wrkg. auf die Lebergefäße des Warmblüters. Amyl- u. Isoamylalkohol erweitern die Gefäße der Leber. Ä. übt keine konstante Wrkg. aus. (Journ. exp. Biol. u. Med. [russ.] 1927. 142—53. Astrachan, Pharm. Lab. Med. Staatsinst. Sep.) SCHÖNF.

Pasquale Pannella, *Einfluß der Narkose auf die durch die Reizung des Plexus coeliacus hervorgerufene Blutzuckersteigerung*. Die Zunahme des Blutzuckers nach Reizung des Plex. coeliac. wird durch die Narkose nicht wesentlich beeinflusst. Sie wird nicht auf Adrenalinausschüttung, sondern auf Reizung der Lebernerven bezogen. (Arch. Scienze mediche 52. 8 Seiten. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Emilio Trabucchi, *Über die Oberflächenspannung des Plasmas während der Äthernarkose*. Das Plasma des arteriellen Bluts zeigt während der Äthernarkose eine deutliche Verringerung der Oberflächenspannung. (Arch. Fisiologia 26. 645—50. 1928. Sep.) TAUBMANN.

G. Montemartini, *Physikalisch-chemische Veränderungen des Blutes infolge der Chloroformnarkose*. Nach einer Chlf.-Narkose wird eine Verschiebung des Albumin-Globulinquotienten zugunsten des Albumins gefunden. Das Blutcholesterin ist nach mäßigen Chlf.-Dosen vermindert, nach großen, akut tox. wirkenden Mengen vermehrt. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale 3. 140—41. 1928. Sep.) TAUBMANN.

G. Montemartini, *Die Leberfunktion bei der Chloroformnarkose*. Eingehende Unters. aller Faktoren, die auf eine Schädigung der Leber unter der Chlf.-Narkose schließen lassen. Empfehlung des Insulins zur Therapie der Chlf.-Leberschädigung. (Studi Sassaresi [2] 6. 323—51. 1928. Sep.) TAUBMANN.

G. Montemartini, *Veränderungen der Harnstoffbildung und des Eiweißstoffwechsels nach Chloroformnarkose*. Nach einer Chlf.-Narkose wird eine Steigerung der Ausscheidung von Gesamtstickstoff, Harnstoff u. Aminosäuren im Harn gefunden. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale 3. 279—81. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Adriano Valenti, *Weitere Untersuchungen über den chronischen Morphinismus: Wirkung gefäßerweiternder Pharmaca auf morphingewohnte Hunde nach Aufhören der Morphingaben*. Das Serum morphingewohnter Hunde hat eine deutliche gefäßverengernde Fähigkeit. Durch Behandlung mit Thyreoidin u. Nitriten läßt sich diese Erscheinung, der eine Bedeutung für das Zustandekommen des Morphinismus beigemessen wird, zur Norm zurückbringen. (Minerva Medica 8. 6 Seiten. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Albert Hirschbruch, *Beitrag zur Anwendungs- und Wirkungsweise des Analgits*. (Vgl. C. 1929. I. 106.) Analgit bewährte sich vorzüglich bei der Behandlung von rheumat. u. neuralg. Schmerzen u. zwar durch einfaches Aufpinseln auf die Haut

bis zur Entstehung einer intensiven Rötung. Mit Erfolg wurde es bei *Ulcus cruris* u. anderen Hautleiden angewandt. (Medizin. Klinik 25. 311—12. 22/2. Berlin.) FRANK.

Adriano Valenti, *Pharmakologische Wirkung der aktiven Substanzen aus dem Samen der weißen Lupine: Lupanin und Malaria*. Das Lupanin ist ein Gift, das am zentralen Nervensystem angreift u. Atemnot, fibrilläre Zuckungen, später motor. u. sensible Lähmung hervorruft. Der Tod tritt durch Lähmung des Atemzentrums ein. Am Kreislauf Gefäßerweiterung im Splanchnicusgebiet u. Sinken des Blutdruckes. Die quergestreifte u. glatte Muskulatur wird nur durch sehr hohe Dosen beeinflusst. Bei Tieren, die mit Lupinen gefüttert worden sind, tritt gelegentlich ein Vergiftungsbild auf, das auf das Alkaloid Lupanin zurückzuführen ist. Eine Wrkg. auf einzellige Lebewesen ist nicht nachweisbar. Die Malaria wird durch Lupanin allein nicht beeinflusst, doch scheint es die Chininwrkg. unterstützen zu können. (Arch. Internationales Pharmacodynamie et Thérapie 34. 63—104. 1928. Sep.) TAUBMANN.

W. Borchardt, *Zur mutmaßlichen Genese der Eosinophilie bei Ascarisinfektion und eventuell auch bei anderen Wurmkrankheiten*. I. Mitt. *Die Wirkung von aliphatischen Aldehyden*. Relativ einfach gebaute, organ. Verbb., wie die Aldehyde der Fettsäurereihe, ausgenommen der Acetaldehyd, die von FLURY als Bestandteil des Ascarisleibes bzw. -stoffwechsels gefunden wurden, können zur Vermehrung einer spez. Art von Leukocyten, der Eosinophilen, in der Blutbahn führen. Kleinere Dosen von Aldehyden bedingen Eosinophilie, größere dagegen eine intensive Hyperneutrophilie. (Klin. Wchschr. 8. 591—94. 26/3. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh.) FRANK.

R. Agnoli, *Neue experimentelle Angaben über die Biochemie des Herzens*. Untersucht wurde die Wrkg. des Methylenblaus auf das isolierte Froshcherz. Die Substanz wirkt vagotrop u. dem Atropin gleichartig. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale 2. 1049—52. 1927. Sep.) TAUBMANN.

C. Vercesi, *Wirkung des Urotropins auf die Kontraktion des Uterus*. Am graviden Uterus in situ kann durch intravenöse Gaben von Urotropin Ausstoßung der Frucht herbeigeführt werden. Am isolierten Uterus keine eindeutigen Befunde. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale 3. 144—48. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Antonio Corrado, *Die Wirkung des Psicains aufs Auge*. Die anästhet. Kraft einer Psicainlsg. im Vergleich zu einer ebenso konz. Cocainlsg. wird am Kaninchenauge geprüft. Die Psicainanästhesie dauert erheblich weniger lange, als die Cocainanästhesie. (Arch. Internationales de Pharmacodynamie et Thérapie 34. 180—87. 1928. Sep.) TAUBM.

Matteo Mannelli, *Beitrag zur Therapie bösartiger Geschwülste mit Kupferpräparaten*. Injektionsserien mit dem Kupferpräparat Rame-Coleolo Seroно hatten in mehreren Fällen, bei denen Operation abgelehnt oder unmöglich war, sowie als Unterstützungstherapie guten Erfolg. (Rassegna Clin., Terap. Scienze aff. 28. 43—50. Jan./Febr.) TBM.

G. Ichok, *Über die angeblich krebs erzeugende Rolle des Aluminiums; ein Bericht anlässlich eines amerikanischen Angriffs auf das Aluminium*. Die von CHARLES T. BETTS (Aluminium als Gift. Research Publishing Company, Toledo, Ohio. 1928) behauptete Gefährlichkeit des Al wird zurückgewiesen. (Ann. Hyg. Publ. N. Ser. 7. 113—16. Febr.) SPLITTGERBER.

Stefano Marradi Fabroni, *Neue Methode zur Feststellung des Todes*. Vf. benutzt die Färbung der Methylenblauleukobase durch lebendes (O₂-haltiges) Gewebe zur Feststellung, ob das Aufhören der Zirkulation eingetreten ist. (Arch. Farmacol. sperim. 46. 177—88. 3/3.) TAUBMANN.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Cleofé Crocco, *Veränderungen medikamentöser Substanzen durch Licht und höhere Temperatur*. Kurze Zusammenfassung. (Revista Centro Estudiantes Farmacia quimica 18. 3—9. Jan.) WILLSTAEDT.

—, *Eine schnelle und gründliche Methode zur Filtration von Agar*. Beschreibung einer Filtrationsmethode von FREDERICK LUTZ, Michigan State Coll. Die Agar-schnitzel werden in W. aufgeschlämmt, das schmutzige W. wird abgegossen u. durch reines ersetzt. Nach einigen Stdn. wird Pepton, Salz u. Extrakt in einen Dampfstерilisierapparat (ARNOLD) gebracht u. nach dem Schmelzen des Agar wird durch einen Wattefilter im Büchnertrichter filtriert. (Laboratory 2. 23.) JUNG.

—, *Pharmazeutische und andere Spezialitäten. Ade-Perlen* (CARL F. W. BECKER, Pharm. Fabr. Dresden 21) weiß, gelb u. braun gefärbte Pillen. Die weißen enthalten

Extr. Aloes 0,03, Extr. Rhei, Tub. Jalap., Sapon. med. ana 0,01; die gelben: Extr. Cascar. 0,04, Senn. Succ. Ligu. ana 0,005, Sulfur 0,01; die braunen: Extr. Frang. 0,03, Extr. Aloes 0,02, Extr. Rhei, Sapon. med. ana 0,005. Sacchar. obduct. Abwechselnd genommen als Abführmittel. — *Ade-Tabletten* (Herst. ders.) enthalten nach Angabe je 0,1 g Paraphthalein. — *Airosana* (*Airosa Trocken-Inhalations-G. m. b. H.*, Berlin NW 6): neuer Name für Aerosan. — *Asthmastahl* (BERTHOLD-Apotheke Dr. W. STAHL, Freiburg i. B.): abgeteilt Pulver aus Mentholcampher Codein, Digitalis, Strophanthin, J, Stib. sulfurat. aurant. crud. (geringe Spuren), ferner Analgesin c. Coffein. citr. Gegen Asthma. — *Bio-Sirid-Darmpflege* (Chem.-pharm. Lab. Apoth. ERICH KÜCHLER, Dresden-A. 28): vegetabil. Darmpflegemittel aus in- u. ausländ. Früchten der Ficus-, Vitis-, Rubus-, Prunus-, Tamarindus- u. Cassia-Arten. — *Bitulax* (Chem. pharm. Fabr. Göppingen, Göppingen, Wrthb.): Abführmittel in Tablettenform aus Sennesblätter-, Faulbaumrinden-, Rhabarberpulver, ZIMPELS Lebensbalsam u. Milchzucker. — *Blennodenal* (Gelatine-Kapsel-Fabrik Apoth. GOTTHILF G. m. b. H., Berlin SO 36): Durodenalkapseln mit Balsamicis u. äth. Pflanzenextrakten, Antigonorrhoeum u. Harnantisepticum. — *Bronchisan-Tabletten* (Dr. ERNST SILTEN, Fabr. Chem.-pharm. Präpp., Berlin NW 6): enthalten Ephedrin, Ca-Benzylphthalat, Dimethylamido-phenylpyrazolon u. Theophyllin. Zur Asthmatherapie. — *Chenanthol* (Gelatine-Kapsel-Fabrik Apoth. GOTTLIEB G. m. b. H., Berlin SO 36): Ol. Chenopodii anthelmintici, Menthol u. Thymol in Durodenalkapseln. Wurmmittel. — *Cholecystetten* (HEINRICH WELTER, Kassel, vgl. C. 1926. I. 2936. II. 1440, bestehen jetzt je Tablette aus 0,03 Papaverin. hydrochlor. u. 0,005 Eumydrin. — *Dicodid-Tabletten* (KNOLL A. G., Ludwigshafen) enthalten jetzt je Tablette zu 0,01 g 0,015 Rad. Ipecac. pulv. u. je Tablette zu 0,005 g 0,0075 g Rad. Ipecac. pulv. — *Distex* (ATAROST, Rostock): Leberregelmittel aus Chlor-KWstoffen u. Farnkrautextrakt. Fl. u. Tabletten. — *Durodenal* (Gelatine-Kapsel-Fabrik Apoth. GOTTHILF G. m. b. H., Berlin SO 36): Sammelname für dünnearml. Gelatinekapselpräparate. — *Dysmenin-Kapseln* (Aktienges. f. med. Prodd., Berlin N 65) enthalten Belladonna, Scopolamin, Hormonbestandteile aus Corpus luteum, Placenta, Hypophyse, Ovarium, ferner Salipyrin u. Chinin. Gegen Dysmenorrhoe. — *Elixir Auri compositum = Procordal*. — *Epitropal* (Dr. FRESENIUS, Frankfurt a. M.) enthält nach Angabe Codein. phosphor., Amidophenazon, Coffein, Atropin, Papaverin u. etwas Diäthylbarbitursäure. Bei essentieller Dysmenorrhoe, Grippe-, Kopf- u. Rückenschmerzen usw. — *Ergopit-Präparate* (Hageda A. G., Berlin), enthalten Ergotin u. Hypophysenextrakt. Zur Blutstillung des schwangeren u. nichtschwangeren Uterus. *Ergopit schwach* je Ampulle: Ergotin entsprechend 1,5 g Secale cornutum, Hypophysenextrakt entsprechend 0,2 g frischer Organ-Substanz. *E. stark*: Ergotin entsprechend 2,5 g Secale, Hypophysenextr. wie oben; *E-Tropfen*: Ergotin wie vorst., Hypophysenextr. entsprechend 0,15 g frischer Organsubstanz. — *Gonsulpon liquidum* (Gehafa, Ges. f. Handel u. Fabrikation pharm. Präpp. m. b. H., Finkenwalde b. Stettin): „komplexe chem. Verb. von Naphthol, Oxytoluole, Anthr., Tannin, Santol in therapeut. abgestimmtem Lösungsverhältnis“. Antigonorrhoeum (äußerlich). — *Gonsulpon-Pillen* (Herst. ders.): ostind. Sandelholzöl in Verb. mit Kawaharz, Extr. Catechu u. Hexamethylentetramin. Antigonorrhoeum. — *Granatol* (Stern-Apotheke, ERICH KÜCHLER, Dresden-A. 28): Bandwurmmittel aus einem mit Ricinusöl versetzten Fluidextrakt aus Cortex Radicis Granati, Flores Koso u. Fructus Embeliae. — *Haarferment „Dr. Voß“* (Labor. Dr. VOSS, Lübeck): Haarwuchsmittel, ohne nähere Angabe der Bestandteile. — *Haepoman* (Dr. M. HOFFMANN, Schwan-Apotheke, Breslau VIII): neue Bezeichnung für Haematogen Hoffmann. — *Heilegut* (Stern-Apotheke, ERICH KÜCHLER, Dresden-A. 28): Wundsalbe aus diiodparaphenol-sulfosaurem Hg, ZnO, B(OH)₃ u. Balsam. peruv. — *Ibola* (GEORG LAPPE, Leipzig; Vertrieb Prof. Dr. G. u. Apoth. W. SCHWERDTFEGER, Mitteldtsch. biolog. Lab., Leipzig W 20): Croc. sativ., Laserpit. latifol., Myrrha; Drosera rotundifol., Salix pent-andr., Aq., Alc. q. s. Bei Speisevergiftungen, Magen- u. Leibscherzen, Blähungen usw. — *Iniran* (FRANCHELL u. Co., Hamburg): Einreibemittel gegen neuralg. u. a. Schmerzen aus Menthol, Thymol, Campher, Methylsalicylat, NH₃ u. Terpentinöl. — *Jutussin* (HEINR. RECHWEW, Pharm. Spezialpräpp., Herford): früher *Rechewe's Stickschustenhilfe*: Abkochung von Huflattich, Rettichsaft, Angelika, Bockshornklee, Baldrian u. Porree, mit Zusatz von SiO₂ mit Kandis eingedickt u. mit Cordin konserviert. — *Kajodenal* (Gelatine-Kapsel-Fabrik Apoth. Gott-

HILF, G. m. b. H., Berlin SO 36): Durodenalkapseln mit je 0,05 bzw. 0,2 KJ. — *Kampiosan* (Chem.-pharm. Fabr. Göppingen, Göppingen, Wrthb.): Fl. u. Tabletten zur Blutauffrischung. Erstere aus „Dr. med. ZIMPELS Blut- u. Psoramittel, Acid. phosphor., Acid. tartar.“, letztere aus Ca-glycerinophosphor., Magn. phosphor., Sal. physiologica, NaHCO_3 , Sacch. Lact. — *Keraphen* (GAIFFE-GALLOT u. PILON, Paris, f. Deutschland: I. G. HERING, Berlin SO 36): Gallenblasen-Kontrastmittel (Tetraiodphthalophenon). — *Klimova* (Organotherapie. Werke G. m. b. H., Osnabrück): je Tablette Ovarialsubstanz entsprechend 1,0 frischer Drüse, Animasa 0,03, Br (an Eiweiß gebunden) 0,015 u. 0,001 Yohimb. Bei ovarieller Dysfunktion, gegen Beschwerden der Wechseljahre. — *Lactobad* (Lactokosmetica, Inh. B. SEEGER, München): haltbare, 20% Fichtennadelöl enthaltende Bade- u. Gesichtsmilch. — *Lactoöl* (Herst. ders.): wasserl. Massageöl mit Kräuterauszügen. — *Laryngsan* (JOHANN G. W. OFFERMANN, Köln 64): J-Campherverb. mit Coffein-Natr. benzoic. Enthält 4,52% J, teilweise organ. gebunden; 8,48% Campher u. PAc.-I. Stoffe; 1,85% freies NH_3 u. 7,5% Coffein-Natr. benzoic. Gegen beginnende Erkältungserscheinungen, Schnupfen usw. — *Naheran* (Aeurogen-Lab. Dr. med. JACUBSON, Berlin-Charlottenburg): Bezeichnung für 2 Mittel gegen Gicht, Ischias usw. *Naheran-Cachets* enthalten Phenylchinolincarbonsäure, Chinin, Coffein, Hexamethylentetramin, Dimethylaminophenazon u. Phenacetin. *Naheran-Einspritzung* (Ampullen zu 5 cm): Phenylchinolincarbonsäure in Verb. mit Antipyrin, Na-salicylic. u. Glykokoll als physiolog. Pufferstoff, Coffein u. Hexamethylentetramin. — *Natropon* (Spezial-Lab. OSKAR BORCHENHAGEN, Düsseldorf-Rath.): Na nitr. 2,5, Atropin. sulfur. 0,5, Glycerin 5,5, Extr. Malvae, Grindeliae fluid. ad. 100,0. Bei Katarrhen, Asthma zu inhalieren. — *Nihalgen* (DILG u. Co., Krefeld): „aktiv. Ol. pinglob., Hydro-o-oxphenylcarbonsäureester 8%, Methinchlor., Extr. Arnic., — Caps. Bei Rheuma, Gicht usw. — *Otalatta* (Raths-Apotheke CURT ANKERMANN, Grimmen): CO_2 -Bad aus Ameisensäure, HCl, gesätt. Staßfurtersalzlsg., NaHCO_3 u. CaCO_3 . — *Pepsoplasma* (E. TOSSE u. Co., Hamburg 22): ton. HCl-haltige Pepsin-essenz mit Geh. an arom. Extraktivstoffen. Bei Appetitlosigkeit usw. — *Perlae Nitroglycerini comp.* (Gelatine-Kapsel-Fabrik A. G. GOTTHILF, G. m. b. H., Berlin SO 36): Durodenalkapseln mit 0,0005 äth.-alkoh. Nitroglycerinlsg., Benzylbenzoat, Pfefferminzöl. — *Perniol* (Dr. CHRIST. BRUNNENGRÄBER, Rostock): CaCl_2 u. a. Ca-Salze enthaltender Pomeranzenschalenextrakt-Sirup. Innerlich als Frostmittel. — *Polyglandin* (Dr. ing. ROB. HEISLER, Chrast b. Chrudim, Vertriebsstelle f. Deutschland: RUDOLF BAYER, Chem. Fabr. Berlin S 59): pluriglanduläres Entfettungsmittel (Hypophysenvorderlappen, Schilddrüse, Stierhoden (masculin.) bzw. Ovarium (feminin)). — *Procordal* (Elixir Auri comp.) (Chem.-pharm. Fabr. Göppingen, Göppingen, Wrthb.): Chinin. ferroacet. D 3 5,0; Camphora D 4 10,0; Spigelia D 4 5,0; Kalmia D 3 5,0; Strophanthus D 4 5,0; Ambra grisea D 3 1,0; Castor. D 2 1,0; Crataegus \ominus 10,0; Avena sativa \ominus 10,0; Aurum solubile Paracelsi 1,0; Vin. Malacense ad 100,0. Herzmittel. — *Quadronal* (Asta-Werke A. G., Brachwede 38) enthält jetzt außer Phenylidimethylpyrazolon, Lactylphenetidin, Phenacetin, Coffein noch Magnesiumperhydrol u. Hexamethylentetramin (vgl. C. 1925. II. 214). — *Repneumon-Sol* (HUGO STERNBERG, Chem. Fabr., Dresden 3): sirupöses Extrakt aus Repneumon-Tee. (= Repulmon-Tee, C. 1924. II. 2680). — *Sanocardol* (OTTO STUMPF A. G., Chemnitz) soll die natürlichen Hormone des animal. Herzens enthalten. Cardiacum. — *Sansilla* (HAUSMANN A. G., St. Gallen, f. Deutschland: Hageda A. G., Berlin NW 21): mentholhaltige Lsg. von AlCl_3 u. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, Vorbeugungs- u. Heilmittel bei Erkrankungen d. Mund- u. Nasenschleimhäute. — *Sauberol* (EBERT u. JACOBI Würzburg): nicht feuergefährliches Fleckreinigungsmittel. — *Saya* (Saya-Versand, München): kefirartiges Milchgetränk, Diäteticum u. Roborans. — *Seaxulin*: neue Bezeichnung f. Insulin *Seax*. — *Solosin* (CURTA u. Co., G. m. b. H., Berlin-Neukölln): „Sirup. Kal. sulfogujacol. aromat.“ Bei Bronchitis, Keuchhusten usw. — *Solvotussin* (Marien-Apotheke PAUL HINZ, Erfurt): Hustenmittel, Pflanzenauszüge der Senega-, Ipecacuanha- u. Süßholzwurzel unter Zusatz von schwarzem Johannisbeerextrakt u. Krystallzucker. — *Solvotussin-Tabletten* (Herst. ders.): Extrakt-auszüge aus den den Tee bildenden Drogen + Menthol u. Eucalyptus. — *Solvotussin-Tee* (Herst. ders.): Rad. Althaeae, Rad. Liquiritiae, Rad. Pimpinellae, Herb. Pulmonariae, — Hederac, — Plantaginis, Fol. Farfarae, Flor. Tiliae, Carrageen, Lichen Island, Fret. Foeniculi, Fret. Ceratoniae. — *Stellanol* (Stern-Apotheke, ERICH KÜCHLER, Dresden-A. 28): salbenförmiges Schutzmittel gegen Ansteckungsgefahr,

Influenza, Schnupfen usw. aus Ichthyol, B(OH)₃, Menthol, Parisol, Paranephrin. — *Strychnokamp-Ampullen* (Ap. F. SAFT, Frankfurt a. M.-Süd X): Strychnin u. Campher in öliger Lsg. — *Strychnokamp-Pillen*: Strychnin, Campher, Cola, Phosphor. Beide als Tonica u. Roborantia. — *Sucarin* (Chem.-pharm. Fabr. Göppingen Göppingen): 20 Tabletten, enthalten angeblich „Dr. ZIMPELS Arc. 4,0; Carb. veg. 1,0; Bism. subn. Tann. alb. ana ad 10,0. Gegen Darmkatarrhe, Diarrhoe. — *Symbiose-Serum* (Sächs. Serumwerk A. G., Dresden): mit Diphtherie-Scharlachstreptokokken-Antitoxin ist ein Antitoxin, das durch gleichzeitige Immunisierung von Pferden mit im Symbioseverf. erzeugten Diphtherie-Scharlach-Giften u.-Kulturen gewonnen wird. Zur Behandlung der sept. Diphtherie u. zur Schutzimpfung bei Verdacht. Schutzdosis: 2000 Diphtherie-I.-E.; Heildosis: 20 ccm = 8000 D.-I.-E. — *Thalman-Pillen* (S. THALMANN, Frankfurt a. M.): Phenolphthalein 2,5; Podophyllin 1,0, Extr. Bellad. 0,8; Extr. Aloes 2,0; Faex medicin. pulv. D. A.-B. VI q. s. Gegen Störungen d. Leber-, Magen-, Gallen- u. Darmtätigkeit. — *Transkutan-Präparate* (Chem.-pharm. Lab. f. Transkutan-Präp. „Transkutan“ ERNST W. M. HAMMEL, Berlin W 30): Badeszusätze. 1. *Normal-Transkutan* in Dosis I (schwach) u. II (stark): Soole-Konzentrat, Extrakte aus den Gruppen der Ericaceen, Labiaten u. Koniferen u. katalyt. aktivierende Substanzen, 2. *Sulfo-Transkutan* ist 1. + 5 g hochkolloidalem S. Heißt auch *Transkutherman*; 3. *Radium-Transkutan* ist 1. + Ra, so daß ein Vollbad mindestens 70 000 M.-E. enthält. — *Transkutan-Salbe* (Herst. ders.) enthält Normal-Transkutan Dosis II, Campher, Salicylsäure, deren Ester u. Diatomeen-Erde. Gegen Rheuma, Gicht usw. — *Tresolax* (Tropen-Werke DINKLAGE u. Co., Köln-Mülheim): Laxans. Je Dragee 0,1 g Extr. Rhei comp. u. je 0,05 g Extr. Aloes u. Extr. Gentian. — *Tritussal* (Kaiser-WILHELM-Apotheke, Berlin NO 18): Tabletten je Stück: Guaj. carb. 0,1; Ca lact. 0,1; Pyta 0,1; Cod. ph. 0,02; Ferr. oxyd. 0,005. Gegen Husten u. Nachtschweiß d. Phthisiker. — *Tumorsn* (Apotheke z. Hoffn. u. Wien II; f. Deutschland: OTTO STUMPF, A. G., Chemnitz): Carcinom-Mittel. Tumorsn mite enthält je Kapsel 0,0005 PbJ₂ pultiforme u. 1,0 Ung. Palmae sem. comp.“; Tumorsn forte in der gleichen Salbenmenge 0,001 PbJ₂. Schmierkur. — *Vasovasal* enthält Papaverin u. Phenyläthylbarbitursäure. Gegen Migräne, Asthma, intermittierendes Hinken usw. (Pharmaz. Ztg. 74. 280—83. 27/2.) HARMS.

— *Pharmazeutische und andere Spezialitäten. Bonnplast-Röntgenpflaster* (Vulnopl. plast LAKEMEIER A. G., Bonn a. Rh): für Röntgenstrahlen völlig durchlässiges Kautschukpflaster. — *Cerisan I* (STEINMEYER, KJER u. Co., Flensburg) ist nach Analyse des Chem. Unters.-Amtes Dessau gesätt. Lsg. von Na-Aluminat mit NH₃, NH₄ u. Ce-Salzen. — *Diastolin* (Inst. f. Mikrobiologie, Saarbrücken): aus dem Herzmuskel gesunder Schlachttiere gewonnenes diastol. wirkendes Herzhorn, das eine stärkere Durchblutung der Herzmuskulatur, Vergrößerung des Schlagvol., reflektor. Auslösung der Systole bewirkt. Noch nicht im Handel. — *E. Gerlachs Kolikwasser* (EDUARD GERLACH, Lübbecke i. W.) ist nach Analyse des Chem. Unters.-Amtes Dessau emodinhaltinger, fenichelartig riechender Auszug, der neben einem Pb-Salz (entsprechend 0,29% Pb) Ä. u. Chlf. enthält. — *Luminal-Lösung 20%* (E. MERCK, Darmstadt (u. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Leverkusen. Ref.): Ampullen zu intramuskulären u. subcutanen Injektionen. Im Status epilepticus bei Eklampsie, Hyperemesis gravidarum usw. — *Madagam*: nach Analyse des Chem. Unters.-Amtes Dessau Formaldehydseifenlsg. (in 100 Teilen 30 Teile der offizinellen Formaldehydlsg.). Bei Kolik der Pferde. — *Metallosan*: zwei gleichzeitig oder nebeneinander zu inhalierende Lsgg., bei deren Anwendung oligodynam. Au-Wrkg., Wrkg. von J-Dämpfen in statu nascendi, die Wrkg. „isradioakt. Halogenverb. des Mn, U u. Rb, in Säurcestem des Chaulmugraöls suspendiert“ u. die Wrkg. eines auf die Bronchialmuskulatur spasmolyt. wirkenden Medikaments die Tuberkulose günstig beeinflussen sollen. — *Mova Hämorrhoidal-Suppositorien* (Mova-Ges. m. b. H., Wiesbaden): Anästhesin 10%, Bals. peruv. 10%, Extr. Hamamelidis 10%, Ol. Cacao 70%. — *Oral-Tetragnost* (E. MERCK, Darmstadt): besondere Anwendungsform des Jod-Tetragnost. Neben diesem (Hauptmenge) enthält es wenig Tetrajoddioxyphthalphenon, Fruchtsäure u. Geschmackskorrigentien. Mit W. bildet sich z. T. Tetrajodphenolphthalein (Umschlag von blau in graublau bis weiß). — *Rheopoplast* (Dr. GEORG HERZBERG, Fabr. pharm. Präp., Berlin): Abführ-Pillen in 2 Stärken: Resin. Jalap., Extr. Rhei, Extr. Casc. Sagr. ana 0,0035, ein „Belladonnabestandteil“ 0,006 u. 0,15 (forte) bzw. 0,075 (mite) Aloin. — *Salicapsal* (Dr. C. KOCH, Niederbreisig a. Rh., Vertrieb: HANS VON HOOF, Coblenz-Moselweiß): salbenförmiges Einreibemittel,

angeblich aus „salicylsaurem Ester, Phenylcinchoninc. S., SiO₂, Campher, Capsicum, Chf., Ol. Terebinth., Ol. Sinapis, Proteinmischkolloid.“ Bei Rheuma, Verstauchungen usw. — *Schirmol* (SCHIRMER, Kempten-Allgäu), nach Chem. Unters.-Amt Dessau 56% Weingeist 15% Acetonöl, 29% W. Gegen Maul- u. Klauenseuche. — *Schlottes Entzündungslösöl* (ROBERT SCHLOTT, Obercrinitz/Sa.) nach vorst. Untersuchern Gemisch aus Teeröl, fettem Öl u. Petroleumdestillaten. Veterinärmittel. — *Solutin* (Chem. Werke vorm. H. u. E. ALBERT, Wiesbaden): Entfettungsmittel in Salben- bzw. Ölform, das J, Terpentin u. Scilla-Bestandteile enthält. Zum Einreiben. — *Staphyryl* (M. WOELM A. G., Spangenberg): neue Bezeichnung für Epha-Salbe. — *Thiosal-Bad* (Dr. JOACHIM WIERNIK u. Co. A.-G., Berlin-Weidmannslust): nach Angabe aromatisierte alk. Lsg. mit lipoidl. polyvalenten S-Verbb. (ca. 37% S). Das damit bereitete Vollbad (300 l) enthält H₂S, Polyschwefelwasserstoffe, Schwefelalkaliverbb. u. kolloidalen S. Im Liter ca. 0,031 g Gesamt-S. Gegen chron. Gelenkerkrankungen, chron. Unterleibsentzündungen, Psoriasis, Ichthyosis usw. — *Vasosol* (vgl. vorst. Ref.), Herst. ist: Chem.-pharm. Lab. der Adler-Apotheke, Teplitz-Schönau. (Pharmaz. Ztg. 74. 438—39. 30/3.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel*. *Harmin* „Merck“: Banisterin (vgl. C. 1928. II. 916) hat sich als ident. mit Harmin erwiesen. Harmin „Merck“ ist dessen Chlorhydrat, C₁₃H₁₂ON₂·HCl + 2 H₂O. In W. von 20° 1:40 l. Es wirkt auf das extrapyramidalmotor. System u. dient zur Behandlung von Folgezuständen der Encephalitis lethargica usw. (Pharmaz. Ztg. 74. 353. 13/3.) HARMS.

William Malcolm Sinclair, Toowoomba, Queensland, Australien, *Jodverbindungen*, die durch Pflanzen u. Tier leicht aufgenommen werden u. therapeut. Wrkg. aufweisen. Man zerkleinert Cacteen in sd. W., neutralisiert sie in Ggw. von S, läßt das Ganze vergären u. kocht es mit J auf. (Aust. P. 11 512/28 vom 1/2. 1928, ausg. 19/2. 1929.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Hardtmann**, Wiesdorf), *Darstellung von Benzylverbindungen des Antimons*, dad. gek., daß *Benzylmagnesiumhalogenide* mit *Antimontrihalogenid* in Rk. gebracht werden. — Z. B. wird *Benzylmagnesiumchlorid* in äth. Lsg. mit SbCl₃ umgesetzt, hierauf das Rk.-Gemisch mit Dampf behandelt u. der Rückstand mit Ae. ausgezogen. Aus der äth. Lsg. kristallisiert das *Tribenzylantimon*. F. 107—108°, ll. in organ. Lösungsm., wl. in Pae., Sb-Geh. 30,7%. Der in Ä. unl. Rückstand enthält neben Sb-Oxyd *Dibenzylstibinsäure*, welche durch verd. NaOH in Lsg. gebracht u. daraus mit HCl gefällt wird, Sb-Geh. 35,4%. In gleicher Weise wird *o-Chlorbenzylchlorid* umgesetzt. — Die Verbb. werden als Heilmittel per os oder in Öl gel. intramuskular gegen *Syphilis* verwendet. (D. R. P. 466 364 Kl. 12o vom 30/6. 1925, ausg. 5/10. 1928.) ALTPETER.

J. D. Riedel-E. de Haen Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Darstellung eines Derivats der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*, dad. gek., daß man die Säure nach bekannten Methoden in ihr Cd-Salz überführt. — Z. B. wird eine Lsg. des Na-Salzes der Säure mit einer Lsg. von CdCl₂ vereinigt u. der Nd. mit W. Cl-frei gewaschen. Gelbliches Pulver, unl. in W. Das Salz soll zur Bekämpfung von *Malaria* Verwendung finden. (D. R. P. 468 809 Kl. 12p vom 3/7. 1926, ausg. 20/11. 1928.) ALTPETER.

Naamlooze Vennootschap Organon, Oss, Holland, *Gewinnung von Sexualhormonen*. Hormonhaltige Ausgangsstoffe, wie Ovarien, Placenten, Hoden, Milchdrüsen, Follikelsaft, Fruchtwasser, Blut, Milch, Eier u. dgl., werden, gegebenenfalls nach Trocknen im Vakuum, mit Fettlösungsmitteln, wie A., Aceton, Bzl., Chf., Tetralin, ausgezogen u. die Extrakte bzw. deren Verdampfungsrückstände, nach Aufnehmen in W., nach bekannten Methoden von Eiweißstoffen befreit. Letzterer Behandlung können hormonreiche Fll., wie Follikelsaft, unmittelbar unterworfen werden. — Z. B. *Follikelsaft* wird mit 4 Teilen physiolog. NaCl-Lsg. u. 1½ Teilen kolloidaler Fe(OH)₃-Lsg. vermischt u. zentrifugiert, oder mit verd. Essigsäure gekocht u. das Filtrat mit Talcum geklärt. Die eiweißfreien Lsgg. werden im Vakuum auf 1/3 des Vol. eingengt u. sind zur Injektion geeignet. Ein alkoh. Extrakt aus *Ovarien*, *Placenten* o. dgl. wird im Vakuum eingedampft, der erhaltene Sirup mit verd. Essigsäure gekocht u. wie vorstehend weiter verarbeitet. Follikelsaft wird mit Bzl. ausgeschüttelt, wobei Essigsäure u. NaCl zugesetzt werden, um eine Emulsion zu vermeiden. Der Bzl.-Rückstand wird in wenig W. aufgenommen. (E. P. 256 176 vom 23/3. 1926, Auszug veröff. 29/9. 1926. Holl. Prior. 31/7. 1925. Holl. PP. 18 310 vom 19/11. 1925, ausg. 16/7. 1928, 18 443 vom 31/7. 1925, ausg. 15/8. 1928.) HOPPE.

G. Analyse. Laboratorium.

C. J. Schollenberger, *Wasserdichter Überzug für Papierschilder auf Reagentienflaschen*. Man löst durchsichtiges Celluloid in soviel Aceton, daß eine Fl. von der Konsistenz eines schwereren Sirups entsteht. (Chemist-Analyst 18. No. 1. 17. 1/1. Wooster [Ohio], Agricultural Experiment Station.)
BÖTTGER.

John W. Robbins, *Die Markierung von Glasgeräten durch Ätzen mit Bleioxyd*. Man druckt die einzuätzende Schrift mittels eines Gummistempels auf den Glasgegenstand, streut fein gepulvertes u. durch schwaches Erwärmen entwässertes PbO darauf, bürstet das von der Stempelfarbe nicht festgehaltene PbO ab u. erhitzt mit der Flamme, bis die Schrift ein glänzendes Aussehen zeigt. (Chemist-Analyst 18. No. 1. 18. 1/1. Iowa City [Iowa], Univ.)
BÖTTGER.

C. J. Schollenberger, *Markieren von Glas- und Porzellengerätschaften*. Die mattierten Stellen auf Glasgerätschaften, die gewöhnlich mittels des Sandstrahlgebläses erzeugt werden, können besser durch kurzes Bestreichen mit der Kante eines Alundumtiegels erhalten werden. Auf Porzellan- u. Quarzgegenstände kann man Schriftzüge aus Pt erzeugen, wenn man die Lsg. in Königswasser nahezu zur Trockne verdampft, sie dann mit Lavendelöl mischt u. das Gemisch mit einem feinen Pinsel aufträgt. Der Gegenstand wird dann zunächst gelinde erhitzt, um das Öl zu verbrennen u. dann stark geglüht, um das Metall einzubrennen, das schwarze Schriftzüge liefert. (Chemist-Analyst 18. No. 1. 17. 1/1. Wooster [O.], Agricult. Exper. Stat.)
BÖTTGER.

—, *Die Milligan-Gaswaschflasche*. Die MILLIGAN-Gaswaschflasche enthält eine Spirale, so daß die Gasblasen gezwungen werden, den Weg dieser Spirale zu durchlaufen, wodurch eine weit intensivere Absorption erfolgt als in den Flaschen alten Stils. (Laboratory 2. 31.)
JUNG.

Frank C. Mathers, *Gefäße aus Wachs für Versuche mit Flußsäure*. Ein mit k. W. gefülltes Becherglas wird in geschmolzenes Paraffin oder Ceresin getaucht, so daß sich seine Außenseite mit einer festen Schicht dieser Stoffe überzieht. Das Verf. wird wiederholt, bis sich eine genügend dicke Schicht der erstarrten Substanz gebildet hat, die man dadurch löst, daß man in das Becherglas h. W. gießt u. die feste Schicht herunterzieht, nachdem man in den Boden eine enge, später wieder zu verschließende Öffnung gebohrt hat, durch welche die Luft eindringen kann. Auf gleiche Weise kann man Trichter u. unter Anwendung NESSLERScher Röhren Meßzylinder herstellen. Sie können bei Temp., die viel oberhalb 25° liegen, nicht mehr gebraucht werden. Etwas widerstandsfähiger sind in dieser Beziehung die Gefäße, wenn ihre Wand durch Bekleben mit einer Schicht von starkem Papier verstärkt wird. (Chemist-Analyst 18. Nr. 1. 15. 1/1. Bloomington [Ind.], Indiana Univ.)
BÖTTGER.

—, *Eine neue notwendige Form eines Korbes für Reagensgläser*. Für bakteriolog. Institute eignet sich ein neues galvanisiertes Drahtkörbchen, das bei Feuchtigkeit u. Dampfsterilisation nicht rostet u. 15 Versuchsрröhren aufnehmen kann. (Laboratory 2. 22.)
JUNG.

—, *Ein tragbares Gestell für Kjeldahlkolben*. Abbildung eines transportablen Drahtgestells für Kjeldahlkolben. (Laboratory 2. 23.)
JUNG.

C. J. Schollenberger, *Verlängerung der Brauchbarkeit von Gummistopfen*. Es wird empfohlen, die Gummistopfen von Destillationsgefäßen usw. nach dem Gebrauch gleich von dem Gefäß zu trennen, weil sie dann weniger leicht zusammenschrumpfen, als wenn sie mit dem Gefäß langsam erkalten. (Chemist-Analyst 18. No. 1. 20. 1/1. Wooster [Ohio], Agricultural Experiment Steel.)
BÖTTGER.

Fr. Heinrich, *Zwei neue Laboratoriumsdrehöfen*. Beschreibung zweier Dreihöfen für Laboratoriumszwecke mit Gaszuführung, die gegenüber den elektr. Heizbaren Röhrenöfen den Vorteil besitzen, sich zur Vornahme von Röstverss. u. a. mit größeren Substanzmengen zu eignen u. während der Rk. der Beschickung eine Drehbewegung zu erteilen. Es besteht die Möglichkeit, die gasförmigen Rk.-Prodd. ständig zu entfernen u. die Temp. innerhalb des Rk.-Raumes genau zu kontrollieren. (Chem. Fabrik 1929. 173—74. 10/4. Dortmund.)
SIEBERT.

C. W. Eddy, *Ein zweckmäßiger intermittierender Extraktionsapparat*. Der im Original abgebildete App. gestattet, einen festen Stoff, wie es in dem bekannten Soxhletapp. geschieht, mit einem Lösungsm. zu extrahieren u. dieses sogleich durch Dest. zu entfernen. (Chemist-Analyst 18. Nr. 1. 15—16. 1/1. Lincoln [Nebraska], Nebraska Univ.)
BÖTTGER.

F. L. Robeson, *Eine automatische Quecksilberdestillierblase*. Die elektr. beheizte Apparatur läuft beim Einfüllen von unreinem Hg automat. an u. unterbricht den Heizstrom, wenn alles Hg abdest. ist. Sie hat eine Stundenleistung von 100 g Hg bei einem Verbrauch von 90 Watt u. bedarf keinerlei Wartung. (Journ. opt. Soc. America 18. 72—74. Jan. Blacksburg, Va., Virginia Polytechnic Inst., Physikal. Lab.) RÖLL.

K. Hickman, *Eine Quecksilberdestillierblase*. Vf. beschreibt eine Apparatur, die kontinuierlich Hg durch Dest. reinigt, ohne daß außer laufendem Nachfüllen von unreinem Hg irgendeine Bedienung nötig wäre. Die Leistung beträgt 400 ccm in 24 Stdn. (Journ. opt. Soc. America 18. 62—68. Jan. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Research Labor.) RÖLL.

K. Hickman, *Eine Destilliervorrichtung für Flüssigkeiten mit hohem Siedepunkt*. Eine Modifikation der Dest.-Vorr. für Hg (vgl. vorst. Ref.) wird beschrieben, die es gestattet, leicht zersetzliche Fl. von hohem Kp. unter Hochvakuum zu destillieren. (Journ. opt. Soc. America 18. 69—71. Jan. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Research Labor.) RÖLL.

Hans Wollenberg, *Über Erfahrungen mit Elektrorührern*. Zur Beseitigung von Mängeln, die bei Benutzung der vom Vf. erbauten elektr. Rührer (vgl. C. 1927. II. 135. 1928. I. 1793) mit schräggestellter Welle durch Verschleiß der Lager innerhalb des Motors verursacht wurden, gibt Vf. eine neue vorteilhaftere Konstruktion mit senkrechter Anordnung der Welle (Abb. vgl. Original) an. Durch Red. der Umdrehungszahlen der Rührwelle bis auf 100 bzw. 25—30 in der Minute läßt sich der Rührer auch für schwerer fließbare Massen verwenden. (Chem.-Ztg. 53. 299. 13/4. Berlin.) POETSCH.

G. Boehm, *Bariumsulfat als Indicator der Wirksamkeit von Schwefelsäure in Trocknenapparaten*. Der Vf. empfiehlt bei der Verwendung von konz. H_2SO_4 als Trockenmittel einen Zusatz von 1% Bariumsulfat (Barium sulfuricum purissimum) als Indicator der Wirksamkeit zuzusetzen, da BaSO_4 bei zunehmender Verdünnung aus seiner Lsg. in H_2SO_4 wieder ausfällt. Aus Verss. geht hervor, daß H_2SO_4 , wenn darin noch nadelförmige Krystalle der Verb. $\text{BaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu sehen sind, unbedenklich weiter benutzt werden kann. Ist in ihr ein reichlicher Bodensatz von pulveriger Beschaffenheit entstanden, so hat eine Verwässerung bis auf etwa 84% stattgefunden. Bei Angaben über die Dampfdruckwerte sind im Original das Dihydrat der Schwefelsäure, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, u. das Trihydrat, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, irrtümlich durch falsche Formeln bezeichnet. (Chem.-Ztg. 33. 323. Freiburg i. Br.) JUNG.

P. van Campen, *Eine Verbesserung an Thermostaten mit elektrischer Heizung*. Um das Relais zur Betätigung des Heizstromes im Thermostaten frei von Funken arbeiten zu lassen, benutzt Vf. eine Radioröhre: Der Regulator wird so in den Gitterkreis der Verstärkeröhre eingeschaltet, daß das Gitter bei der Berührung des Pt-Drahtes mit dem Hg weniger positiv zur Kathode wird. Der Anodenstrom der Röhre fließt durch das Relais. Es handelt sich alsdann um Ströme von 10^{-4} — 10^{-5} A, die das Hg vollkommen blank lassen u. ein sicheres Lösen der Pt-Spitze erlauben. Ein neues, prakt., evakuiertes Relais (L. M. RIENTSEMA) wird beschrieben u. abgebildet. Genauigkeit der Temp.-Einstellung $\pm 0,002^\circ$. (Ztschr. Elektrochem. 35. 265—66. Mai. Amsterdam, Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH.

—, *Das Kameraskop zur Veranschaulichung der Ergebnisse der Röntgenstrahlenkristallographie*. Das Kameraskop ist ein Stereoskop u. dient zur plast. Darst. chem. Verb. durch Betrachtung von Modellen, die nach dem LAUE-Diagramm konstruiert sind. (Laboratory 2. 24—25.) JUNG.

Robert V. Townend, *Eine neue Methode zur Messung des osmotischen Druckes*. (Journ. chem. Education 6. 98—104. Jan. — C. 1929. I. 620.) RÖLL.

F. Hauser, *Einige Winke für Projektion, Mikroprojektion und Mikrophotographie*. (Blätter Unters.-Forsch.-Instr. 3. 27—32. April. Rathenow.) RÖLL.

H. Schneiderhöhn, *Bericht über neuere Verfahren zur Messung von Korngrößen*. Ausgehend von den seither angewandten Verff. zur Messung von Korngrößen, ihren Vorzügen, Nachteilen u. Fehlerquellen, beschreibt Vf. die neuerdings immer mehr benutzte Sedimentationsanalyse, behandelt ihr Prinzip, die Apparatur, die Auswertung der Fallkurven u. die Fehlerquellen u. Schwierigkeiten. (Metall u. Erz 26. 189—93. April. Freiburg i. Br.) LÜDER.

—, *Ein neues Taschenpolarimeter*. Beschreibung eines neuen ZEISS-Taschenpolarimeters, das ebenso genau arbeitet wie die teuren großen Apparate. (Laboratory 2. 30.) JUNG.

H. Naumann, *Eine Einrichtung zur Beobachtung von Fluoreszenzerscheinungen*. Eine neuartige Spiegelbogenlampe mit hoher Ausbeute an Ultraviolettstrahlung u. das Arbeiten mit ihr wird beschrieben. (Blätter Unters.-Forsch.-Instr. 3. 21—27. April. Rathenow.) RÖLL.

D. H. Cameron, *Die Ableitung von Bezugswerten für die bei p_{H} -Bestimmungen benutzte Kalomelektrode*. p_{H} -Messungen bei Zimmertemp. unter Benutzung der Kalomelhalbzelle müssen für den Einfluß der Temp. korrigiert werden, wozu der Bezugswert der Kalomelektrode bei den betreffenden Temp. erforderlich ist. Vf. berechnet aus den Daten von FABES u. MUDGES (Journ. Amer. chem. Soc. 42 [1920]. 2434) die Bezugswerte für die gesätt. Kalomelhalbzelle bei 15—30°. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 24. 80—87. Febr. Ridgway [Pa.]) KRÜGER.

A. Lassieur, *Automatischer Apparat zur Messung der Konzentration der Wasserstoffionen*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 11. 66—71. 15/3. — C. 1929. I. 1381.) BÖ.

Gordon L. von Planck, *Schutz von Verbrennungsröhren*. Zum Schutz von Verbrennungsröhren, die in Stahlaboratorien gebraucht werden, verwendet Vf. halbzylindr. Deckel aus schwer schmelzbarem Ton, deren Herst. an der Hand einer Abbildung beschrieben wird. (Chemist-Analyst 18. No. 1. 20. 1/1. Pittsburgh [Californien], Columbia Steel Corp.) BÖTTGER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Benjamin Freeman, *Standardlösungen von Magnesiumchlorid*. Es wird ein Verf. zur Herst. einer Lsg. von bestimmtem Geh. an MgCl_2 beschrieben, wenn das dabei benutzte Salz beim Aufbewahren mehr oder weniger feucht geworden ist. (Chemist-Analyst 18. No. 1. 17. 1/1. Clemson College [S. C.]) BÖTTGER.

P. Schläpfer und **E. Hofmann**, *Kritische Untersuchungen über die Bestimmung des Kohlenoxydes*. Folgende CO-Bestimmungsmethoden wurden einer krit. Unters. unterzogen: 1. die Jodpentoxydmethode; 2. die Pd-Chlorür- u. AgNO_3 -Methode; 3. die DAMIENSche Methode. Die Unters. über den Reaktionsverlauf der Methode 1 ergaben folgendes: Es muß ein gereinigtes, bei ca. 190—200° entwässertes Jodpentoxyd verwendet werden, das vorteilhaft auf gekörntem Bimsstein verteilt wird. Rk.-Temp. 130—135°. Das bis zu 0,5% CO-haltige Gas darf mit einer Geschwindigkeit bis zu 50 ccm Min. durch das 50 g Reaktionsmasse enthaltende vorgewärmte Rohr geleitet werden. Für eine Best. reichen 200 ccm Gas aus. Das freigewordene Jod kann durch dreimaliges Ausspülen des Reaktionsrohres mit 600—800 ccm CO-freie Luft oder N in 6—8 Min. quantitativ in die Vorlage getrieben werden. Analysengenauigkeit mindestens 0,003%. Das zu untersuchende Gas muß vollständig getrocknet und von Verunreinigungen, welche Jodpentoxyd angreifen (ungesätt. KW-stoffe, Aldehyde, H_2S etc.; reiner H wirkt erst oberhalb 150° auf Jodpentoxyd ein) befreit werden. Es ist möglich, bei Luft- u. Rauchgasunters. die CO-Best. mit der CO_2 -Best. zu kombinieren. Vff. haben 2 *Apparatemodelle* konstruiert, a) ein App. für die Prüfung von Luft- oder Gasproben auf CO_2 - u. CO-Geh. in CO-haltiger Atm.; b) ein App. für die Unters. von Rauchgas auf CO_2 -, O- u. CO-Geh., bei welchem größere CO-Mengen absorbiert, kleinere dagegen mit erhitztem Jodpentoxyd titrimetr. bestimmt werden können. Die Konstruktion der Apparate, die von E. SCHILDKNECHT, Zürich, bezogen werden können, ist im Original nachzusehen. Nach dem Verf. können 0,005% CO in 20 ccm Gas in 10—15 Min. noch genau bestimmt werden. Durch Anwendung von Silicagel-Chlf.-Röhrchen konnte eine *colorimetr. Bestimmungsmethode* ausgearbeitet werden. Sie ist die genaueste colorimetr. Näherungsmethode. Es wurde bestätigt, daß Jodpentoxyd H_2SO_4 -Mischungen auf Bimsstein bei Zimmertemp. zur angenäherten colorimetr. Best. kleiner CO-Mengen brauchbar sind; 0,1% CO können in Gasen mit dem HOVER-LAMP-App. noch rasch erkannt werden, wenn die Röhrchen richtig hergestellt sind.

Die Nachprüfung der Pd-Chlorür- u. AgNO_3 -Methode ergab, daß sowohl subjektive Einflüsse bei der Beurteilung der Farbenänderungen, wie auch verschiedene Fällungsformen das Resultat beeinträchtigen können. Die Methoden sind deshalb nicht als quantitative Bestimmungsmethoden, sondern als Näherungsmethoden für die Erkennung kleiner CO-Mengen zu betrachten. Die AgNO_3 -Methode hat insofern Vorteile, als sie kleine CO-Gehalte rascher anzeigt. CO-Mengen unter 0,05% sind schwerer zu erkennen. Die Unters. ergab, daß zur Best. größerer CO-Mengen (über 0,2%) in den üblichen gasanalyt. App. sich das von Vff. vorgeschlagene in 10% Oleum suspendierte feine Jodpentoxyd auch bei Zimmertemp. sehr gut eignet. Dieses Reagens ist dem DAMIENSchen vorzuziehen. Das Reagens ist sehr lange brauchbar; O, H u.

CH₄ wirken nicht auf das Reagens ein, schwere KW-stoffe müssen entfernt werden. (Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 7. 293—303. 349—72. 1927. Zürich, Prüfungsamt f. Brennstoffe.)

SCHÖNFELD.

H. Mende, Bestimmung von Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Nickel, Mangan und Kobalt in hochlegierten Stählen. Best. von Cr: 1 g Stahl (bei mehr als 10% Cr 0,5 g) werden in H₂SO₄ (25 cem konz. H₂SO₄ + 100 cem W.) gelöst; bei Abwesenheit von W werden gleichzeitig 25 cem 10%ig. Na₃PO₄-Lsg. zugesetzt. Es wird erhitzt, bis die Gasentw. aufhört, sodann werden 20 cem 50%ig. (NH₄)₂S₂O₈-Lsg. zugesetzt, wodurch C oxydiert wird. Zu der klaren Lsg. fügt man 500 cem H₂O u. 5 cem 1/5-n. AgNO₃-Lsg. u. erhitzt 1/2 Stde. Es wird zuerst Fe, sodann Cr u. zuletzt Mn oxydiert (Rotfärbung durch Permanganat). Mit einigen cem HCl wird die Übermangansäure zerstört; man läßt noch 10 Min. kochen u. titriert nach Zusatz von H₂O u. FeSO₄ mit KMnO₄. — Best. von Ni: 0,5 g Stahl werden in HCl (D. 1,19) gel., mit HNO₃ oxydiert, einige Tropfen HF zugesetzt u. gekocht. Sodann setzt man 3 Voll. kochendes W. zu, kocht kurz u. filtriert. Das Filtrat versetzt man in der Kälte mit 50 cem 20%ig. Weinsäure u. 20—40 cem 1%ig. Dimethylglyoxim, macht mit NH₃ alkal., erhitzt zum Sieden, läßt abkühlen, filtriert durch einen Goochtiigel, trocknet bei 120° u. wägt. Gefundene Menge × 0,2031 × 100 = % Ni. — Best. von Co: 2 g Stahl werden in HCl gel. u. mit HNO₃ oxydiert. Die Lsg. wird mit aufgeschlämmtm ZnO versetzt, Überschub ist zu vermeiden. Dadurch werden Fe, Cr, V, Mo, Ti, Al, Si, Cu u. W ausgefällt. Die Lsg. wird auf 500 cem aufgefüllt, durch ein Faltenfilter filtriert u. 250 cem (= 1 g Stahl) zur Co-Best. verwendet. Sie werden mit 10 cem HCl angesäuert, 40—50 cem Nitroso-β-naphthollsg. (2 g in 100 cem A. oder 50 cem Eg.) zugesetzt, die Lsg. zum Sieden erhitzt: Co scheidet sich als roter Nd. aus. 1/2 Stde. abtitzen lassen, filtrieren, waschen, veraschen u. als Co₃O₄ wägen. — Best. von W: Bei Stählen mit weniger als 5% Cr werden 4 g in HCl (D. 1,19) gel., mit HNO₃ oxydiert u. 1 Min. gekocht. Sodann werden 3 Voll. sd. W. zugesetzt, 3 Min. sieden lassen u. das WO₃ nach dem Absitzen filtriert. Das Filter mit Nd. wird mit HCl, etwas KClO₃ u. 3 Voll. h. W. versetzt, 3 Min. gekocht, absitzen lassen u. filtriert. Best. des W als als WO₃. Das 2. Filtrat, das Spuren Cr enthält, vereinigt man mit dem 1. Die Filtrate werden auf 70° erwärmt u. sd. Al-freies KOH in kleinen Portionen zugesetzt. Alle Metalle außer Mo u. V fallen aus. Man füllt auf 1000 cem auf, filtriert durch ein doppeltes Faltenfilter, säuert 500 cem mit HCl schwach an u. leitet unter Druck H₂S ein; Mo fällt als Sulfid aus. Es wird filtriert, verascht, unter Zusatz von S im H₂-Strom geglüht u. als MoS₃ gewogen. Oder man glüht es bei 450° u. führt es dadurch in MoO₃ über. — Best. von V: Man verwendet das Filtrat der Mo-Best. Es wird durch Kochen von H₂S befreit u. mit etwas Br-Wasser versetzt. Das Br wird verjagt, die Fl. mit NH₃ schwach alkal. gemacht, das V mit MnCl₂ gefällt, aufgekocht u. 5 Stdn. absitzen gelassen. Der Nd., der das gesamte W enthält, wird in HNO₃ gel., zur Trockne eingedampft u. danach noch 3-mal mit HCl (D. 1,19) gel. u. wieder eingedampft. Der letzte Eindampfrückstand wird mit verd. HCl u. 300 cem H₂SO₄ (1:1) versetzt, bis zur Vertreibung der HCl u. danach bis zur Entw. von SO₃-Dämpfen erhitzt, abgekühlt, das reduzierte V mit 500 cem H₂O verdünnt u. mit KMnO₄ titriert. Fe-Filter × 0,915 = V. Statt dessen kann man V auch colorimetr. bestimmen. Man verwendet das Mo- u. V-haltige alkal. Filtrat (Mo stört nicht), aus dem die anderen Metalle entfernt sind. 25—50 cem davon werden in einen 100 cem Standzylinder gegeben, 20 cem konz. HNO₃, 30 cem H₃PO₄ u. 2 cem 3%ig. H₂O₂ zugegeben, auf 100 cem aufgefüllt u. mit einer V-Lsg. bekannten Geh. verglichen. — Hochchromhaltige Stähle werden wie oben beschrieben gel. u. bis zur WO₃-Fällung behandelt. Die ausfallende WO₃, die mit swl. Cr-Carbiden u. Mo + V verunreinigt ist, wird mit NH₃-haltigem W. ausgewaschen, der Nd., der das gesamte W u. einen Teil des Mo u. V enthält, mit Soda aufgeschlossen, die Schmelze in W. (+ HCl) gel. u. mit A. versetzt. Dadurch wird Cr reduziert. Nach der Red. wird mit NH₃ versetzt u. einige Zeit gekocht; Cr fällt als Cr(OH)₃ aus. Man füllt nach Abkühlung auf 500 cem auf, filtriert, neutralisiert 250 cem des Filtrats mit HCl (Methylorange), versetzt mit 10 cem 1/10-n. H₂SO₄ u. fällt W, Mo u. V zusammen mit Benzidinchlorhydrat. Der Nd. wird im Pt-Tiegel verascht, geglüht, mit KHSO₄ geschmolzen u. die Schmelze in k. W. (+ HCl) gelöst. Die Lsg. wird aufgekocht, abfiltriert, verascht u. WO₃ gewogen. Im Filtrat der KHSO₄-Schmelze werden die Spuren Mo + V nach der oben beschriebenen Methode bestimmt u. zu der im 1. Filtrat gefundenen Hauptmenge addiert. — Die Best. von Mn erfolgt nach HALLBAUER u. KRÜGER (C. 1927. II. 142). (Chem.-Ztg. 53. 178—79. 2/3. Dresden-N.) RÖLL.

Ludwig Moser und Alfred Bruckl, *Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen*. XV. Mitt. *Die quantitative Analyse des Galliums* (II. Teil). (XIV. vgl. C. 1929. I. 2086. I. vgl. C. 1929. I. 562.) Nach einem Hinweis auf die unbefriedigenden Ergebnisse anderer Autoren bei Trennung des Ga⁺⁺⁺ von den Elementen der Sesquioxydgruppe (Fe, Al, Cr) wird die nach ausgedehnten Verss. aufgefundene Methode der Trennung des Ga⁺⁺⁺ von den 3- u. 4-wertigen Metallen (außer Fe) mit *Kupferron I* beschrieben. Ga-Al-Trennung. Auffüllen der neutralen Ga- (0,01 bis 0,3 g Ga-Metall enthaltend) u. Al-Salzlsg. (Chloride oder Sulfate) mit 2-n. H₂SO₄ auf 200—300 ccm u. Versetzen bei Zimmertemp. mit einer 6%ig. wss. Lsg. von I⁻ (für je 0,1 g Ga 0,1 g I), Filtrieren des weißen, flockigen Nd. durch ein Papierfilter mit Konus (zuletzt unter schwachem Saugen) u. neuerliche Filtration des schwachgetriebenen Filtrats nach Zusatz weiterer 1—2 ccm der Lsg. von I. Waschen des Nd. bei nunmehr klar bleibendem Filtrat (sonst Wiederholung der letzten Fällung) mit 2-n. H₂SO₄ unter jedesmaligem scharfen Absaugen der Waschfl. (restlose Entfernung von Cl⁻ wegen Flüchtigkeit des Ga⁺⁺⁺) u. Überführung durch Versetzen u. starkes Glühen in Ga₂O₃. Aus dem nach Zusatz von H₂O₂ bis zur Entw. von SO₂-Dämpfen eingengten Filtrat wird das Al⁺⁺⁺ mit NH₃ oder Tannin aus essigsaurer Lsg. gefällt. Wiederholung der Ga-Fällung nur bei Al-Mengen über 2 g. Beleganalysen. — Ga-Cr-Trennung. Wie vorst. Beleganalysen. — Ga-In-Trennung. Im Gegensatz zu den bisherigen ungenauen u. umständlichen Methoden (Literatur), gelingt auch hier die Fällung wie beim Al, da In von I nicht gefällt wird. Bedingung ist sorgfältigstes Auswaschen der Fällung unter Zusatz von einigen ccm der Lsg. von I zur Waschfl. (2-n. H₂SO₄) behufs Verringerung der Löslichkeit des Nd. Wiederholung der Fällung bei Überwiegen von In. Beleganalysen. — Ga-U-Trennung. Fällung des Ga mit I, U (VI) bleibt in Lsg. Wegen Fällbarkeit von U (IV) muß die Möglichkeit der Red. bei der Fällung ausgeschaltet werden. Beleganalysen. — Ga-Ce-Trennung. Fällung des Ga wie beim Al. Beleganalysen. — Ga-Fe-Trennung. Nach Prüfung der vorliegenden, wenig genauen u. langwierigen Verff. wurde für den prakt. bedeutungsvollsten Fall wenig Ga, viel Fe (A) eine einfache, auf der Fällung des Ga mit Na₂S₂O₃ beruhende Methode aufgefunden. Arbeitsvorschrift: Die mit Soda ganz schwach sauer gestellte, ammonsalzfreie, möglichst konz. Lsg. wird k. mit Na₂S₂O₃-Lsg. bis zum Verschwinden der violetten Komplexsalzfärbung versetzt, zum Sd. erhitzt, ¼ Stde. hierbei erhalten, worauf man in Pausen von 5 Min. je 10 ccm Anilin zufügt (Ausfällung der geringen, in Lsg. verbliebenen Ga-Reste). Der h. filtrierte u. mit h. W. gründlich gewaschene (Entfernung von Na⁺) Nd. wird nach dem Trocknen im Porzellantiegel verglüht. Das stets etwas Fe₂O₃ enthaltende Ga₂O₃ wird mit K₂S₂O₈ aufgeschlossen u. in der mit verd. H₂SO₄ aufgenommenen Schmelze die Trennung nach den Methoden (B) oder (C) durchgeführt. — Wenig Ga, wenig Fe (B) (Σ der Oxyde bis 0,3 g). Versetzen der Lsg. mit Sulfosalicylsäurelsg. (1:10) u. dann mit NH₃ bis zur schwachen Rötung u. Klärung u. Fällung von Fe in der sd. Fl. bis zum Erkalten mit H₂S. Rasches Waschen von FeS mit schwefelammonhaltigem W. (+ etwas [NH₄]₂SO₃) u. Best. als Fe₂O₃. In dem mit Eg. angesäuerten u. durch Kochen vom H₂S befreiten Filtrat wird nach Zusatz von NH₄-Acetat das Ga als Tanninadsorptionsverb. (vgl. I. Teil) gefällt u. als Ga₂O₃ gewogen. Bei Ggw. fixer Alkaliionen Lösen der Fällung in verd. HCl u. Wiederholung der Fällung. — Viel Ga, wenig Fe (C). Wegen schwieriger Auswaschbarkeit von FeS wird hier das Fe durch langsames Einfließenlassen der fast neutralisierten Lsg. der Salze unter Rühren in h. NH₃-Lsg. gefällt, wobei das Gallat in Lsg. geht. Der mit h. W. gewaschene, noch etwas Ga enthaltende Nd. von Fe(OH)₃ wird nach Lsg. in Säuren nach (B) behandelt. In den vereinigten Filtraten wird Ga nach Ansäuern mit Eg. mit Tannin gefällt. Beleganalysen. (Monatsh. Chem. 51. 325—33. April. Wien, Techn. Hochsch.)

HERZOG.

Teofilo Gaspar y Arnal, *Beitrag zur Untersuchung der Molybdate, Nitrophosphomolybdate, Wolframate und Phosphorwolframate*. (Annali Chim. appl. [2] 11. 97—103. 15/4. — C. 1929. I. 2294.)

BÖTTGER.

[Organische Substanzen.

F. Feigl, *Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse*. III. (Mitarbeitet von G. Hirsch u. J. Tamchyna.) (II. vgl. C. 1925. I. 1768.) Der Nachweis von Rhodanion beruht auf der Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit des Jods gegenüber Natriumacid. Die Jod-Acidrk. wird auch durch Rhodanide induziert u. die dabei stattfindende N-Entw. ist mit großer Empfindlichkeit nachweisbar. Cl⁻ u. Br⁻-Ionen beeinträchtigen

die Empfindlichkeit nicht, ebenso Oxalsäure, Weinsäure u. andere organ. Oxyssäuren, dagegen wird die Rk. wesentlich unempfindlicher in Ggw. von Na_3PO_4 oder $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. In Ggw. großer Jodidmengen sind kleine Mengen Rhodanid nur nach Entfernung der Jodionen mittels Zusatz von HgCl_2 nachweisbar. In Ggw. von Sulfiden u. Thio-sulfaten kann die Jodacidrk. ebenfalls erst nach Entfernung der S-Verbb. durch HgCl_2 zum Nachweis von Rhodaniden verwendet werden.

Der Nachweis *unl. Fluoride* kann mittels der Zirkon-Alizarinatprobe erfolgen, wenn die salzsaure Lsg. der Zirkonalizarinverb. auf nl. CaF_2 unter Bldg. von CaCl_2 , $\text{H}_2(\text{ZrF}_6)$ u. freiem Alizarin einwirkt.

Cu-Spuren lassen sich nachweisen, indem man zu der neutralen oder schwach sauren Lsg. einige Tropfen einer verd. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. hinzufügt u. in der Kälte mit einigen cem einer Lsg. von 8 g HgCl_2 u. 9 g NH_4CNS in 100 cem versetzt. An der Bldg. eines tief-violetten bis hellrosafarbenen Nd. wird Cu erkannt. Die Empfindlichkeit des Cu-Nachweises mit $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ u. $\text{NH}_4(\text{CNS})$ bei Ggw. von Zn-Salzen kann auch zum Nachweis eines kleinen Cu-Geh. in metall. Zn oder Cd benutzt werden. Eisensalze können den Geh. an Cu vertauschen.

Als *Unterschiedsrk.* zwischen *dest.* u. *Gebrauchswasser* dient die Lsg. von Histazarin in verd. NH_3 . Werden zu dieser blauen Lsg. einige Tropfen Leitungswasser hinzugefügt, so erfolgt Umfärbung in Rotviolett durch Bldg. von Kalk- u. Mg-Salzen des Histazarins. Eine andere, noch empfindlichere Rk. beruht auf der kristallin. Fällung von Kalk durch eine wss. Lsg. von chrysaminsäurem Na. Ein Nachweis geringer Mengen von freiem Alkali in W. ohne Farbindikatoren beruht auf der Abscheidung *unl. AgCN* aus der klaren wss. Lsg. von $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{AgNO}_3$ durch alle, selbst sehr schwache Basen sowie die Alkalisalze schwacher Säuren.

Ein *Tüpfelnachweis für Ammoniak* läßt sich mittels der RIEGLERSchen Reagenslsg. durch Eintragung von etwas CaO ausführen. Bei Anwesenheit von NH_4 -Salzen entsteht um das CaO eine rote Zone. (Mikrochemie 7. 10—20. Wien, Univ.) JUNG.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

H. Benoist, V. Golblin und W. Kopaczewski, *Untersuchungen über die elektrocapillaren Erscheinungen*. VIII. *Die Vitalfärbung*. (VII. vgl. Ztschr. Krebsforsch. 27 [1928]. 273.) An $10^{10}/_{00}\text{ig}$. Lsgg. folgender Farbstoffe u. Kolloide wird Dispersitätsgrad (Dialyse), elektr. Ladung (elektrocapillare Analyse, direkte elektr. Überführung, Einw. von H.- u. OH'-Ionen), elektr. Leitfähigkeit, Viscosität u. Oberflächenspannung bestimmt: Magdalarot, Tropäolin, Orange II, Trypanrot, Erythrosin, Baumwollblau, Gentianaviolett, Safranin, Pariser Violett, Brillantgrün, bas. Scharlach, Crocein Brillant 6 H, Vert Jaune, Acridingelb, Capriblau, Neutralrot, alizarinsulfosaures Na, Cochenille, Metanilgelb, Collargol, Direktgrün B. N., Sudan G, Fe-Albuminat, Nigrosin, Direkt-schwarz W, Orange 3 R, Direktrot B. N., Indulin, Direktgoldgelb J u. 3 R, Direktbraun P. G. O., M., C. G. u. S. N., Trypanblau, Direktblau V N, Poirier Blau C. 4 B., Azorubin, Vesuwin, Nilblau, Viktoriablau B, Direktgrün 4 B, Dahliaviolett, Congorot, Congorubin FF, Deltapurpurin, Direktviolett J, Bordeaux direkt T. V. Von diesen Stoffen u. von Fuchsin, Eosin, Trinitrophenol, Malachitgrün, Aurantia, Fluorescein, Rose Bengale, Phloxin, Methylviolett, Phenolsulfonphthalein, Heliantin, Orange G u. III, Methylgrün, Orangé rougeâtre, Naphtholgelb S, Phenosafranin, Methylenblau, Trypanflavin, Kresylblau, Thionin, Fuchsin, Toluidinblau, Biebricher Scharlach, Bromphenolblau, Bromthymolblau, Bromkresolpurpur, Thymolsulfonphthalein, o-Kresolsulfonphthalein, Janusgrün, Purpurin, Direktgrau B wird ferner das Eindringen in lebende pflanzliche (weiße Blüten) u. tier. (Paramaecium) Zellen untersucht. Das Eindringen in die Pflanzenzelle erfolgt um so schneller, je größer die Farbstoffkonz. ist. Die tier. Zelle peptisiert die durch das Kulturmedium geflochtenen bas. Farbstoffe u. färbt sich allmählich; manchmal ungleichmäßige Färbung. Die Pflanzenzelle läßt Säurefarbstoffe von hohem Dispersitätsgrad eindringen, während die tier. Zelle hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich durch positive Farbstoffe ohne Rücksicht auf ihren Dispersitätsgrad gefärbt wird. Der Permeabilitätsgrad der tier. Zelle scheint größer zu sein als derjenige der Pflanzenzelle. (Protoplasma 5. 481—510. Jan.) KRÜGER.

R. Eder und Anna Sack, *Quantitative Bestimmung der Glycyrrhizinsäure in Radix und Succus Liquiritiae*. Ausführliche, tabellar. geordnete Übersicht über die bisherigen Methoden zur Best. der Glycyrrhizinsäure in *Radix u. Succus Liquiritiae*. Vff. bedienten sich dazu der Furfurolbest.-Methode von UNGER u. JÄGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. [1903]. 1222), die sie durch Kontrollverss. als geeignet fanden u. dann

auf Glycyrrhinsäure anwandten. Im Mittel lieferte diese 13,75% Furfurol-Barbitursäure. Um Verluste wegen des heftigen Schäumens zu vermeiden, wurde Paraffinöl zugesetzt. Nach KRÖBERS Tabelle umgerechnet (Journ. Landwirtsch. 48 [1900]. 379) ergaben sich ca. 35% Glucuronsäurelacton, nach KRÖBERS Phloroglucidmethode (l. c. 357) 37,9—38,8%. Zur Best. der Glycyrrhinsäure in Süßholzwurzelpulver werden 10 g mit 50 ccm 50%ig. A. u. 3 ccm 10%ig. HCl während 5—10 Min. häufig geschüttelt. Abnutschen u. Pulver mit ca. 200 ccm 50%ig. A. erschöpfend extrahieren. Zusatz von 30 ccm einer gesätt. Lsg. von neutralem Pb-Acetat. Nd. abnutschen oder abzentrifugieren. Mit 100 ccm 50%ig. A. auswaschen oder 2-mal mit je 50 ccm abzentrifugieren. Größte Menge des Nd. in 300-ccm-Rundkolben bringen. Rest mit 5 ccm 30%ig. KOH versetzen u. mit so viel W. in den Kolben spülen, daß durch Zusatz der berechneten Menge konz. HCl im Kolben 100 ccm HCl (D. 1,06) resultieren. Zentrifugieren u. Nd. mit HCl (D. 1,06) aufschwemmen u. in den Dest.-Kolben bringen (mit 100 ccm obiger HCl). Zusatz von 3—4 ccm Paraffinöl, Ölbadtemp. 155°. In 15—20 Min. sollen 30 ccm Destillat übergehen. Danach Zusatz (Tropftrichter!) von 30 ccm HCl (D. 1,06). Gesamtdestillat 250—300 ccm. Kontrolle mit Anilinetacetat. Destillat durch Waffelfiltration von Paraffinöl trennen. Mit 50 ccm salzsaurer Barbitursäurelsg. (0,5 g reine Barbitursäure in 50 ccm HCl (D. 1,06) versetzen, 16 Stdn. stehen lassen. Nd. durch Jenaer Glasfiltriertrichter (1 G 3/< 7) filtrieren. 4 Stdn. bei 105° trocknen u. wägen. Nd. muß rein gelb sein. Succus Liquiritiae (5 g) wurde mit 50 g dest. W. bis zum Zerfall behandelt u. nach dem Erkalten mit 100 ccm 95%ig. A. versetzt. 6 Stdn. absetzen. Filtrieren. Filter mit 60%ig. A. in kleinen Mengen nachwaschen. Filtrat mit 30 ccm einer gesätt. wss. Lsg. von neutralem Pb-Acetat versetzen u. Nd. wie oben behandeln. Es dürfte sich aber empfehlen, auch bei Succus Liquiritiae u. S. L. solutus zur Extraktion mit HCl angesäuerten A. zu verwenden. — Bei quantitativer Best. der bei der Dest. abgespaltenen CO₂ fanden Vff. nach 16 bzw. 23-std. Dest. 9,9 u. 10,3% CO₂, also etwas mehr als das berechnete 1/3 des nach der Phloroglucidmethode ermittelten Glucuronsäurelactons. Die etwas zu hohen CO₂-Werte entstammen vielleicht der Zers. von Glycyrrhetinsäure. Danach sind wahrscheinlich außer der Glucuronsäure keine Furfurol liefernden Bestandteile in der Glycyrrhinsäure enthalten. Die Best. dieser Säure in Süßholzwurzel nach der CO₂-Methode liefert zu hohe Werte, wahrscheinlich wegen des Oxalatgeh. der Wurzel. (Pharmac. Acta Helv. 4. 23—48. 30/3. Zürich, Eidgenöss. Techn. Hochschule.)

HARMS.

Zacharias Dische, *Über Mikrobestimmung der Kohlehydrate in tierischen Organen und im Blute mit Hilfe charakteristischer Farbreaktionen. I. Mitt. Über einige Farbreaktionen der Kohlehydrate und ihre Verwendung zur Mikrobestimmung verschiedener Zucker, die sich nebeneinander in Lösung befinden.* Nach einer krit. Besprechung der bisher üblichen Verff. zur colorimetr. Best. des Zuckers beschreibt der Vf. eine Reihe von Methoden, durch welche mittels gewisser Farbrrk. in zweckmäßiger Kombination miteinander eine Reihe von Zuckern auch in Gemengen derselben qualitativ ermittelt u. auch quantitativ bestimmt werden können. Die Rkk. mit α -Naphthol u. H₂SO₄, mit Diphenyl u. HCl, mit Indol u. H₂SO₄ (DISCHE-POPPER) u. mit Phloroglucin u. H₂SO₄ in verschiedenen Modifikationen sind beschrieben. Die Daten über die verschiedenen relativen Rk.-Intensitäten der einzelnen Zucker (Farbintensitätskoeffizienten) bei den verschiedenen Rkk., sowie die Vorschriften zur Ausführung der Rkk. u. die Spezifität der Farbrrk. sind in Tabellen zusammengestellt. Es ist möglich, selbst geringe Beimengungen von Mannose, Fructose, Galaktose sowie anderer Zucker noch in Konz. von 0,001% neben größeren Mengen von Glucose nicht nur zu erkennen, sondern auch mit einer gewissen Genauigkeit zu bestimmen. Bei zweckmäßiger Auswahl der Methoden überschreiten die Fehler nicht 10% u. halten sich in der Regel unter 5%. Die mitgeteilten Erfahrungen beziehen sich nur auf Gemenge reiner Zuckerslsg. u. auf die Lsgg., die neben Zuckern noch verschiedene im tier. Körper vorkommenden organ. Substanzen enthalten. (Mikrochemie 7. 33—68. Wien, Univ.) JUNG.

B. Kljatschkina und **M. Strugadski**, *Die Bestimmung des Brucins als Silicowolframat und zur Analyse von Samen Strychni.* (Vgl. C. 1928. I. 2276.) Bei der Best. des Brucins als Silicowolframat hatte der Nd. keine konstante stöchiometr. Zus., sondern das Mol.-Verhältnis zwischen Alkaloid u. komplexer Säure konnte in weiten Grenzen (4,5:1 bis 1,5:1) schwanken. Dabei zeigte sich die Zus. des Nd. abhängig von folgenden Faktoren: a) von Säure- oder Salzgeh. der Lsg., b) von der zur Fällung angewendeten Menge des Rk.-Mittels u. c) von der Fällungstemp. Wurden für den Überschuß an Reagens u. die Fällungstemp. bestimmte Werte eingehalten u. wurde

nur der Säuregrad der Lsg. systemat. geändert, so änderte sich die Zus. des Nd. folgendermaßen: Aus neutraler Lsg. fiel ein Nd. von der Mol.-Zus. 4:1, aus 1%ig. Säure 3,5:1, aus 5%ig. Säure 3:1 aus 10%ig. Säure 2:1 u. aus 20%ig. Säure 1,5:1. Genau wie die Säuren wirkten auch Salze starker Säuren. Der aus elektrolytfreien Lsgg. erhaltene Nd. war schleimig u. kaum filtrierbar, beim Waschen mit H₂O ging er kolloidal durchs Filter, während aus den elektrolythaltigen Lsgg. erhaltene Nd. sich gut absetzen u. mit elektrolythaltigem W. ohne Zers. auswaschen ließen. Bei Einhalten bestimmter Werte für Säuregrad u. Fällungstemp. u. Veränderung des Reaktivüberschusses änderte sich ebenfalls die Mol.-Zus. des Nd., die bei Anwendung der zur Fällung eben hinreichenden Menge 3,5:1, bei doppelter Menge 3:1 usw. betrug. Der Mehrgeh. des Nd. an Silicowolframsäure konnte durch Waschen mit 1%ig. Säure nur z. T. entfernt werden, beim Waschen mit H₂O ging der Nd. kolloidal in Lsg. Wurde ein bei Zimmertemp. gefällter Nd. zusammen mit der Fällungsfl. zum Sieden erhitzt, änderte sich die Zus. dadurch, daß ein Teil der Silicowolframsäure in Lsg. ging. Da sich die Werte für den Säuregrad u. die Fällungstemp. einhalten ließen u. nur die Menge der zur Fällung nötigen Silicowolframsäure Schwierigkeiten bereitete, wurde in Vorvers. im Reagenzglas die für den Brucineh. der Lsg. eben hinreichende Reaktivmenge bestimmt u. dann auf das Vol. der zu fallenden Alkaloidlg. umgerechnet. Am besten ließ sich das Brucin durch Fällen in 1%ig. HCl-Lsg. bei Zimmertemp. mit der eben hinreichenden Menge des Fällungsmittels u. Auswaschen des Nd. mit 1%ig. HCl bestimmen. Die Mol.-Zus. dieses Nd. war dann $3\frac{1}{2}C_{22}H_{26}O_4N_2 \cdot H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 6H_2O$. Der Umrechnungsfaktor des Glührückstandes auf Alkaloid beträgt bei der gewichtsanalyt. Best. 0,4849 u. bei der volumetr. Best. entspricht 1 cem $\frac{1}{100}$ -mol. Silicowolframsäurelsg. 13,79 mg Brucin. Analog wie Brucin verhielt sich auch *Strychnin*, das als Verb. von der Formel $3\frac{1}{2}$ Mol. Strychnin auf 1 Mol. Silicowolframsäure ausgefällt wurde. Der Umrechnungsfaktor für den Glührückstand ist also 0,411 u. 1 cem $\frac{1}{100}$ -mol. Silicowolframsäurelsg. entspricht 10,69 mg Strychnin. Die Grenze der Nachweisbarkeit der Alkaloide in 1%ig. HCl betrug für Brucin 1:160000, für Strychnin 1:220000. Die Silicowolframatmethode ist hiernach allen anderen an Genauigkeit überlegen. Für die Analyse von Samen Strychni ergaben sich nach den angestellten Vers. folgende zwei Methoden: **Gewichtsanalyt. Methode.** 5 g des sehr fein gepulverten Samens wurden mit 75 cem Ä. u. 25 cem Chlf. übergossen, mit 10%ig. NH₃ alkal. gemacht u. dann 2—3 Stdn. digeriert. Nach Zusatz von 3—5 cem H₂O schied sich die Ä.-Chlf.-Schicht klar ab, die mit 1%ig. HCl im Scheidetrichter wiederholt ausgeschüttelt wurde, bis kein Alkaloid mehr in Lsg. ging. Nach Auffüllen der Ausschüttelungen mit 1%ig. HCl auf 150 cem wurden zur Feststellung der bei der Fällung anzuwendenden Reaktivmenge 5 cem der Lsg. in einem Reagenzglas mit 0,2 cem $\frac{1}{100}$ -mol. Silicowolframsäure versetzt, da bei Annahme eines Alkaloidgeh. von 2,5% für Samen Strychni 5 cem der Lsg. ungefähr 0,0025 g enthielten. Nach Abfiltrieren des entstehenden Silicowolframats wurde das Filtrat auf einen weiteren Alkaloidgeh. geprüft u. bei Anwesenheit von nicht gefällttem Alkaloid oder überschüssigem Reaktiv weitere Reagenzglasproben angestellt, bis das Filtrat weder auf Alkaloid, noch auf Silicowolframsäure reagierte. Darauf wurde die zur Fällung nötige Reaktivmenge auf die Hauptlsg. (100 cem) umgerechnet u. diese gefällt, nach 2—3 Stdn. filtriert, mit 1% HCl bis zum Verschwinden der Rk. auf Silicowolframsäure ausgewaschen, der Nd. verascht u. schwach geblüht. Das Gewicht des Glührückstandes mit dem Umrechnungsfaktor multipliziert, gab die Alkaloidmenge im Samen.

Volumetrische Methode. Nach Extraktion von 5 g Pulver mit 100 cem Ä.-Chlf., quantitativem Ausschütteln mit 1%ig. HCl u. Auffüllen auf 100 cem wurden 5 cem dieser Lsg. mit 0,4 cem der $\frac{1}{100}$ -mol. Reaktivlsg. versetzt, nach 1 Stde. filtriert u. das Filtrat auf Alkaloid u. Reaktiv geprüft. Enthielt das Filtrat Alkaloid, wurden 10 Reagenzgläser mit 5 cem Lsg. beschickt u. diese mit in Intervallen von 0,01 cem ansteigenden Mengen $\frac{1}{100}$ -mol. Reaktivlsg. geprüft. Bei Vorhandensein von Silicowolframsäure wurden 10 Proben mit in Zwischenräumen von 0,01 cem abfallenden Mengen Reaktiv geprüft. Dasjenige Filtrat, das weder mit der Alkaloidlg., noch mit dem Reaktiv eine Trübung gab, hatte die zur Fällung des Alkaloids eben hinreichende Menge an Silicowolframsäure erhalten. Diese Menge in cem mit 0,01274 u. 20 multipliziert, ergab die in 4 g Samen enthaltene Menge Alkaloid, da 1 cem $\frac{1}{100}$ -mol. Reaktivlsg. 12,74 mg einer Mischung aus gleichen Teilen Strychnin u. Brucin entsprach. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 177—92. März. Moskau, Analyt. Abt. des Staatl. Chem.-Pharmazeut. Forschungsinst.)

POETSCH.

Et. Barral et Ph. Barral, Précis d'analyse biologique clinique. Urine. 2e édit. entièrement refondue. Paris: J.-B. Baillière et fils 1928. (VIII, 528 S.) 16°.
[russ.] S. Zinberg, Anleitung zur chemischen Analyse im Metallhüttenwesen. Leningrad: Wissenschaftl. chem.-techn. Verlag 1929. (187 S.) Rbl. 3.85.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

J. Arnould, *Füllkörper und Ausbeuteverluste durch ihre Anordnung*. Über den Einfluß der verschiedenen Füllkörper auf die Ausbeuteverluste in Absorptionstürmen. (Chim. et Ind. 21. 478—82. März.) JUNG.

Ladenburg, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der elektrischen Reinigung der Abgase*. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 191—93. 24/3. — C. 1929. I. 1247.) BRAUNS.

J. G. Davidson, *Äthylenderivate und ihre Verwendung in der Industrie*. Zusammenfassende Abhandlung über die Verwendung von Äthylenderivv. in der Industrie. (Catalyst 14. Nr. 4. 2—3. April.) JUNG.

S. L. Libinson und A. B. Pakschwer, *Die Destillation im Gasstrom*. Vf. stellt die Nachteile der Wasserdampfdest. u. die Vorteile der Dest. im Gasstrom dar u. gibt eine Beschreibung des Destillationsvorganges mit mathemat. Berechnungen für folgende Fälle: 1. Dest. eines Stoffes; 2. eines Gemisches zweier ineinander unl. Stoffe; 3. eines Gemisches zweier Stoffe, teilweise ineinander l., u. 4. eines Gemisches zweier vollständig ineinander l. Stoffe. Vf. führt in der Praxis bereits angewandte Beispiele an. (Chem. Apparatur 15. 277—78. 16. 25—26. 47—48. 71—72. 10/4.) JUNG.

H. W. R., *Etwas über die Erwärmung von Flüssigkeiten durch Dampf*. Vf. behandelt die für die Projektierung u. Konstruktion von Heizvorr. zum Erwärmen von Fl. durch Dampf in Frage kommenden Rechnungsverf. (Brennstoff- u. Wärmewirtschaft 11. 117—118. April.) SPLITTGERBER.

Tailleferre, *Die Förderung von Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt die Apparate zum Fördern von Fl. mittels Luft oder Gasen u. die Membranpumpen. (Science et Ind. 13. 111—25. Febr.) JUNG.

R. S. Portham und Tangential Dryers, Ltd., London, *Gasreinigung*. Bei dem Verf. des E. P. 271545 wird die dritte Stufe (Erzeugung einer Rotationsbewegung des Gases) weggelassen u. die Abscheidung der fl. oder festen Anteile durch ein Filter herbeigeführt. (E. P. 306 697 vom 15/2. 1928, ausg. 21/3. 1929. Zus. zu E. P. 271 545; C. 1927. II. 1186.) KAUSCH.

L'Air Liquide Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, übert. von: Soc. Chimique de la Grande-Paroisse, Azote et Produits Chimiques, Seine, Frankreich, *Gasreinigung*. Bei der Reinigung von Gasen für exotherm. katalyt. Synthesen werden die Verunreinigungen der Gase durch Rkk. oder Katalyse in kondensierbare oder neutrale Prodd. übergeführt, u. zwar in einem Behälter, der umgeben ist, mit dem Katalysator für die Hauptrk. (E. P. 307 039 vom 6/6. 1928, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 2/3. 1928.) KAUSCH.

George F. Hurt Engineering Corp., New York, übert. von: **George F. Hurt**, Atlanta, Georgia, *Behandeln von Gas mit Flüssigkeit* (Reinigung, Absorption, Trennung). Man führt das Gas von unten her durch eine Flüssigkeitsschicht von solcher Dicke, daß ein Springbrunnen von ziemlicher Tropfengröße entsteht. (A. P. 1 708 179 vom 3/7. 1923, ausg. 9/4. 1929.) KAUSCH.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen und Kühlen von Gasen* u. zur Absorption von Bestandteilen derselben mittels düsenartig verengter u. an der engsten Stelle abgelenkter Kanäle, 1. dad. gek., daß die Düsenwandungen durch unmittelbare Zufuhr von Washfl. in allen Teilen ständig benetzt gehalten werden. — 2. Vorr., dad. gek., daß die Wände der Kanäle ganz oder teilweise an einer drehbaren Achse befestigt sind. (D. R. P. 474 935 Kl. 12e vom 9/8. 1925, ausg. 16/4. 1929.) KAUSCH.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Verfahren zur elektrischen Abscheidung von Schwabekörpern aus sauerstoffhaltigen Gasen*, 1. dad. gek., daß die Ausströmer-elektroden in einer die Bldg. von O₃ ausschließenden Gashülle gehalten werden. — 2 weitere Ansprüche kennzeichnen eine Ausführungsform des Verf. u. einer Einrichtung. (D. R. P. 475 109 Kl. 12e vom 18/9. 1926, ausg. 17/4. 1929.) KAUSCH.

L'Air Liquide Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, übert. von: **Soc. Chimique de la Grande-Paroisse, Azote et Produits Chimiques**, Seine, Frankreich), *Wiederbelebung von Reinigungsflüssigkeiten*. Ammoniakal. Lsg., die zur Entfernung von CO₂ aus W. oder Gas gedient hat, wird durch mittelbare Berührung mit regenerierter Lsg. auf etwa 65° erhitzt. (E. P. 306 947 vom 14/2. 1929, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 29/2. 1928.) KAUSCH.

Verein für Chemische Industrie Aktiengesellschaft, Deutschland, *Wiedergewinnung von Kohlenwasserstoffen, Äthern, Ketonen, Äthylenchloridderivaten usw., die von aktiver Kohle oder Kieselsäure gelöst absorbiert wurden*. Man treibt die flüchtigen, absorbierten Stoffe durch CO₂ aus. (F. P. 651 716 vom 24/3. 1928, ausg. 27/2. 1929.) KAUSCH.

L'Air Liquide, Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Trennung von Gasgemischen unter Verflüssigung*. Ausführungsform des Verf. des Hauptpatents. (F. P. 33 712 vom 25/3. 1927, ausg. 22/2. 1929. Zus. zu F. P. 638 382; C. 1928. II. 477.) KAUSCH.

Arthur Seligmann, Düsseldorf, *Verfahren der Gasverflüssigung und Gastrennung unter Zuhilfenahme äußerer Arbeitsleistung* nach D. R. P. 460 927, bei welchem zwei oder mehrere (der Gasart oder dem Drucke nach verschiedene) Gasströme von der w. nach der k. Seite des Gegenstromwärmeaustauschers strömen, 1. dad. gek., daß die gesamte Gasmenge eines oder mehrerer oder aller dieser Ströme zunächst im Gegenstrom vorgekühlt, hierauf in je einer Maschine unter Abgabe von äußerer Arbeit bis zu einem mittleren Druck entspannt, darauf im Gegenstrom weiter gekühlt, dann durch einfache Drosselung auf den Druck der Verflüssigungs- bzw. Trennvorr. entspannt u. darauf dieser zugeführt wird. — 3 weitere Ansprüche betreffen eine Ausführungsform des Verf. u. Gegenstromwärmeaustauscher. (D. R. P. 475 172 Kl. 17g vom 2/4. 1926, ausg. 19/4. 1929. Zus. zu D. R. P. 460 927; C. 1928. II. 477.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Albert Jüngst**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Trockenvorrichtung für breiige Stoffe*, dad. gek., daß das von den Maschen eines Gutträgers aufgenommene Gut unter Anpressung über beheizte Trockenwalzen geführt wird. (D. R. P. 475 158 Kl. 82a vom 6/5. 1927, ausg. 23/4. 1929.) KAUSCH.

C. R. Burch, Manchester, **F. E. Bancroft**, Fallowfield, und **Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd.**, Westminster, England, *Verfahren zur Vakuumdestillation von Kohlenwasserstoffölen u. dgl. Organ. Fl.* werden in einer hochevakuierten Kammer dest. u. an einer gekühlten Oberfläche kondensiert. Bei Fl., die ohne Spritzen u. Blasenbildg. dest., z. B. *Öle, Paraffin, Vaseline*, ist die Vorr. so gebaut, daß alle Dampfteile direkt auf die kondensierende Fläche auftreffen, bei spritzenden Fl., wie *Aceton, W., Bzl., Bzn.* sind Prallbleche dazwischen angeordnet. (E. P. 303 078 vom 21/9. 1927, ausg. 24/1. 1929.) DERBIN.

Gesellschaft für Kältechemie G. m. b. H., München, *Wärmeträger mit tief liegendem Gefrierpunkt für Heizungen*, dad. gek., daß die Füllung aus einer wss. Lsg. von CaCl₂ u. AlCl₃ besteht. — Bei Verwendung dieses Wärmeträgers soll ein Einfrieren von Flüssigkeitsheizungen (Warmwasserheizungen) bei deren Nichtgebrauch nicht eintreten. (D. R. P. 475 080 Kl. 36c vom 18/11. 1927, ausg. 17/4. 1929.) KAUSCH.

Nitrogen Engineering Corp., New York, übert. von: **Ralph S. Richardson**, Teaneck, V. St. A., *Katalytische Gassynthesen*. Die zu synthetisierenden Gasmischungen werden erst über einen kleineren Anteil des Katalysators geleitet, dann mit frischer Gasmischung von niedriger Temp. vermischt u. schließlich über die Hauptmenge des Katalysators geleitet. (A. P. 1 704 214 vom 24/4. 1925, ausg. 5/3. 1929.) KÜHLING.

Selden Co., übert. von: **A. O. Jaeger**, Pittsburg, V. St. A., *Katalytischer Apparat*. Der Apparat enthält einen Konverter, der wärmeaustauschende Elemente besitzt, die in dem Katalysator eingebettet sind u. hauptsächlich durch die Reaktionsgase erhitzt werden. Ferner sind Kühlelemente vorhanden, die mit Mitteln ausgestattet sind, um fl. oder feste Stoffe zu vergasen, sowie um eine gleichmäßige Kühlung zu bewirken. (E. P. 305 636 vom 11/10. 1927, Auszug veröff. 4/4. 1929. Prior. 27/10. 1926.) SCHÜTZ.

Thomas Bayley, A Pocket book for chemists, chemical manufacturers, metallurgists, dyers, distillers etc. Ed. by R. Ensoll. 9th ed. London: Spon 1929. (460 S.) 8°. 8 s. 6 d. net.

III. Elektrotechnik.

S. J. Levy und **G. W. Gray**, London, *Elektrolyse*. Konz. Lsgg. von FeCl_3 werden bei 90—100° in einer Zelle elektrolysiert, welche eine konz. Lsg. von NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 oder des Chlorides eines anderen Metalls enthält, welches nur ein Chlorid bildet. Als Anoden dienen Kohle- o. dgl. -Stäbe oder -Platten. Die Lsg. von FeCl_3 fließt durch die Zelle, die aus der Zelle kommende Lsg. soll etwa 20% FeCl_3 enthalten. Elektrolysiert wird mit 10—25 Amp. je Quadratfuß u. 2,3—3 V. Auf der Kathode scheidet sich Fe ab, an der Anode entsteht Cl_2 . (E. P. 304 053 vom 10/2. 1928, ausg. 7/2. 1929.) KÜHLING.

S. J. Levy und **G. W. Gray**, London, *Elektrolyse*. Zur Elektrolyse gelangen Lsgg., welche neben Pb FeCl_2 in hoher Konz. enthalten. Elektrolysiert wird mit Eisenanoden u. einer EK., welche zur Zerlegung des FeCl_2 nicht ausreicht, zweckmäßig 0,5—1 V. Als Kathode dient eine Metallplatte. Bei gewöhnlicher Temp. scheidet sich das Pb schwammförmig, aus h. Lsgg. in Blechform ab. Die Abscheidung kann auch mittels eines Eisenkupferpaares erfolgen. (E. P. 304 054 vom 10/2. 1928, ausg. 7/2. 1929.) KÜHLING.

E. Citovich, Ruta, Italien, *Elektrolytische Verfahren*. Die Verff. werden, zweckmäßig in Hochdruckgefäßen, bei zwischen 100° u. der krit. Temp. liegenden Temp. durchgeführt. Als Elektrolyte dienen verd. Lsgg. verschiedenster Art. Unter diesen Bedingungen sind die Vorgänge reversibel u. die Prodd. können sich unter Gewinnung von elektr. Kraft wieder vereinigen. Z. B. werden alkal. Lsgg. bei 300° elektrolysiert, die entstehenden Gase in mit Dampf gefüllte Hochdruckbehälter geleitet u. gegebenenfalls durch Erhitzen dieser Behälter zum Elektrolysiergefäß zurückgeleitet, wo sie sich unter Stromerzeugung zu W. vereinigen. (E. P. 303 027 vom 24/12. 1928, Auszug veröff. 20/2. 1929. Prior. 24/12. 1927.) KÜHLING.

C. E. Cornelius, Stockholm, *Elektrische Öfen zur Erzeugung von Glas, Wasser-glas, Zement oder Phosphaten*. Die Elektroden bestehen aus einem Metall, z. B. Fe, u. sind am Boden des Ofens angeordnet; ihre M. beträgt mehr als $\frac{1}{3}$ der M. der Beschickung, welche sie allseits umgibt. (E. P. 303 798 vom 8/1. 1929, Auszug veröff. 6/3. 1929. Prior. 9/1. 1928.) KÜHLING.

Western Electric Co. Inc., New York, übert. von: **Earl G. Sturdevant**, Oak Park, V. St. A., *Elektrische Isolierstoffe*. Vulkanisierbare Stoffe werden innig mit einer organ. Chlorverb., besonders einem Chlornaphthalin, u. einem anorgan. Stoff vorzugsweise gepulverter SiO_2 , gemischt. (Can. P. 270 784 vom 19/10. 1925, ausg. 17/5. 1927.) KÜHLING.

Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Akt.-Ges., Troisdorf, und **Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. W. Lahmeyer & Co.**, Frankfurt a. M., *Elektrische Isolatoren*. Entwässerte Formaldehydkondensationsprodd. werden in noch fl. Zustände h. in Formen gegossen u. durch weiteres Erhitzen gehärtet. (E. P. 303 883 vom 13/12. 1928, Auszug veröff. 6/3. 1929. Prior. 12/1. 1928.) KÜHLING.

Soc. an. des Etablissements Técalémit, Paris, *Sammler*. Innerhalb des Austrittsrohres für die entstandenen Gase ist ein Katalysator, z. B. Platinschwamm, angeordnet, welcher die Vereinigung der Gase (H_2 u. O_2) zu W. bewirkt, das verdichtet wird u. zurückfließt. (E. P. 303 799 vom 8/1. 1929, Auszug veröff. 6/3. 1929. Prior. 9/1. 1928.) KÜHLING.

A. Pouchain, Turin, *Sammlerelektrode*. Ein besser als Zn leitender, z. B. aus Cu oder Messing bestehender, versilberter Träger wird an den Stellen, an denen Zn niedergeschlagen werden soll, elektrolyt. oder mechan. mit Zn bedeckt, die übrigen Teile des Trägers werden mit Gummi, Celluloselack o. dgl. isoliert. (E. P. 303 823 vom 10/5. 1928, ausg. 6/3. 1929. Prior. 10/1. 1928.) KÜHLING.

Soc. des Etablissements Industriels de E. C. de A. Grammont, Paris, *Glühkathoden*. Ein metall., vorzugsweise aus einem gasabsorbierenden Metall, wie Pt oder Pd, bestehender oder mit einem solchen Metall bedeckter Träger wird porig gemacht, z. B. durch Erhitzen in einer Atmosphäre von H_2 , dann mit einem Elektronen aussendenden Stoff, wie Ba, Th, Cs oder Verb. dieser Metalle überzogen u. die Porigkeit wieder beseitigt, z. B. durch Erhitzen im Vakuum oder der Atmosphäre eines Gases, welches sich mit dem okkludierten Gase verbindet. (E. P. 303 369 vom 29/12. 1928, Auszug veröff. 27/2. 1929. Prior. 31/12. 1927.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: **L. F. Perrott**, Rever, und **J. J. Fitzpatrick**, Marbehead, V. St. A., *Glühkathoden*. Ein hitze-

beständiges Metall, wie Ni, Fe, Mo, W oder Pt, wird mit der Verb. eines Erdalkalimetalles, wie BaCO₃, bekleidet u. auf Temp. von mehr als 1500° so lange erhitzt, bis seine Oberfläche ein metall. Aussehen angenommen hat. (E. P. 303 381 vom 31/12. 1928, Auszug veröff. 27/2. 1929. Prior. 31/12. 1927.) KÜHLING.

Siemens-Reiniger Veifa Ges. für Medizinische Technik, Berlin, *Verschließen von Glasgefäßen*, besonders Vakuumröhren. Zum Verschließen der Röhren dienen Platten o. dgl. aus Nickelchromlegierungen, welche 60—90 Ni enthalten. (E. P. 303 348 vom 11/10. 1928, Auszug veröff. 27/2. 1929. Prior. 31/12. 1927.) KÜHLING.

Canadian Westinghouse Co. Ltd., Hamilton, Kanada, übert. von: **Harvey Clayton Rentschler** und **John Wesley Marden**, East Orange, V. St. A., *Elektronen aussendender Stoff*, bestehend aus dichtem, chem. reinem Th. (Can. P. 268 260 vom 29/12. 1924, ausg. 8/2. 1927.) KÜHLING.

Canadian Westinghouse Co. Ltd., Hamilton, Kanada, übert. von: **Harvey C. Rentschler**, **John W. Marden** und **Clayton T. Ulrey**, East Orange, V. St. A., *Elektronen aussendende Stoffe*. Reines Th wird mit einem hochschm. Metall, wie W, legiert. (Can. P. 268 413 vom 15/5. 1922, ausg. 15/2. 1927.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

W. Steffens, *Neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Wasserchemie*. Übersicht über neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Analyse, Reinigung u. Aufbereitung von *Trink-, Gebrauchs- u. Abwässern*. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 145—58. Febr.) RÖLL.

Oswald Gerth, *Neue Wege zur Enthärtung und Entsalzung von Wasser*. (Wasser u. Gas 19. 870—73. 1/5. — C. 1929. I. 1489.) SPLITTGERBER.

A. Thieme, *Katodyn, eine neue Methode der Wasserentkeimung*. Wird metall. Ag zur Erzielung einer möglichst großen Oberfläche auf beliebige Träger aufgeblasen, so werden durch die Giftwrkg. des Mittels die in einem verunreinigten W. vorhandenen Bakterien durch oligodynam. Wrkg. abgetötet. (Chem.-Ztg. 53. 285—87. 10/4. Charlottenburg.) SPLITTGERBER.

A. Schrafl, *Beitrag zur Frage der Entkeimung von Trinkwasser durch Chlorgas auf Grund von Beobachtungen an der Wasserversorgung der Stadt Bern*. Die Zugabe von durchschnittlich nur 0,1 mg/l Cl₂ entkeimt das aus 3 bakteriolog. nicht einwandfreien Quellen stammende Berner Trinkwasser ausreichend infolge des außerordentlich niedrigen Chlorbindungsvermögens des W. — Zum Nachweis des geringen Cl₂-Überschusses eignet sich die von HAHN, SCHÜTZ u. PAVLIDÉS (C. 1928. I. 3104) empfohlene Prüfung mittels α -Naphthoflavon besser als die Benzidinmethode. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 109. 532—52. 8/4. Bern, Hygien.-bakteriolog. Inst. d. Univ.) SPL.

L. Horowitz-Wlassowa, *Bemerkungen zu der Arbeit von M. Hahn, F. Schütz und Spiro Pavlidés: „Über den Chlorungseffekt im Trinkwasser.“* Einwendungen gegen die von HAHN, SCHÜTZ u. PAVLIDÉS (C. 1928. I. 3104) auf die Oxydierbarkeit des W. begründete „Orientierungsskala“. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 109. 482. 8/4. Eka-terinoslaw [Ukraine], Med. Inst.) SPLITTGERBER.

M. Hahn, F. Schütz und Sp. Pavlidés, *Erwiderung auf die vorstehenden Bemerkungen von Horowitz-Wlassowa*. Antwort auf die Einwände von HOROWITZ-WLASSOWA (vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 109. 483—84. 8/4. Berlin, Hyg. Inst. d. Univ.) SPLITTGERBER.

H. H. Gerstein, *Chlorphenolgeschmack und anormale Chlorabsorption in der Wasserversorgung von Chicago*. Die Vermischung von verunreinigtem Industrieabwasser mit dem bakteriolog. stark verunreinigten W. des Calumet- u. des Indiana Harbor-Flusses verursachte einen unangenehmen Chlorphenolgeschmack; durch Überchlorung konnten sowohl der Geschmack wie auch die Bakterien beseitigt werden, so daß der befürchtete Ausbruch einer Typhusepidemie verhütet wurde. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 346—57. März. Chicago, Ill., Städt. Ingenieurbüro, Abtlg. Wasserkontrolle.) SPLITTGERBER.

M. Diénert, *Die Technik der Wassersterilisation durch Chlor und seine Verbindungen*. Schilderung der hygien. Vorteile, die für die Wasserversorgung der Stadt Paris durch die Einführung der Wasserchlorung erreicht worden sind, mit Darlegungen der techn. Apparatur u. der Methoden der chem. Überwachung. (Ann. Hyg. Publ. N. Ser. 7. 65—86. Febr. Paris, Städt. Trinkwasserüberwachungsamt.) SPLITTGERBER.

F. R. Mc Crumb und **W. R. Kenny**, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen von gelöstem Sauerstoff*. Löst man den bei der O₂-Best. durch Mn-Salz u. KOH hervorgerufenen Nd. in Säuren wieder auf u. gibt eine salzsaure Lsg. o-Tolidin hinzu, so ermöglicht die entstehende Färbung eine color. Ermittlung des O₂-Geh. bis herab zu Mengen von 0,05 cem/l. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 400—407. März. Baltimore, M. D., La Motte Chem. Prod. Comp.) SPLITTGERBER.

John R. Baylis, *Die Bedeutung der Methoden zur Bestimmung der Trübungen in Filteranlagen. Verschiedene Kunstgriffe und Apparate und ihre Anwendung*. Textliche u. bildliche Beschreibung einfacher Laboratoriums- u. Betriebsapparaturen. (Municipal News Water Works 76. 156—58. April. Chicago, Ill., Städt. Ingenieurbüro.) SPLITTGERBER.

V. Anorganische Industrie.

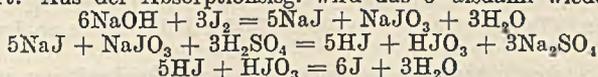
—, *Heliumanlagen*. Beschreibung der Heliumanlagen in den Vereinigten Staaten mit Abbildungen der Laboratorien u. Apparaturen. (Umschau 33. 329—30. 27/4.) JU.

Edmund Kurek, Chippewa Falls, Wisconsin, *Abscheidung von Gasen aus Gasgemischen*, z. B. O₃, aus solches enthaltender Luft. Luft wird in einem engen Raume zentrifugiert, zwecks Bldg. von O₃ mit elektr. Entladungen behandelt u. das gebildete O₃ aus der Zentrifugierzone abgeführt. (A. P. 1 708 067 vom 2/8. 1924, ausg. 9/4. 1929.) KAUSCH.

Charles Stanley Robinson, Stevenston, Schottland, *Herstellung von Schwefeloxyd durch Verbrennung von Schwefel unter Druck*. (D. R. P. 474 925 Kl. 46d vom 23/5. 1925, ausg. 15/4. 1929. E. Prior. 23/5. 1924. — C. 1926. I. 632.) KAUSCH.

S. J. Levy und **G. W. Gray**, London, *Schwefel und Eisenoxyd*. Man behandelt Sulfide, die Fe enthalten (Pyrite, Pyrrhotite, Chalkopyrite), mit Cl₂ u. oxydiert das erhaltene FeCl₂. (E. P. 306 691 vom 10/2. 1928, ausg. 21/3. 1929.) KAUSCH.

John W. Turrentine, Washington, Columbia, *Konzentration von Jod*. J wird aus verd. Lsgg. durch Erhitzen, durch Wasserdampf o. dgl. ausgetrieben u. das erhaltene J-Gas- oder Dampfgemisch wird im Gegenstrom zu einer Absorptionsfl. (NaOH) geführt. Aus der Absorptionslsg. wird das J alsdann wieder freigemacht:



(A. P. 1 708 287 vom 18/2. 1925, ausg. 9/4. 1929.)

KAUSCH.

W. R. Ormandy, London, *Salpetersäure*. (E. P. 306 705 vom 21/2. 1928, ausg. 21/3. 1929. — C. 1928. II. 2744 [E. P. 296121].) KAUSCH.

Wladimir Kyber, Berlin-Charlottenburg, *Gewinnung von Phosphorsäure und hochwertigen Generatorgasen durch Behandeln von Phosphoriten mit Silicaten und Kohle* in einem Hochofen u. Erhitzen der erhaltenen Dämpfe in einem Cowperofen in Ggw. von CO₂ oder solche enthaltenden Dämpfen, dad. gek., daß die entweichenden Hochofengase unter Zuführung von CO₂ enthaltenden Gasen in einem hinter dem Hochofen befindlichen Rekuperator oder Cowperofen auf 1000—1300° erhitzt werden. (D. R. P. 475 128 Kl. 12i vom 26/2. 1925, ausg. 17/4. 1929. Zus. zu D. R. P. 449 585; C. 1927. II. 2224.) KAUSCH.

Hermann Mehner, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur Zerlegung reduzierbarer Verbindungen in einem Flammofen*. (D. R. P. 464 252 Kl. 12g vom 7/10. 1921, ausg. 16/4. 1929. — C. 1927. I. 507.) KAUSCH.

Alphonse M. Duperré, Crockett, Californ., *Regenerieren von Kieselgur*. Als Filtermasse für mit organ. Stoffen verunreinigte Fil. benutzte Kieselgur wird in noch feuchtem Zustande mit getrockneter, fein zerteilter Kieselgur gemischt, die Feuchtigkeit ausgetrieben u. dann die organ. Stoffe durch Verbrennen entfernt. (A. P. 1 708 362 vom 25/10. 1926, ausg. 9/4. 1929.) KAUSCH.

Erich Eckold, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Fluorkalium*, dad. gek., daß man beim Schmelzen F-haltiger Stoffe mit SiO₂ u. K₂CO₃ entstehendes K-Wasserglas durch HF, H₂SiF₆ oder K₂SiF₆ in KF u. SiO₂ umsetzt, worauf man die erhaltene KF-Lsg. gegebenenfalls durch Na₂CO₃ in K₂CO₃ u. swl. NaF überführt. (D. R. P. 475 029 Kl. 12i vom 7/8. 1926, ausg. 16/4. 1929.) KAUSCH.

Kali-Chemie Akt.-Ges., übert. von: **Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges.**, Berlin, *Granulieren von Natriumsulfid u. dgl.* Man läßt ge-

schmolzenes Na_2S o. dgl. in Tropfen auf Oberflächen fallen, deren Temp. unterhalb des Kp. der geschmolzenen M. liegt, u. die mit stark viscosen Mitteln, z. B. Fetten oder Ölen, überzogen sind, um ein Ausbreiten der M. auf den Oberflächen zu verhüten. Durch Anwendung hoher Temp. können genügend dünne Blättchen der betreffenden M. erzielt werden. (E. P. 305 645 vom 31/10. 1928, Auszug veröff. 4/4. 1929.) SCHÜTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Metallverbindungen*. Die zu gewinnenden Verb. werden aus ihren Lsgg. oder Lsgg. anderer Verb. oder Lsgg., welche mehrere Verb. enthalten, mittels gasförmigen oder fl. NH_3 unter Druck aus geschieden. Z. B. wird NaOH aus einer wss. Lsg., welche NaOH u. NaNO_3 enthält, mittels fl. NH_3 oder aus einer Lsg. von NaCl in fl. NH_3 mittels W. abgeschieden. Aus einer wss. Lsg. von CaCl_2 fällt durch fl. NH_3 $\text{CaCl}_2 \cdot x \text{NH}_3$. (E. P. 303 366 vom 29/12. 1928, Auszug veröff. 27/2. 1929. Prior. 31/12. 1927.) KÜHLING.

Vulcan Detinning Co., Swaren, N. J., übert. von: Horace Russell McIlhenney, Rahway, N. J., *Natriumstannat*. Aus Sn-haltigen Stoffen erhaltene Natriumstannatlsgg. werden durch Erhitzen so hoch konz., daß aus den h. Lsgg. Natriumstannat auskristallisiert, worauf die Kristalle von den die Verunreinigungen enthaltenden Lsgg. getrennt werden. (A. P. 1 708 392 vom 22/4. 1922, ausg. 9/4. 1929.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Metallnitrate*. Man läßt auf Metallnitrate in wss. Lsg. oder in Ggw. von W. O_2 oder solchen enthaltende Gase unter Druck bei einer Temp. über 150° einwirken. Man kann einen Katalysator (Alkalihydroxyd) zusetzen, ferner ein Gemisch von Nitrat u. Nitrit. (E. P. 306 998 vom 1/12. 1927, ausg. 28/3. 1929.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

H. Melzer, *Neues in der Antimon-Trübungsmittelefrage*. Vf. tritt für die Verwendung von Sb_2O_5 als Weißtrübungsmittel ein. (Keram. Rdsch. 87. 268—70. 18/4.) SALMANG.

J. H. Polgrean, „Selenrot“ als keramische Farbe. Selenrot ist vielleicht als Überglasurefarbe brauchbar, wenn mehr Erfahrung vorliegt. Vf. hat durch Verss. ermittelt, daß bei gleichmäßig zusammengesetztem u. vorsichtig geglühtem Material bei den Temp. des Emailbrandes ein schönes Rot erzielt werden könnte. Ggw. von viel Flußmitteln ist nötig. (Trans. ceramic. Soc. 28. 87—90. Febr. Stoke-on-Trent, CLAY and POTTERY Lab.) SALMANG.

—, *Die Temperaturmessung im Glasschmelzofen*. Beschreibung u. Abbildungen eines Ardometers, das hinter einem gelochten Schutzschirm an das Schauloch des Ofens herangebracht werden kann. (Sprechsaal 62. 273—74. 18/4.) SALMANG.

E. A. Coad-Pryor, *Kühlung des Glases im praktischen Betriebe*. (Vgl. C. 1927. I. 3217.) Die Temp. des Glases fällt von der Maschine bis zum Kühllofen von $3-3\frac{1}{2}^\circ$ je Minute. Seine spezif. Wärme beträgt 0,25 für alle gewöhnlichen Glassorten. An u. für sich muß die Eigenwärme der Flaschen hinreichen, den Wärmebedarf des Kühllofens zu decken. Es werden Vorr. zur Verhinderung des Eintritts von Zugluft beschrieben. Wichtig ist eine genügend hohe Temp. des Förderbandes, das die Flaschen aufnimmt. Die Verbrennungskanäle sind aus SiC hergestellt, um so die rückkehrenden Teile des Förderbandes gut vorwärmen zu können. Ein Pyrometer am Eingang des Ofens genügt. (Glastechn. Ber. 6. 692—700. März. London.) SALMANG.

F. W. Hodkin, H. W. Howes und W. E. S. Turner, *Der Einfluß von Scherben auf die Schmelzgeschwindigkeiten und andere Eigenschaften des Natron-Kalk-Kieselsäureglases*. Gemenge u. Scherben wurden in Häfen aus Ton u. Sillimanit erschmolzen. Es war gleichgültig, ob die Scherben aus n. abgekühltem oder in W. abgeschrecktem Glas bestanden. Die Verarbeitungseigg. der Gläser wurden durch Scherbenzusatz günstiger, besonders ist bei niederen Temp. höhere Viscosität feststellbar. Der SiO_2 -Gehalt wiedergeschmolzener Gläser nimmt ab, was aber nicht auf Verflüchtigung, sondern auf Erhöhung von Al_2O_3 durch Hafenauflösung zurückzuführen ist. Kalk u. Alkali bleiben gleich. (Glastechn. Ber. 6. 681—92. März.) SALMANG.

C. A. Becker und Ch. Kraft, *Über Zusammensetzung und hydrolytische Haltbarkeit von Wirtschaftsprefßglas*. Die Einordnung der techn. Gläser in die 5 MYLIUSschen Klassen bereitet Schwierigkeiten, weil diese nur für Apparategläser gedacht waren. Vff. untersuchten 11 Preßgläser von der Zus. 74,5—76,0% SiO_2 , 4,5—8,5% CaO u. 15,0—20,0% Alkalien nach der Standardgrießmethode u. der neuen Schnellmethode. Die Gläser hatten zum Teil etwas MgO u. BaO . Nach der ersten erwähnten

Methode betrug die Grießlöslichkeit etwa 30—80 mg. Nach der Schnellmethode entspricht dieser Wert einem Verbrauch von 1,8—7,2 ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl. (Sprechsaal 62. 261—62. 11/4. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatiforsch.) SALMANG.

Paul Gustaf Krause, *Die Tone in Ostpreußen und ihre Beschaffenheit*. Allgemein gehaltene Darst. über die meist der Ziegelfabrikation dienenden Tone, die dem Jungtertiär u. Quartär entstammen. Sie werden den Lagerstätten u. Leitfossilien entsprechend geordnet. (Tonind.-Ztg. 53. 529—32. 545—47. 4/4.) SALMANG.

E. Zschimmer, *Die Tonstudien des Ostram-Laboratoriums*. II. Mitt. I. vgl. C. 1929. I. 2458. (Sprechsaal 62. 257—60. 11/4.) SALMANG.

Otto Bartsch, *Festigkeitseigenschaften des Systems Ton-Wasser*. Die vom Vf. zur Messung des *Deformations*(=Fließ)widerstandes [D.W.] benutzte Anordnung bestand aus einem 7 mm weiten Glasrohr, in das die zu untersuchende Mischung zunächst eingesaugt wurde. Dann wurde mit geringem Überdruck die eingesogene Tonsubstanz wieder herausgedrückt u. durch Wägung festgestellt, wie lang die Tonstrang wurde, bis er unter der Last seines eigenen Gewichtes riß. Die Länge der einzelnen abfallenden Stücke ist direkt proportional dem D.W. Dieser wurde mit der Zeit, welche der Tonbrei in dem Rohr verbrachte, größer; wurde zur Herst. des Breies reines W. benutzt, so war die Zunahme gering, bei Ggw. von Elektrolyten dagegen recht erheblich; geringe Mengen von K_2SO_4 üben allerdings eine verflüssigende Wrkg. aus. Wasserglas in größerer Konz. hebt die Ansteifung prakt. überhaupt auf. Diese Zunahme des D.W. mit der Zeit ist darauf zurückzuführen, daß die durch die mechan. Einw. zerstörte Struktur der Ton-W.-Komplexe sich wieder herstellt. — *Verflüssigende Elektrolyte* (Soda, Wasserglas) wirken bei geringen Zugaben verflüssigend bis zu einem Optimum, dann wirken weitere Zugaben versteifend. Bei Wasserglas wirken schon geringere Mengen verflüssigend als bei Soda, auch ist die optimale Zone sehr breit. — *Steigende Tonkonz.* bewirkt eine Zunahme des D.W., jedoch ist der Zusammenhang zwischen W.-Geh. u. D.W. für alle Tone charakterist. Elektrolytzusatz ändert diesen Zusammenhang sehr stark. — Der Einfluß wechselnder Elektrolytzkonz. auf den D.W. erinnert sehr an das Verh. der *Viscosität*, die z. T. nach der Ausfluß-, z. T. nach der Rührmethode untersucht wurde. Es gilt in vielen Fällen — Einzelheiten im Original —, daß der Quotient aus Viscosität u. D.W. nahezu konstant ist; das ist ein sehr scharfer Gegensatz zu reinen Fll., bei denen ein Zusammenhang zwischen Viscosität u. Kohäsion nicht besteht. — Bei wasserglashaltigen Tonen besteht dieser Parallelismus jedoch nicht; die Viscosität ist hier allein kein eindeutiges Kriterium der Fließeigg. — Schließlich wird das Verhältnis der neuen Methode zu dem „Anlaßwert“ (yield value) von BINGHAM (Scientific Papers 278 of the Bur. of Standards) besprochen. Dieser benutzt die Tatsache, daß man nach der Durchflußmethode bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten keine Proportionalität zwischen Druck u. Ausflußgeschwindigkeit erhält, um mit dem yield value ein Maß für die „Scherungselastizität“ zu erhalten. Nun wird bei konz. Tonsuspensionen der yield value aber sehr stark, wenn nicht entscheidend, durch Adhäsion zwischen Tonsuspension u. dem Material des Meßrohres bestimmt u. verliert damit an Zuverlässigkeit. Hier setzt die neue Methode ein u. leistet das, was der yield value für sehr verd. Suspensionen leistet. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 10. 146—84. März. Großalmerode.) KLEMM.

F. Niebling, *Über Trockenaufbereitung keramischer Rohstoffe*. Anweisungen zur Trockenmischung u. Zerkleinerung. Kollergänge mit kon. Läufern werden zur Erzielung scharfkantiger Körner empfohlen, ebenfalls Walzwerke. (Tonind.-Ztg. 53. 616—17. 22/4. Duisburg.) SALMANG.

W. Schuen, *Die rechnerischen Grundlagen des Steinzeugbrandes*. (Forts. von C. 1929. I. 2458.) Allgemeine Angaben über Verbrennung u. den keram. Brand. (Tonind.-Ztg. 53. 532—34.) SALMANG.

Felix Singer, *Die elektrische Leitfähigkeit keramischer Isoliermassen bei steigender Temperatur*. 15 cm lange Rohre aus den Massen wurden innen u. außen verkupfert, so daß die Ränder der Rohre frei blieben. Der innere Belag der Rohre war mit einem Galvanometer verbunden, der äußere Belag stand unter Spannung. Aus der angelegten Spannung von 100 V u. dem durch das Rohr fließenden Strom wurde der Widerstand berechnet. Es ergab sich, daß die untersuchten Massen bzgl. ihrer Leitfähigkeit zwischen Glas u. Kieselglas u. in der Nähe von Porzellan lagen. (Keram. Rdsch. 37. 236—37. 4/4. Charlottenburg, Deutsche Ton- u. Steinzeugwerke.) SALMANG.

E. Sachs, *Feuerfeste Baustoffe*. Allgemeine Ausführungen. (Asphalt u. Teer 29. 451—53. 23/4.) SALMANG.

Hans Kühl, *Die Tätigkeit des Zementtechnischen Institutes der Technischen Hochschule zu Berlin im Jahre 1928.* (Tonind.-Ztg. 53. 535—38. 4/4.) SALMANG.

H. W. Gonell, *Über den Einfluß des Zuckers auf das Abbinden und Erhärten von Portlandzement.* Sehr geringe Mengen von Zuckerlsg. vermögen bekanntlich den Abbindevorgang zu verhindern. Vf. band Zement mit 1—10⁰/₁₀g. Zuckerlsgg. ab u. ließ die Proben in verschieden beschaffener Luft lagern. Andere Proben wurden außerdem mit Ca-Saccharatlsg. abgebunden. Bei n. verlaufendem Abbinden sind krystallin. u. gelförmige Ausscheidungen in bestimmter Abstimmung auftretend, Ursache des Abbindens. Bei Zuckerzusatz überwiegt die Gelbdg. auf Kosten der Krystallbdg., was die auftretenden Treib- u. Schwinderscheinungen, sowie das Auftreten der Erhärtung nach längerer Zeit erklärt. Na₂CO₃-Zusatz bewirkt vermehrte Krystallbdg., wobei lebhafte CaCO₃-Ausscheidung auftritt. (Zement 18. 372—75. 437—41. 472—74. 21/3. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) SALMANG.

Miles N. Clair, *Wirkung von Zucker auf Beton im Großversuch.* Zucker hat selbst bei nur 1⁰/₁₀ im Anmachewasser schlimmen Einfluß auf Abbinden u. Festigkeit des Mörtels. Ein zuckerhaltiger Mörtel bindet nach Entfernung des Zuckers u. W.-Zusatz wieder gut ab. (Engineering News-Record 102. 473. 21/3.) SALMANG.

Tutomu Maeda, *Der Mechanismus der Abbindung und der Erhärtung des Zements.* (Vgl. C. 1928. I. 740.) Unter den Versuchsbedingungen muß wenigstens ein Teil des Zements eine instabile Verb. in dem die fl. Phase enthaltenden System sein. Dann entsteht eine übersätt. Lsg. in bezug auf die stabile Verb. Wenn sich in der übersätt. Lsg. eine neue feste Phase ausscheidet, so adsorbiert die feste Phase irgendwelche Teile der fl. Phase. Folglich wird die Größe der Teilchen, die die feste Phase bilden, von der adsorbierten Haut beeinträchtigt, u. irgendwelche feste Phasen können kolloide Größe haben. Natürlich können sich große Agglomerationen bilden. Wenn die übersätt. Lsg. eine feste Phase ausscheidet, lösen sich die instabilen Teilchen aufs neue. So erscheinen dauernd Teilchen der neuen Phase, soweit es die Bedingung erlaubt. Wichtig für die Festigkeit des Zements ist: Sich aus der Fl. ausscheidende Teilchen müssen klein, die berührende Grenzfläche groß sein; sich ausscheidende Teilchen müssen vom adsorbierten Häutchen um molekulare Dicke getrennt sein, eine frei existierende Phase darf nicht bestehen; die gegenseitige Anziehung zwischen dem sich ausscheidenden Teilchen u. dem adsorbierten Häutchen muß groß sein; die Festigkeit des sich ausscheidenden Teilchens muß groß sein. Ob das adsorbierte Häutchen nur aus Molekülen des Lösungsm. (besonders aus W.) besteht oder ob verschiedene Ionen teilnehmen, ist noch ungewiß. — In bezug auf Teilchen, die sich aus der Portlandzementmischung ausgeschieden haben, hat Yamane im Laboratorium des Vf. folgendes gefunden: Pulvert u. erwärmt man erhärteten Portlandzement, legt 1 g des Pulvers in eine Mischung von 5 ccm Glycerin u. 30 ccm wasserfreiem Äthylalkohol, so erhält man nach dem Schütteln, Erwärmen u. Filtrieren eine opaleszierende Suspension. Bei der Beobachtung mit dem Spaltultramikroskop nach SIEDENTOPF-ZSIGMONDY findet man sich wenig bewegende punktförmige Teilchen. Vf. bereitete ferner eine filtrierte Lsg. aus der Mischung der wss. Lsg. von MgCl₂ mit MgO u. beobachtete mit dem Ultramikroskop, daß nach langer Zeit Teilchen von kolloidaler Breite u. mikroskop. Länge erschienen. Im erhärteten Zement können also vereinzelt Teilchen in kolloidaler Größe bestehen. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 8. Suppl. 2—3. 5—7. 1928. [Esperanto].) Chim. et Ind. 21. 35—36.) HAAS.

Tutomu Maeda, *Methoden zur Gewinnung von festem Gipszement.* Ersetzt man einen Teil W. in der Zementmischung durch Alkohol, so entsteht ein fester Zement; denn die sich ausscheidenden Teilchen müßten kleiner sein als in reinem W. Beim Portlandzement tritt diese Festigkeit nicht auf, aber beim Gipszement läßt sich diese Festigkeitszunahme beobachten. Auch die Verzögerung des Abbindens tritt ein, besonders unter der Einw. von CH₃OH, obgleich die Festigkeit erhärteten Gipszementes mit CH₃OH größer ist als mit A.

CaSO₄·0,5 H₂O wurde nach der japan. Pharmakopöe angewandt, es enthält in Wirklichkeit 0,56 g-Mol. H₂O auf 1 g-Mol. CaSO₄. Als Härtemesser wurde der nach dem Prinzip von BRINELL konstruierte App. (C. 1928. I. 740) benutzt; der Durchmesser des Kügelchens war 3 mm, das aufgelegte Gewicht 1 kg. Zur Messung der Zugfestigkeit diente der App. von MICHAELIS. Die Volumina wurden bei gewöhnlicher Temp. gemessen. Die Einw. des Alkohols auf die Wiederverwendung erhärteten Gipszementes war negativ. Eine interessante Erscheinung zeigte der Gipszement: CaSO₄·0,5 H₂O nach der japan. Pharmakopöe (enthaltend 0,57—0,58 H₂O auf 1 CaSO₄) wurde einen Monat

lang (jeden Tag 8 Stdn.) im Ölbad auf 120° erhitzt. Trotz Verkleinerung der Wassermenge gab es einen festeren Zement als gewöhnliches, nicht erwärmtes $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Dagegen gab $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, mit dem Bunsenbrenner auf höhere Temp. erwärmt, einen solchen Zement nicht, obgleich es fast die gleiche Menge W. als das auf 120° erwärmte enthielt, u. das ursprüngliche $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ gab im Gegensatz festeren Zement. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 8. Suppl. 2—3. 8—9. 1928. [Esperanto].) HAAS.

E. Rengade, *Feuerfester Zement und hydraulischer Beton*. (Vgl. C. 1928. II. 2499.) Vf. polemisiert dagegen, daß in dem erwähnten Aufsatz der angeblich feuerfeste Zement „Kestner“ als Aluminatzement angesprochen wird. (Chaleur et Ind. 10. 44. Jan.) SALM.

Alfred B. Searle, *Wann ist ein Ziegel am festesten?* Ziegel sind nicht bei gewöhnlicher Temp., sondern bei erhöhten Temp. am festesten. (Brick Clay Record 74. 402—03. 12/3.) SALMANG.

—, *Absorption eines Tonziegels, untersucht für A. F. B. A.* Die Absorption von 9 verschiedenen Ziegeln wurde so bestimmt, daß die Ziegel mit einer Hälfte in W., mit der anderen in feuchter Luft lagen. Die durch Tränkung des Steins bei gewöhnlicher Temp. u. bei Kochung aufgenommenen W.-Mengen werden durch die Gleichung dargestellt: $Y = K \cdot X^3$ oder $Y = K (Y/[Y + Z])^3$, wo Y das durch die Volumeinheit des scheinbaren Volumens des Ziegels durch k . Tränkung aufgenommene W., $Y + Z$ die aufgenommene W.-Menge nach 7-std. Kochen bedeutet. K ist eine für jede Ziegelart wechselnde Stoffkonstante, die vom Brenngrad unabhängig ist. Z erreicht ein Maximum für $X = 2/3$. (Brick Clay Record 74. 403. 12/3.) SALMANG.

Ed. Donath und **H. Leopold**, *Über die nachträgliche Feststellung der Ursachen von Mängeln bei Ziegelmauerwerken*. Es wird über einen Fall berichtet, bei dem durch Cl-haltiges W. Abblättern von Ziegelmauerwerk festgestellt wurde. Es werden Untersuchungsergebnisse von Mauermörteln u. Anweisungen für Mörtelbereitung gegeben. (Chem.-Ztg. 53. 277—79. 6/4. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) SALMANG.

—, *Zur Frage der Vermeidung von Salzausblühungen an Dachziegeln*. Die Ausblühungen stammten zum Teil aus dem SO_2 -Gehalt des Anmachewassers. Auch Zusatz von Ba-Verbb. nutzte nichts. Erst scharfer Brand beseitigte die Ausblühungen. (Tonind.-Ztg. 53. 558—59. 11/4. Chem. Lab. f. Tonindustrie.) SALMANG.

A. Dahlgren, *Gips oder Anhydrit als Abbindeverzögerer*. Vf. tritt an Hand von Betriebsvers. für Gipssteine ein, die arm an Anhydrit sind. (Zement 18. 411. 28/3.) SALMANG.

E. Gaber, *Die Längenänderung des Gußbetons mit und ohne Kalkzusatz durch Schwinden und Witterungseinflüsse*. Die Schwindzahl nimmt in den ersten 1½ Jahren unter Ausschaltung von Wärmewechsel zu. Der Sommer beschleunigt, der Winter verzögert das Schwinden. Die größten Werte sind bei Gußbeton mit Kalk 0,071% bei Gußbeton ohne Kalk 0,074. Der Wärmeausdehnungskoeffizient hängt in den ersten beiden Jahren vom Alter des Betons ab u. nähert sich seinem Grenzwert nach etwa 2 Jahren. Er betrug in diesem Falle bei Kalkzusatz 0,000 0095, ohne Kalk 0,000 0098. Die Beeinflussung durch die Atmosphärlilien ist während der Erhärtung groß. Die w. Jahreszeit verzögert, die k. beschleunigt das reine Schwinden von kalkfreiem Gußbeton. Nach 2 Jahren betragen die durch Schwinden allein verursachten Längenänderungen 0,06%. Bei beiden Betonsorten nehmen die prozentualen Längenänderungen im Laufe von 2 Jahren trotz wechselnder Wärme u. Witterung zu. Die größte prozentuale Längenänderung beträgt beim Gußbeton mit Kalk 0,075%, beim Gußbeton ohne Kalk 0,074%. Während der ganzen Vers.-Dauer betrug der größte Wärmewechsel nur 23° bei den im Freien gelagerten Körpern, u. nur 10,5° bei den im Keller gelagerten Körpern. Nach 2 Jahren konnte keinerlei Einfluß des Kalkzusatzes mehr festgestellt werden. (Beton u. Eisen 28. 132—40. 5/4. Karlsruhe.) SALMANG.

Emil Erhardt, *Zellenbeton, ein neuer Isolierstoff für rationelle Wärmewirtschaft*. Der Zellenbeton wird wegen seiner Leichtigkeit u. seiner hervorragenden Isolierfähigkeit empfohlen. (Ztschr. Eis- u. Kälte-Ind. 22. 38—39. April. Wien.) SALMANG.

—, *Membranzugmesser als Hilfsmittel zur Betriebskontrolle am Ringofen*. (Tonind.-Ztg. 53. 534—35. 4/4.) SALMANG.

Ludwig Springer, *Beitrag zur Prüfung der Gläser auf chemische Widerstandsfähigkeit*. An einer großen Zahl von Flach- u. Hohlgläsern, deren Zus. meist angegeben wurde, wurden Auslaugproben, Verpackungsproben u. Verwitterungsproben unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommen. Die reichhaltigen Ergebnisse, die nicht auf einige Formeln zu bringen sind, siehe Original. Es zeigte sich vielfach, daß

Gläser derselben Zus. abweichendes Verh. hatten, was auf die verschiedene Wärmevergangenheit zurückzuführen sein dürfte. (Sprechsaal 62. 187—90. 206—09. 14/3.)

SALMANG.

A. Steopoe, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Traß*. Für ein u. dieselbe Traßprobe kann man verschiedene D. erhalten, wenn man mit rohem u. getrocknetem Material, mit Leuchtöl oder Benzol oder Mischungen beider arbeitet. Der höchste Wert wurde mit reinem Benzol u. rohem Traß, der niedrigste mit reinem Benzol u. getrocknetem Traß erhalten. Die Differenz beträgt 11,65%, auf den ersten Wert berechnet. Alle gefundenen Werte sind kleiner als die wahre D. Die gefundene D. des rohen Trasses sind um so größer, je reicher das Leuchtöl an arom. KW-stoffen ist. Bei getrocknetem Traß liegt das umgekehrt. In allen Fällen ist die durch Absorption eingetretene Quellung eine Funktion der Trocknung des Trasses u. des Geh. des Leuchtöls an schweren KW-stoffen. Eine Normung der Methoden zur Best. der D. von Traß ist unerlässlich. (Tonind.-Ztg. 53. 618—20. 22/4. Bukarest, Inst. f. industr. Chem.)

SALMANG.

Lovatt & Lovatt Ltd. und **A. E. Lovatt**, Langley Mill, England, *Glasuren*. Gefärbtes Glas wird gemahlen, gegläht, dann mit üblicher Glasurmasse gemischt, die Mischung auf die zu glasierenden Gegenstände aufgetragen u. gebrannt. Das vorherige Glühen des Glasmehls verhindert seine Lsg. in der Glasurmasse. (E. P. 303 679 vom 20/2. 1928, ausg. 31/1. 1929.)

KÜHLING.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M., *Trübungsmittel für Emailen*, bestehend aus ZrO_2 , welches auf Tempp. von mehr als 1000° erhitzt worden ist. Zusatz dieses Mittels zu anderen Verbb. des Zr, sowie Verbb. des Ti u. Sb, erhöht deren Trübungsfähigkeit stark. (E. P. 303 061 vom 22/12. 1928, Auszug veröff. 20/2. 1929. Prior. 27/12. 1927.)

KÜHLING.

James Elmer Sheaffer, Burnham, V. St. A., *Hitzebeständige Massen*, bestehend aus ungebrannten Gemischen von nicht mehr als 6,5% SiO_2 , 3,5% Fe_2O_3 , 3% Al_2O_3 , 4% CaO, nicht weniger als 85% MgO u. Sulfitablauge. Die Massen sind zur Bekleidung von Ofenwänden geeignet. (Can. P. 268 332 vom 12/6. 1926, ausg. 8/2. 1927.)

KÜHLING.

N. V. S. Knibbs, London, *Aluminiumzement*. Ein aluminiumreicher Stoff, wie Bauxit, wird mit CaO gemischt, die Mischung vorzugsweise, unter Druck, mit Dampf bedandelt u. dann hoch, aber nicht bis zum Schmelzen der M., erhitzt. (E. P. 303 639 vom 16/12. 1927, ausg. 31/1. 1929.)

KÜHLING.

Albert Pepin und Oscar Forest, Ottawa, Kanada, *Kunststeine*. Die Hauptmasse der Steine besteht aus einem Gemisch von Zement, Gips, Asche, W. u. $CaCl_2$, die Oberfläche aus einer Mischung von Zement, Steinmehl, Sand u. einem wasserfesten Stoff. (Can. P. 268 308 vom 5/11. 1926, ausg. 8/2. 1927.)

KÜHLING.

L. C. Schilling, Schiedam, Holland, *Bau- u. dgl. -Stoffe*. Zu Sorelzement, Gips oder anderen mit W. abbindenden Stoffen werden kolloide Lsgg., Emulsionen oder Suspensionen von bituminösen, harzigen, öligen oder fettigen Stoffen gegeben. (E. P. 303 889 vom 2/1. 1929, Auszug veröff. 6/3. 1929. Prior. 13/1. 1928.)

KÜHLING.

Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Deutschland, *Straßenbeläge*. Steinklein, zweckmäßig verschiedener Größe, wird mit bituminösen Stoffen, wie Asphalt, Teer u. dgl., einem Emulgierungsmittel, wie konz. Sulfitablauge u. gegebenenfalls einem Lösungsm. für das Bitumen gemischt, die Mischung auf dem Straßengrund aufgebracht u. festgewalzt. (F. P. 654 615 vom 19/5. 1928, ausg. 9/4. 1929. D. Prior. 3/4. 1928.)

KÜHLING.

Barber Asphalt Co., Philadelphia, übert. von: **Frederick C. Alsdorf**, Columbus, V. St. A., *Bituminöse Mischungen für Straßenbauzwecke*. Steinklein u. bituminöser Stoff werden h. gemischt, gegebenenfalls eine geringe Menge eines den bituminösen Stoff lösenden KW-stoffes zugegeben, die M. abgekühlt u. gut gemischt. (Can. P. 268 251 vom 29/3. 1926, ausg. 8/2. 1927.)

KÜHLING.

Wilhelm Reiner, Handbuch der neuen Straßenbauweisen mit Bitumen, Teer und Portlandzement als Bindemittel. Berlin: J. Springer 1929. (XII, 400 S.) 4^o. Lw. M. 30.50.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

K. Scharrer und J. Schwaibold, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. X. Mitt. *Untersuchung einiger Kulturpflanzen auf ihren natürlichen Jodgehalt und dessen*

Steigerung durch Joddüngung. (IX. vgl. C. 1929. I. 3004.) Gefäßdüngungsvers. mit J unter Verwendung einfacher u. doppelter J-Gaben hatten eine deutliche Erhöhung des J-Gehaltes zur Folge bei Rotklee, Wiesenhafer, Wiesenfuchsschwanz, Erbsen, Luzerne, Hafer u. Sommergerste. Bei J-Düngungsvers. an Spinat in Freiland war eine beträchtliche Steigerung des J-Gehaltes der mit J gedüngten Pflanzen im Vergleich zu den Kontrollpflanzen festzustellen. J-Düngungsvers. bei Zuckerrüben im Freiland zeigten eine Anreicherung an J sowohl in den Wurzeln, als auch insbesondere in den Blättern. (Biochem. Ztschr. 185 [1927]. 405—13. Weihenstephan, Agrikulturchem. Inst., Hochschule f. Landwirtschaft.) HAMBURGER.

A. Musierowicz, *Düngungswert der Phosphoritmehle von Niezwick, Rachow und Nizniow im Lichte der Vegetationsversuche.* V. (IV. vgl. C. 1929. I. 2685.) Beschreibung von Vegetationsvers. mit Hafer u. Hirse auf verschiedenen Böden unter Anwendung genannter Düngemittel. In den Vers. des Vfs. nutzte Hirse auf grauem Waldboden das P_2O_5 dieser Mehle weniger aus als der Hafer. Die Wrkg. bei Hafer machte aber auch nur 7,6—13,1% der Wrkg. von KH_2PO_4 aus. Nach Vf. beruhen die Unterschiede in der Wrkg. der Phosphoritmehle hauptsächlich auf ihrem Feinheitsgrad. Der negative Einfluß des $CaCO_3$ -Geh. in Phosphoriten erwies sich auf grauem Waldboden als gering u. auf mäßig podsoligem Lehm Boden war der Einfluß sogar positiv. Auf Podsolböden gaben Phosphoritmehle größere Erträge als Präzipitat u. Thomasmehl. Vf. schreibt das dem Ca-Geh. zu, der in Phosphoritmehlen größer ist als im Präzipitat u. Thomasmehl. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 21. 247—64. 10/1. Lwów in Dublany, Inst. f. Agrikulturchemie u. Bodenkunde d. techn. Hochsch.) GOINKIS.

H. Schneiderhöhn, *Mikroskopische Zusammensetzung und Gefüge verschieden vorbehandelter Thomasschlacken und ihre Beziehungen zur Citronensäurelöslichkeit.* Gewöhnliche Thomasschlacke ohne u. mit SiO_2 -Zusatz in je 3 verschiedenen Abkühlungszuständen wurde untersucht u. die mkr. erkennbaren Gemengteile festgestellt. Das Gefüge (Struktur u. Textur) wurde beschrieben u. genet. gedeutet. Temperungsvers. zeigten, daß kein Zerfall eintrat, u. daß die vorhandenen Gemengteile als Gleichgewichtszustände aufzufassen sind, die der betreffenden Stoffkonz. entsprechen. Nur die Korngröße der Proben ohne SiO_2 -Zusatz wurde durch das Tempern wesentlich erhöht. Folgende Gemengteile wurden ermittelt: *Silicocarnotit*, $5 CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$, kristallisierte Oxyde von Ca, Mg, zwei- u. dreiwertigem Fe u. Al, sowie deren Verbb. u. Mischkristalle, u. nur in den Proben ohne SiO_2 -Zusatz *Hilgenstockit*, $4 CaO \cdot P_2O_5$. Als Ursache der ungleichen Citronensäurelöslichkeit der Schlacken mit u. ohne SiO_2 -Zusatz wird vor allem die Ggw. von l. Kalkverbb. in den Proben ohne Zusatz angesehen, wodurch die Löslichkeit des Silicocarnotits zurückgedrängt wird. Die in Lsg. gehenden, ungleichartigen Ionen in den Proben mit Zusatz erhöhen dagegen die Löslichkeit des Silicocarnotits. Das bisherige Verf. zur Ermittlung des sog. „freien Kalkes“ in der Thomasschlacke liefert keine einwandfreien Werte u. ist zwecklos, denn mit Zuckerlsg. nachweisbar ist nur das hochdisperse „amorphe“ CaO , auch $Ca(OH)_2$. Irgendein chem. Reagens zur Unterscheidung des Anteils an CaO , der in der Thomasschlacke an Phosphorsäure gebunden ist von dem Anteil der als kristallisiertes Oxyd rein oder als Mischkristall mit anderen Oxyden vorhanden ist, dürfte nicht zugänglich sein. Die Zerfallserscheinungen der am raschesten abgekühlten Proben ohne Zusatz werden auf Hydratation u. Carbonatisierung des kristallisierten Kalkes zurückgeführt. (Stahl u. Eisen 49. 345—53. 14/3. Freiburg i. Br., Univ.) WILKE.

F. Terlikowski und **L. Królikowski**, *Orientierende Bestimmungsfeldmethode der im Wasser löslichen Boden-Phosphorverbindungen.* Es wurden qualitative Bestst. der im W. l. Boden-P-Verbb. nach SPURWAY ausgeführt u. die Ergebnisse mit den Resultaten der nach der colorimetr. Methode von WRANGELL ausgeführten quantitativen Bestst. u. zum Teil auch mit den nach WINOGRADSKI-ZIEMIECKA (Methode der plast. Platten) erhaltenen Resultaten verglichen. Die Resultate sind in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. Nach Vf. kann man in gewissen Grenzen auf Grund dieser Orientierungsmethode auf den Geh. des Bodens an in W. l. P-Verbb. schließen. Allerdings gehörten die untersuchten Proben nur zu verschiedenen Arten der Podsolböden. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 21. 285—93. 4/1. Posen, Univ., Inst. für Bodenkunde.) GOINKIS.

F. Terlikowski und **B. Kuryłowicz**, *Einleitende Versuche über den Wert der Düngemittel aus Stebnik.* Zwei in den Gruben von Stebnik hergestellte Düngemittel „Halbprod.“ u. „Kalmagnesia“ (erhalten durch Konzentrierung der aus Langbeinit Polyhalit, $NaCl$ u. wechselnden Beimengungen von Kainit u. teils Kiseryt bestehenden

Rohstoffe) wurden auf ihre Wrkg. auf Hafer, Gerste u. Weizen in W.- u. teilweise in Sandkulturen untersucht. Auf Grund bisheriger Ergebnisse (die Versuchsdauer war 30 Tage) kommen Vff. zum Schluß, daß die genannten Prodd. in bezug auf ihre Wrkg. den von der landwirtschaftlichen Technik angewandten Kalidüngern nicht nachstehen u. daß ihre Wrkg. im Vergleich zu Kainit sogar vorteilhafter ist. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 21. 295—304. 28/2. Posen, Univ., Inst. f. Bodenkunde.) GOINK.

Stockholders Syndicate, übert. von: **Henry Blumenberg**, Los Angeles, V. St. A., *Düngemittel*. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ wird mit etwa 20% H_3PO_4 gemischt u. die Mischung auf etwa 600° erhitzt. Rohphosphat kann in gleicher Weise, aber mit entsprechend mehr H_3PO_4 , behandelt werden. Das Erzeugnis ist in W. langsam l. (A. P. 1 706 101 vom 30/4. 1925, ausg. 19/3. 1929.) KÜHLING.

R. Toyer, Leighton, England, *Insektizides Düngemittel*, bestehend aus Ruß, CaO , Sand, Holzmehl, Kohlen- oder Holzteeröl u. Paraffin. (E. P. 303 957 vom 8/12. 1927, ausg. 7/2. 1929.) KÜHLING.

Warren-Teed Seed Co., übert. von: **Harry R. Warren**, Chicago, *Trennung von Samen*. Man trennt Samen verschiedener Art durch Eintauchen in eine Lsg. von NaNO_3 (77%), Na_3PO_4 (3%) u. *Rohglucose* (20%). (A. P. 1 708 435 vom 23/1. 1928, ausg. 9/4. 1929.) SCHÜTZ.

John Stewart Remington, Seed testing. New York: Pitman 1928. (154 S.) 12°. apply.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

W. Luyken und **E. Bierbrauer**, *Über die flotative Gewinnung von Apatit*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1929. I. 939 ref. Arbeit. (Metall u. Erz 26. 202—03. April.) K. WOLF.

W. Luyken und **E. Bierbrauer**, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Adsorption, Benetzbarkeit und Flotation*. Das Verf. zur Flotation von Apatit mit Natriumpalmitat (vgl. vorst. Ref.) dient als Flotationsmodell für die mitgeteilten Verss. Natriumpalmitat wirkt gleichzeitig als Sammler u. Schäumer. Neben der Adsorption in der Grenzschicht Luft/Wasser muß sich gemäß der Funktion der Sammler auch an der Grenzfläche der Mineralien eine Adsorption von Natriumpalmitat vollziehen. Auf welche Weise diese beiden Vorgänge zur Bldg. der Luft-Mineralkomplexe führen u. damit die Flotation ermöglichen, bildet den Kernpunkt der Unters. Die Adsorptionsmessungen wurden in der Weise durchgeführt, daß eine bestimmte Mineralmenge mit einer wss. Natriumpalmitatlsg. geschüttelt wurde. Der Vergleich der Tropfenzahl der Lsg. vor u. nach dem Vers. gibt dann unter Berücksichtigung der von der Konz. abhängigen Oberflächenspannung die eingetretene Konzentrationsabnahme an. Um eine genaue experimentelle Bestätigung für die Adsorption zu haben, wurde noch die Veränderung der Löslichkeit der einzelnen Mineralien (*Apatit, Kalkspat, Wollastonit, Magnesit, Cölestin, Bleiglanz*) nach der Behandlung mit Natriumpalmitat geprüft. Es zeigt sich, daß die Mineralien nach Behandlung mit Natriumpalmitat u. Auswaschen mit reinem W. keine Metallionen mehr in das Washwasser abgeben. 3 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. Als Ursache der Anlagerung kann die ausgesprochene Affinität des Natriumpalmitats zu den Erdalkalimetallen angesehen werden. Die Adsorption kommt aber nur dann zustande, wenn die entstehende Adsorptionsverb. schwerer l. als das Adsorbens ist. Als oberflächenakt. Stoff konzentriert sich Natriumpalmitat in wss. Lsg. an der Grenzschicht Luft/W. Infolge der Polarität tritt dabei eine Orientierung der einzelnen Moll. ein. Nach der Adsorption zeigen die Mineralien eine wesentliche Verringerung ihrer Benetzbarkeit. Nach dem gleichzeitigen Eintreten der Konz. des Palmitats u. der Moll.-Anordnung sowohl an der Luftblase als auch am Mineral sind alle Bedingungen für die Bldg. der Luft-Mineralkomplexe, d. h. für die Flotation, erfüllt. Die prakt. Auswertung der entwickelten Theorie wird an Hand einer *Zinnsteinflotation* erläutert. Adsorption u. Benetzbarkeit bzw. die bestimmte Orientierung der Moll. bei Verwendung polarer Flotationsreagenzien bedingen weitgehend die Flotation. Der chem. Charakter der Adsorption ist in der Trübe prakt. Prozesse weniger leicht zu erkennen. Die seit 1923 einsetzende Verwendung wohldefinierter polarer Reagenzien (*Xanthate, Aerofloat*) deutet auf chem. Gesetzmäßigkeiten der

Adsorption hin, die ganz analog den bei der Adsorption von Natriumpalmitat beobachteten Erscheinungen sind. (Metall u. Erz 26. 197—202. April. Düsseldorf.) K. W.

A. Götte, *Ein Beitrag zur Beurteilung des Erfolges von Aufschließungsverfahren in der Erzaufbereitung*. An Hand eines Beispiels zeigt Vf., daß die „Zerkleinerungsgüte“ nach KÜHLWEIN kein maßgebendes Bild über den Erfolg von Erzaufbereitungsverf. gibt u. schlägt eine andere Berechnungsart vor. (Metall u. Erz 26. 185—89. April. Clausthal.) LÜDER.

A. B. Everest, *Zur Theorie des Gußeisens*. Zunächst werden auf Grund des Diagramms Fe-Fe₃C die verschiedenen möglichen Formen des Carbid_s u. Graphit_s erläutert u. gezeigt, unter welchen Bedingungen beide beständig sind. Dann stellt Vf. unter Berücksichtigung der tatsächlichen Beschaffenheit des Gußeisens u. Beobachtungen aus der Praxis eine Theorie des Gußeisens zusammen. (Gießerei-Ztg. 26. 137—40. 1/3. Berlin.) LÜDER.

C. E. Williams und **C. E. Sims**, *Synthetisches Gußeisen aus dem Elektroofen*. Der elektr. Ofen bietet die Möglichkeit, Gußeisen mit höheren mechan. Eigg. zu erzeugen als dies im Kupolofen möglich ist; in einem bas. zugestellten Elektroofen kann durch die erreichbare Überhitzung eine wesentliche Entschweflung u. Entphosphorung durchgeführt werden; dies bietet die Möglichkeit, hier auch geringwertigen Gußbruch u. sonstige Abfälle zu verwenden. Weiter wird berichtet über Betriebserfahrungen bei der Erzeugung von synthet. Gußeisen aus Stahlschrott, in kleinen elektr. Versuchsöfen sowie bei der betriebsmäßigen Erzeugung von Gußeisen aus Stahlschrott in Gießereien. Die Dauer der Aufkohlung in Abhängigkeit vom Aufkohlungsmittel u. von anderen Zusätzen wird in Diagrammform mitgeteilt. (Gießerei-Ztg. 26. 161—68. 15/3. Bureau of Mines, Technical Paper Nr. 418.) FABER.

Lincke, *Qualitätsguß, Schwierigkeiten bei seiner Erzeugung und neuere Herstellungsverfahren*. Vf. gibt einen Überblick über die Bestrebungen zur Veredlung von Gußeisen. Die größte Rolle spielt dabei die Entschweflung u. Entphosphorung. Diese können im Elektroofen durch Überhitzen, das auch auf die Gießfähigkeit u. gleichmäßiges Gefüge einen guten Einfluß hat, u. entsprechende Schlackenführung vorgenommen werden. Günstige Ergebnisse liefern auch die öl-, gas- oder kohlenstaubgefeuerten BUESS-Schaukeldrehöfen. Zahlenangaben im Original. (Gießerei-Ztg. 26. 104—08. 15/2. Hannover-Linden.) FABER.

A. B. Everest und **D. Hanson**, *Weitere englische Versuche über den Einfluß von Nickel- und Chromzusatz auf Gußeisen*. (Vgl. C. 1928. II. 1813.) Vff. vervollständigen ihre früheren Vers. über den Einfluß von Cr- u. Ni-Zusätzen auf Gußeisen. Die Ergebnisse sind in Zahlentafeln u. Diagrammen wiedergegeben. (Gießerei-Ztg. 26. 225—26. 15/4. Berlin.) LÜDER.

A. Müller, *Das emaillierfähige Gußeisen*. Vf. bespricht den Einfluß der Begleiter des Eisens (C, P, Si, S, Mn) auf die Emaillierfähigkeit des Gußeisens, Zahlenangaben im Original. Weiter werden Angaben gemacht über Gattieren u. Schmelzen, auch über den Guß u. die anschließenden Arbeiten. (Gießerei-Ztg. 26. 158—60. 15/3.) FABER.

Oskar Kron, *Ein Tank aus Gußeisen*. (Gießerei-Ztg. 26. 223—24. 15/4. Berlin. — C. 1929. I. 1135.) LÜDER.

W. Masel, *Zinngewinnung aus Weißblechabfällen*. (Vgl. C. 1929. I. 2560.) Bei der Verarbeitung von Weißblechabfällen ist nicht nur die Gewinnung des Sn, sondern auch die des Fe im Auge zu behalten. Die Bearbeitung des Weißblechs durch Elektrolyse erfordert viel Handarbeit u. eine erhebliche Apparatur. Das Chlorverf. verdrängt deshalb das elektrolyt. Verf. Es beruht auf der Einw. von gasförmigem Cl (von oben nach unten) auf Weißblechabfälle, die in einem Zylinder aus Kesselstein untergebracht sind. Das SnCl₄ fließt ab in ein Auffanggerät. Feuchtigkeit im Reaktionsraum verringert die Ausbeute. Verrostete Abfälle sind bei 240° zu trocknen. Zusammenpressen der Abfälle hat eine rationellere Raum- u. Wärmeausnutzung zur Folge. Am günstigsten erwies sich ein Zusammenpressen von 1 kg Abfälle zum Vol. von 1 l. Um Bldg. von FeCl₃ zu vermeiden, soll die Temp. 40—50° nicht übersteigen. Der Chlorierungsprozeß verläuft langsam, am schnellsten noch bei Anwendung des sog. „idealen Schema“, bei welchem die gegenseitige Einw. von Cl u. Weißblech in allen Punkten des Reaktionsraumes gleichzeitig erfolgt. Um den Prozeß zu beschleunigen, greift man zur künstlichen Kühlung, indem man das Gefäß mit einem Wassermantel umgibt u. gleichzeitig die Gase im Reaktionsraum durchmischt, oder man benutzt ein Gemisch von fl. Cl u. fl. Luft (bzw. Cl in CCl₄, SnCl₄ etc.) zum Chlorieren. Es wird eine Arbeits-

methode vorgeschlagen, bei der die Chlorierung gleichzeitig in einer ganzen Reihe von Schnitten erfolgt, die man durch das bearbeitete Material macht. Man erhält so Eisenabfälle mit 0,1—0,2% Sn. Eine gewisse Menge von SnCl_4 wird von den Blechabfällen zurückgehalten u. muß durch Durchblasen mit Luft u. darauffolgende Extraktion des SnCl_4 mit H_2O gewonnen werden. Es wird vorgeschlagen, das SnCl_4 aus dem Reaktionsraum mit *Bzn.* zu extrahieren, das keine Spur FeCl_3 löst. — In halbfabrikmäßigem Maßstabe wurden zur Chlorierung von 150 kg Abfälle mit 3600 g Sn-Geh. 4200 g Cl verbraucht; davon 3600 g zur Bldg. von abgeflossenem SnCl_4 , 460 g zur Bldg. von vom Blech zurückgehaltenem SnCl_4 , 240 g zur Bldg. von FeCl_3 u. 140 g Verlust. Eine Methode zur Umwandlung des SnCl_4 in ein reines Prod. wurde ausgearbeitet. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy. Nr. 259. Trans. Scient. Inst. of the S.-T.-D. No. 259. Papers on Chemistry [russ.] No. 2. 137—66. 1928. Staatsinst. f. angew. Chem.) SCHÖNFELD.

P. Siebe, *Über das Gußgefüge von Kupfer*. Ausgehend von den allgemeinen Methoden der metallurg. Unters. betrachtet Vf. an Hand von Schlißbildern das Gußgefüge von Cu u. seine Bedeutung für die Weiterverarbeitung. Im besonderen wird die Änderung des Gefüges im Laufe der Raffination u. bei verschiedenen Gießbedingungen, sowie die Schrumpfnarbenprobe beschrieben. (Metall-Wirtschaft 8. 391 bis 395. 26/4. Osnabrück.) LÜDER.

L. Tronstad, *Über die Änderung des Gefüges des Kupfers während des Raffinierungsprozesses*. Es wurde die Veränderung des Cu-Gefüges während des Raffinationsprozesses verfolgt. In Übereinstimmung mit dem Diagramm Cu-Cu₂O zeigt das Gefüge nach Beendigung des Blasens primäres Cu₂O, nach dem Polen primäres Cu neben dem Eutektikum. Nach Zugabe von P-Bronze ist das Cu₂O verschwunden, die Cu-Krystallite sind größer geworden. (Metall-Wirtschaft 8. 396—97. 26/4. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

J. Dornauf, *Festigkeitsuntersuchungen an Aluminiumlegierungen im Vergleich zu Schwermetallen und ihre Bedeutung für den Konstrukteur*. Von Werkstücken aus Al-Legierungen verschiedener Zus. wurden verschiedenartige Proben entnommen u. auf ihre Festigkeitseigg. geprüft. Die dabei auftretenden Unterschiede wurden grundlegend untersucht u. ausgewertet. Zum Vergleich zog Vf. Mg-Legierungen, Grauguß u. Rotguß heran. Aus den gewonnenen Ergebnissen leitet er wichtige Regeln für die Konstruktion in Al-Legierungen ab. (Metall-Wirtschaft 8. 255—58. 277—80. 301—03. 321—23. März/April. Frankfurt a. M.) LÜDER.

Friedr. Vogel, *Die Praxis des Monel-Metallschmelzens*. (Metallbörse 19. 873. 20/4. Berlin.) LÜDER.

Edmund R. Thews, *Über Lagerbronzen*. Vf. bespricht, welche Arten von Lagermetallen sich für gegebene mechan. Beanspruchungen (Belastung, Gleitgeschwindigkeit) eignen u. welche Eigg. die einzelnen Lagermetalle aufweisen. Zahlentabellen im Original. Gußeisenlager: Anwendungsgebiet beschränkt, hauptsächlich für hohe Belastungen u. geringe Gleitgeschwindigkeiten geeignet; die Oberfläche härtet sich bei Dauerbelastung. Reine Cu-Sn-Bronzen: Die Eigg. der binären Cu-Sn-Bronzen hängen sehr vom Sn-Geh. ab (bis 13% Sn Mischkrystallgebiet). Da bei der raschen Erstarrung nach dem Guß das Gleichgewicht bei weitem nicht erreicht wird, weiter im festen Zustand noch Umwandlungen stattfinden, so hängen die mechan. Eigg. dieser Bronze sehr von der therm. Behandlung der Stücke ab (Abschrecken usw.). Geringe Zusätze von Zn, Pb, P verbessern die Eigg. der reinen Sn-Bronzen, wobei Zn u. P hauptsächlich desoxydierend u. entgasend wirken. Größere Zusätze dieser Metalle beeinflussen die mechan. Eigg. sehr stark durch Bldg. von neuen Gefügebestandteilen. Pb ist nur wenig in der Bronze l., so daß in der harten Cu-Sn-Grundmasse das weiche Pb bzw. eine Pb-Sn-Legierung ausgeschieden ist. Ist Pb in größeren Mengen vorhanden, so seigert es leicht aus, was durch Ni-Zusatz vermieden werden kann; auch Na wirkt im selben Sinn. Der höhere Pb-Geh. (bis zu 30%) ergibt gegenüber den reinen Sn-Bronzen eine bessere Plastizität u. auch einen höheren Abnutzungswiderstand, doch sind diese Lager sehr empfindlich gegen hohe Lagerdrücke u. Stoßbeanspruchung. P erhöht die Härte der Cu-Sn-Lagermetalle bedeutend u. zwar durch Bldg. eines harten Gefügebestandteils (Cu_3P); dadurch wird erreicht, daß die Grundmasse genügend weich u. plast. ist, die harten Phosphidteilchen aber der Abnutzung großen Widerstand entgegengesetzt; durch einen P-Geh. von 0,1—1% wird demnach Härte u. Gleitfähigkeit der Lagermetalle erhöht, weiter auch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion. P begünstigt jedoch die Seigerung. Auch ein Zusatz von Zn (1—2%) verbessert die

mechan. Eigg. — Auch die Wrkgg. von Fe, Sb, As-Zusätzen werden kurz besprochen. (Gießerei-Ztg. 26. 97—103. 15/2. Philadelphia [Pa., U. S. A.]) FABER.

R. Hebenstreit, *Die Grundlage für wirtschaftliche Herstellung von Gas- und Wasser-Kleinarmaturen aus Messing in der Gießerei*. Neben anderen maßgebenden Gesichtspunkten wird besonders auf die Notwendigkeit der Auffrischung von eingeschmolzenem Altmaterial durch Cu u. Zn hingewiesen. (Gießerei-Ztg. 26. 221—22. 15/4. Dresden.) LÜDER.

P. Kötzsche, *Über einige Oberflächenfehler an weichen Bandeisen und Feinblechen*. Die Beobachtungen erstrecken sich auf die krispelige Oberfläche eines Bandstahles u. auf Fettblasen an vernickeltem Blech. (Stahl u. Eisen 49. 504—05. 11/4. Düsseldorf.) LÜDER.

Hermann Obermüller, *Über Kokillenguß*. Vf. beschreibt die verschiedenen Verff. des Sand- u. Kokillengusses u. die für ihre Ausführung maßgebenden Gesichtspunkte techn. u. wirtschaftlicher Art. Dabei wird der Al-Spritzguß besonders hervorgehoben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 73. 613—17. 4/5. Stuttgart.) LÜDER.

Johann Titscher, *Fehlschweißungen und deren Ursachen, ihre Feststellung und Verhütung. Die derzeit üblichen Prüfungsmethoden von Schweißstellen*. Vf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Methoden der Schweißung, die hauptsächlich auftretenden Fehler, deren Ursachen u. Verhütung, u. eine Zusammenstellung der bis jetzt ausgearbeiteten Prüfmethoden. (Mitt. Staatl. techn. Versuchsamts 17. 90—97. 1928. Linz [Österreich].) LÜDER.

H. Neese, *Autogene und elektrische Schweißung in Stahl- und Eisengießereien*. Vf. erörtert die autogene u. die Lichtbogenschweißung von Stahl- u. Grauguß, soweit diese für Gießereien in Frage kommt. Im einzelnen werden die Frage der Anschaffung einer beweglichen oder ortsfesten Schweißanlage, die Kalt- u. Warmschweißung u. einige häufige Fehler u. ihre Verhütung behandelt. Eine Reihe von Abbildungen ist beigefügt. (Gießerei-Ztg. 26. 209—16. 15/4. Berlin-Zehlendorf.) LÜDER.

H. Reininger, *Die Ausbesserung von Aluminiumgußteilen durch Schnellschweißverfahren*. Es wird die Ausbesserung von Aluminiumgußstücken erläutert, die mit Fehlern gegossen worden sind. Dies geschieht durch autogenes oder Durchgießschweißen. An Hand vieler Abbildungen, Schlibbilder u. Zahlentafeln beschreibt Vf. die Ausführung solcher Arbeiten unter besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Al-Legierungen. (Gießerei-Ztg. 26. 125—31. 1/3. Leipzig.) LÜDER.

K. H. Logan, *Das Normenbureau für Untersuchung von Bodenkorrosionen*. Tätigkeitsbericht (vgl. C. 1929. I. 139). (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 311—17. März. Washington, D. C., Handelsministerium der U. S. A., Normenbüro, Elektr. Abtlg.) SPLITTGERBER.

C. P. Debuch, Bochum, *Rösten von Erzen in Drehöfen*. Bei der Verarbeitung schwer abzuröstender Erze, wie Zinkblende, werden Drehöfen verwendet, welche über ihre ganze Oberfläche verteilt Luft- bzw. Gaseinlässe haben; es werden fl., gasförmige oder pulverförmige Brennstoffe benutzt u. an verschiedenen Stellen des Ofens gleichzeitig zugeführt, gegebenenfalls wird auch das gepulverte Erz selbst als Brennstoff gebraucht u. dieses durch das Entleerungsende sowie die diesem Ende benachbarten u. in der Hauptreaktionszone liegenden Wandöffnungen eingeführt. (E. P. 303 096 vom 27/7. 1927, ausg. 24/1. 1929.) KÜHLING.

Carbonisation Soc. Générale d'Exploitation des Carbones, Paris, *Reinigen von Gußeisen*. Ein zerlegbarer Ofen wird durch Verbrennen von Kohle mit vorerhitzter Luft auf Weißglut erhitzt, mit dem zu reinigenden Gußeisen gefüllt u. durch mehrere Min. währendes Einleiten überhitzter Preßluft im Gußeisen vorhandenes Si u. Fe verbrannt. Mittels metallurg. Kohle wird dann das Fe entschwefelt u. entphosphort. Schließlich wird der Ofen mit H₂ oder einem wasserstoffreichen Gasgemisch gefüllt. (E. P. 303 891 vom 3/1. 1929, Auszug veröff. 6/3. 1929. Prior. 12/1. 1928.) KÜHLING.

F. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Buckau-Magdeburg, *Zinn*. Zinnhaltiger Flugstaub wird innerhalb eines geeigneten, z. B. Drehofens, fortgesetzt bewegt. Dabei wird gesintertes u. gereinigtes SnO₂ erhalten. Flüchtige Bestandteile werden entweder unmittelbar oder durch Zusatz chlorierender o. dgl. Mittel entfernt. (E. P. 303 144 vom 25/10. 1928, Auszug veröff. 20/2. 1929. Prior. 30/12. 1927.) KÜHLING.

F. E. Lathe, Ottawa, Kanada, *Aufarbeiten von Kupfernickersteinen*. Es wird zweckmäßig auf Steine gearbeitet, welche 2—10% FeS enthalten. Die Steine werden

schnell abgekühlt, z. B. durch Eingießen in k. W. gekörnt u. dann bei 80—100° mit H₂SO₄ ausgelaugt, wobei fast das gesamte Ni u. gegebenenfalls das Fe gel. wird. Letzteres wird aus der Lsg. mittels CaO, Na₂CO₃, Ni(OH)₂ oder NiCO₃ unter Durchleiten von Luft oder Zusatz von MnO₂ gefällt. Das rückständige Cu kann elektrolyt. gereinigt werden, wobei vorhandene Edelmetalle in den Anodenschlamm übergehen. (E. P. 303 066 vom 24/12. 1928, Auszug veröff. 20/2. 1929. Prior. 27/12. 1927.) KÜHL.

Kuhara Kogyo Kabushiki Kaisha, Tokyo, übert. von: **Tetsujiro Kubota**, Oita Ren, Japan, *Gewinnung von Gold, Silber und Kupfer*. Au, Ag u. Cu enthaltende Schlacken werden im elektr. Ofen geschmolzen u. mit sulfidbildenden Stoffen gemischt. (Can. P. 270 177 vom 25/11. 1926, ausg. 26/4. 1927.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Legierungen*, bestehend aus Cu, Fe, Ni, Si u. gegebenenfalls Zn, Al, Mn, Sn u. einem Alkali- oder Erdalkalimetall, z. B. neben Cu 1—5% Ni, 4—6% Fe, 1—4% Si, bis zu 20% Zn, bis zu je 1% Al, Mn u. Sn, u. bis zu 0,5% Alkali- oder Erdalkalimetall. Die Erzeugnisse werden gegebenenfalls bei 750—950° geglüht, abgeschreckt u. bei 350—600° gezogen. (E. P. 303 684 vom 29/2. 1928, ausg. 31/1. 1929.) KÜHLING.

F. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Legierungen*, bestehend aus 33—48% Ni, 0,3—5% Si u. Fe. Die Legierungen besitzen hohen spezif. Widerstand u. hohe Anfangspermeabilität. (E. P. 302 994 vom 4/8. 1928, Auszug veröff. 20/2. 1929. Prior. 24/12. 1927.) KÜHLING.

H. Harris, London, *Antimonlegierungen* des Pb oder anderer Metalle werden gereinigt durch Behandeln mit einer Mischung von kaust. Alkali u. Alkalichlorid, vorzugsweise NaOH u. NaCl, bei zwischen dem F. der Legierungen u. 550° liegenden Temp. Zweckmäßig wird Luft eingeblasen. (E. P. 303 328 vom 29/5. 1928, ausg. 24/1. 1929.) KÜHLING.

A. Pacz, Cleveland, V. St. A., *Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Bei der elektrolyt. oder elektrotherm. Gewinnung von Al u. seinen Legierungen werden Verbb. von 2 oder mehr Alkalimetallen, wie Na, K u. Li, mitverwendet. Z. B. wird aus Natriumaluminat gewonnenes Al₂O₃ unter Verwendung von KAlF₄ aus Kaliumaluminat gewonnenes Al₂O₃ unter Benutzung von Kryolith als Flußmittel elektrolysiert. Die Eigg. der erhaltenen Erzeugnisse weichen von denen der Metalle ab, bei deren Herst. nur ein Alkalimetall mitverwendet ist. (E. P. 303 755 vom 7/1. 1929, Auszug veröff. 6/3. 1929. Prior. 7/1. 1928.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: **F. C. Kelley**, Schenectady, V. St. A., *Werkzeuge*. Mischungen geeigneter pulverförmiger Stoffe, u. Kohle, vorzugsweise Mischungen eines hochschm. Metalles, eines Metalles der Eisengruppe, Kohle u. gegebenenfalls eines nicht hitzebeständigen Bindemittels werden auf Sintertemp. erhitzt. Schneidewerkzeuge u. magnet. Gegenstände werden z. B. durch Sintern einer Mischung von Wolfram-, Kobalt-, Kohlepulver u. gegebenenfalls Tragantgummi o. dgl. erhalten. (E. P. 303 751 vom 7/1. 1929, Auszug veröff. 6/3. 1929. Prior. 7/1. 1928.) KÜHLING.

L. J. Barton, Mc Gill, V. St. A., *Gußformen für Metalle*. Die dem fl. Metall ausgesetzten Oberflächen der Formen werden mittels Bürsten o. dgl. mit Mischungen gepulverter hitzebeständiger oder kohlgiger Stoffe, wie Ton, CaO, Sand, Bauxit, Ziegelabfall, Koks o. dgl., u. ölgiger Stoffe, wie Schmieröl, Petroleum o. dgl., bedeckt. (E. P. 303 205 vom 31/8. 1927, ausg. 24/1. 1929.) KÜHLING.

A. Stahn, Hannover, *Sandseelen für Metallgußformen*. Der verwendete Sand enthält eine kleine Menge Ton, CaO o. dgl. Er wird mit einem anorgan. Bindemittel, wie H₂PO₄ oder H₂BO₃ gemischt u. die Mischung auf oberhalb 150° u. unter 400° liegende Temp. erhitzt, wobei sich eine glasige Schmelze bildet. Ein organ. Bindemittel kann mitverwendet werden. (E. P. 303 858 vom 7/1. 1929, Auszug veröff. 6/3. 1929. Prior. 11/1. 1928.) KÜHLING.

A. Pacz, East Cleveland, V. St. A., *Überziehen und Färben von Metallen*. Aus Fe, Al, Sn, Pb, Zn, Mg, Cd oder mehreren dieser Metalle bestehende Gegenstände werden in eine Lsg. getaucht oder mit einer Lsg. behandelt, welche ein Molybdat u. ein Salz der Oxalsäure, SiO₂, HF oder H₂SiF₆ enthält, aber kein Co oder Ni. (E. P. 302 943 vom 22/6. 1927, ausg. 24/1. 1929.) KÜHLING.

W. H. Cole, Paris, *Reinigen von Metallgegenständen*. Man erhitzt die Gegenstände in einem Autoklaven mit verd. H₂PO₄. Die dabei entstehende FePO₄-Lsg. kann zur Herst. von Rostschutzlsgg. Verwendung finden. (E. P. 306 604 vom 22/8. 1927, ausg. 21/3. 1929.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Metallüberzüge auf Eisen, Stahl oder Eisenlegierungen*. Beim Überziehen der genannten Metalle mit Cr oder Co wird zwischen dem Träger- u. dem Überzugsmetall eine Schicht von Ni, Co oder Cr angeordnet u. es werden die Erzeugnisse in inerter, z. B. Wasserstoffatmosphäre auf Temp. erhitzt, bei denen das die Zwischenschicht bildende Metall noch nicht schmilzt. (E. P. 303 034 vom 25/6. 1927, ausg. 24/1. 1929.) KÜHLING.

Metals Protection Corp., übert. von: **C. H. Humphries**, Indianapolis, Indiana, *Chromsäure*. Rohe, trockne CrO₃ wird mit 1,5—0,15% SO₃ vermischt unter Zusatz von Ba(OH)₂, BaCO₃ oder BaCrO₄ in äquivalenter oder geringerer Menge als das vorhandene Sulfat. Löst man das Gemisch in W., so erhält man eine sulfatfreie oder nur eine vorher bestimmte Menge Sulfat enthaltende Lsg. für elektrolyt. Bäder für die Chromplattierung. (E. P. 307 061 vom 18/2. 1929, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 3/3. 1928.) KAUSCH.

R. Eberhard, München, *Rostbekämpfung*. Die gegen Rost zu schützenden Eisen- oder Stahlgegenstände werden mit einem in einem organ. Lösungsm. aldehyd. Charakters gel. Erzeugnis behandelt, welches bei der Red. einer oder mehrerer Verb. des Cr, Mo oder W von sauren, oxyd. oder peroxyd. Eigg. oder von PbO oder PbO₂ mittels Harnsäure erhalten worden ist. Der Harnsäure kann Harnstoff, H₂SO₄, H₃PO₄, C₂O₄H₂, H-COOH o. dgl. zugesetzt werden. Bei Verwendung von Formalin als Lösungsm. wird ein Katalysator, wie gepulvertes Zn, Cu, Pb oder Al, oder Hg zugesetzt. (E. P. 303 035 vom 26/7. 1927, ausg. 24/1. 1929.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

E. I. du Pont de Nemours u. Co., V. St. A., *Herstellung von Äthern und anderen organischen Verbindungen*. Primäre Alkohole oder Gemische primärer Alkohole mit mehr als einem C-Atom werden in Dampfform durch Überleiten bei erhöhter Temp. u. zweckmäßig bei erhöhtem Druck über Katalysatoren, wie Cu, Ni, Co, Fe, für sich oder in Mischung mit Oxyden anderer Metalle, wie Oxyde von Mn, Cr, Mg, Ca, Zn usw., in die entsprechenden Äther oder andere organ. Verb. umgewandelt. — So z. B. erhält man aus Ä. bei 250—500° u. 10 at *Äthylacetat*, *n-Butylalkohol*, CH₃CHO, CH₃COOH u. H₂. (F. P. 652 845 vom 17/3. 1928, ausg. 13/3. 1929. A. Prior. 26/3. 1927.) ULLRICH.

Soc. an. des Distilleries des Deux-Sèvres, Frankreich, *Kontinuierliche Gewinnung von konzentrierter Essigsäure aus verdünnter wässriger Lösung*. In Abänderung des Verf. des E. P. 296 974; C. 1929. I. 2469 wird der Entwässerungsapparat ganz oder teilweise durch die Essigsäuredämpfe erhitzt, die aus dem Dest.-Apparat abziehen. (E. P. 300 246 vom 30/1. 1928, Auszug veröff. 31/12. 1928. F. Prior. 10/11. 1927.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Chlorcyan*. Lsgg. von Cyaniden werden bei Temp. von weniger als 8°, zweckmäßig bei etwa 0°, u. bei Ggw. von den Gefrierpunkt erniedrigenden Salzen, mit Cl₂ behandelt. Das CNCl wird entweder als Öl abgeschieden, abdest. oder ausgeschüttelt oder es werden die Erzeugnisse ohne Isolierung des CNCl zu Rkk. verwendet. (E. P. 303 469 vom 4/10. 1927, ausg. 31/1. 1929.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Erdalkalicyanide*. Mischungen eines Alkalicyanides u. des Erdalkalisalzes einer Säure, welche ein in fl. NH₃ l. Alkalisalz bildet, werden mit fl. NH₃ behandelt. Die entstehende Lsg. wird abgegossen u. der Rückstand, welcher z. B. aus Ca(CN)₂·xNH₃ besteht, durch Erhitzen in das ammoniakfreie Erdalkalicyanid verwandelt. (E. P. 303 115 vom 27/12. 1928, Auszug veröff. 20/2. 1929. Prior. 28/12. 1927.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt** und **Karl Seydel**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung primärer aromatischer Amine* durch katalyt. Red. der entsprechenden Nitroverb., dad. gek., daß man die Dämpfe techn. Nitroverb., gegebenenfalls im Gemisch mit H₂ vor der eigentlichen Red. über Verb. von solchen Elementen leitet, deren Sulfide eine hohe Bildungswärme besitzen, wie Oxyde oder Carbonate von Erdalkalien, Alkalicarbonate u. -silicate, Al(OH)₃, seltene Erden. — Hierbei werden die Kontaktgifte (S-Verb.) unschädlich gemacht. Z. B. wird *Nitrobenzol* mit H₂ bei 200° über mit Wasserglas auf Bimsstein befestigtes BaCO₃ u. hierauf nach Zusatz von H₂ über einen Hydrierungskatalysator geleitet, wobei mit hoher Ausbeute reines *Anilin* entsteht. — In gleicher Weise lassen sich techn.

2-Nitro-1-methylbenzol oder 1-Nitro-2,3-dimethylbenzol in die Aminoverbb. überführen. (D. R. P. 462 641 Kl. 12q vom 12/1. 1924, ausg. 14/7. 1928.) ALTPETER.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Herstellung von Metallalkoholaten der Alkohole mit mehr als drei C-Atomen, dad. gek., daß die Alkohole mit Metallhydroxyden so lange dest. werden, bis die Alkoholatbildg. beendet oder fast vollständig beendet ist. — Z. B. werden 40 Teile gepulvertes NaOH u. 250 Teile *n*-Butylalkohol in einem mit Kolonne u. Dephlegmator versehenen Dest.-Apparat erhitzt. Es geht W. u. Butylalkohol über bis die Alkoholatbildg. vollendet ist. Nach Abdest. des überschüssigen Alkohols hinter bleiben 96 g Natriumbutylat. Auf ähnliche Weise erhält man Natriumamylate u. die Alkoholate von Hexahydrophenol, Benzylalkohol usw. (F. P. 653 818 vom 3/5. 1928, ausg. 28/3. 1929. D. Prior. 21/1. 1928.) ULLRICH.

E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt, Darstellung von 1-Phenyl-2-methylaminopropanol-1, dad. gek., daß man 1-Phenyl-1-oxo-2-brompropan (ω -Brompropionphenon) (I) mit Methylamin in wss. Lsg. mit oder ohne Zusatz eines mit W. nicht mischbaren Lösungsm. bei Temp. unter 50° zur Umsetzung bringt, das entstandene 1-Phenyl-1-oxo-2-methylaminopropan in organ. Lösungsm. löst, bei Ausschluß von W. als halogenwasserstoffsäures Salz ausfällt u. mit Hilfe bekannter Methoden zum 1-Phenyl-2-methylaminopropanol-1 reduziert. — Z. B. wird eine Mischung aus I, Methylaminhydrochlorid u. NaOH bei Ggw. von Bzl. 1 Stde. in einer horizontalen Rührtrommel bei 25° stark verrührt, das Rk.-Prod. in Bzl. gel., die Lsg. getrocknet, A. zugesetzt u. HCl-Gas eingeleitet, wobei das Hydrochlorid der neuen Verb. ausfällt, F. 188°, F. des Hydrobromids 144°. Die Red. des so erhaltenen Ketons geht, da keine die Hydrierung ungünstig beeinflussenden Methylaminsalze darin vorhanden sind, glatt vor sich. (D. R. P. 472 466 Kl. 12q vom 3/2. 1927, ausg. 28/2. 1929.) ALTPETER.

J. D. Riedel A.-G., Berlin, Herstellung aromatischer Oxyaldehyde. Die Alkali-verb. der entsprechenden Propenylderiv. der arom. Oxyaldehyde werden zweckmäßig in Ggw. von überschüssigem Alkali mit überschüssigem Nitrobenzol bei höherer Temp. in Rk. gebracht, u. aus den entstehenden Phenolaten nach Abtrennung des überschüssigen C₆H₅·NO₂ u. seiner bas. Reduktionsprod. (Anilin) die Oxyaldehyde in Freiheit gesetzt. Zweckmäßig setzt man dem Rk.-Gemisch neben überschüssigem NO₂C₆H₅ Anilin zu. — Auf diese Weise erhält man aus Isoeugenol, KOH u. NO₂C₆H₅ Vanillin, aus 4-Oxy-3-äthoxy-1-propenylbenzol das nächst höhere Homologe des Vanillins, aus Isochavibetol Isovannillin, u. aus 3,4-Dioxy-1-propenylbenzolderiv., wie z. B. 3-Methoxymethyläther des 3,4-Dioxy-1-propenylbenzols, die entsprechenden Aldehyde. (E. P. 285 451 vom 20/12. 1927, Auszug veröff. 12/4. 1928. D. Prior. 17/2. 1927.) ULLRICH.

J. D. Riedel A.-G., übert. von: F. Boedecker, Deutschland, Herstellung von Vanillin und Isovannillin. Safrol oder Isosafrol werden bei höherer Temp. mit alkoh. Alkali oder einer Lsg. eines Alkoholats in A. behandelt, hierauf wird methyliert, z. B. mit Dimethylsulfat, die Propenylverb., z. B. mit O₃, oxydiert, durch Erwärmen mit Säuren der Alkoxyethylrest abgespalten u. das entstandene Vanillin von dem daneben gebildeten Isovannillin getrennt. Man kann auch zuerst die Alkoxyethyläther des Isoeugenols u. Isochavibetols oxydieren u. dann methylieren, oder man kann das Gemisch der Methylalkoxyethyläther mit Säuren behandeln u. das entstandene Isoeugenol, gegebenenfalls nach Trennung vom Isochavibetol, oxydieren. — Zwecks Aufarbeitung des hierbei entstehenden Gemisches von Isochavibetol u. Isoeugenol wird zunächst durch Ausfrieren ein Rohisoeugenol u. ein Rohisochavibetol gewonnen; letzteres wird methyliert, dabei entsteht Propenylveratrol, u. verseift. Das hierbei erhaltene Gemisch von Isoeugenol u. Isochavibetol wird durch Ausfrieren getrennt. Durch mehrmalige Wiederholung der Operation kann fast alles Isochavibetol in Isoeugenol bzw. Vanillin übergeführt werden. Ebenso kann umgekehrt auf dieselbe Weise Isoeugenol auf Isochavibetol bzw. Isovannillin verarbeitet werden. — Aus dem Rohisoeugenol erhält man über die Acidylverb. reines Isoeugenol. — Oder aber man trennt aus dem Gemisch von Isoeugenol u. Isochavibetol durch Ausfrieren wie oben die Hauptmenge des Isochavibetols ab u. führt die in der Lauge befindlichen Propenylbrenzcatechinmonoäther in die Alkalisalze über, gewinnt das Alkalisalz des Isoeugenols durch fraktionierte Krystallisation, aus dem man mit Säure Isoeugenol erhält. (F. P. 624 227 vom 9/11. 1926, ausg. 11/7. 1927. D. Prior. 10/11. 1925, 28/1., 17/3. u. 21/10. 1926. E. P. 285 156 vom 12/11. 1926, ausg. 8/3. 1928.) ULLRICH.

J. D. Riedel A.-G., übert. von: **F. Boedecker**, Berlin, *Herstellung von Alkyläthern des Protocatechualdehyds*. Das Verf. ist eine Abänderung des Verf. des E. P. 285 156 (vgl. vorst. Ref.). Das nach diesem Verf. entstehende Gemisch von *Mono-methylbrenzcatechinäthern* wird wie folgt aufgearbeitet: Man führt das aus *Safrol* erhaltene *Isosafrol*, z. B. durch Behandlung mit *Chloräthyl*, in den *Methyläthyläther* über u. spaltet diesen mit Alkali, u. zwar zweckmäßig in alkoh. Lsg. Alsdann wird das hierbei neben etwas *4-Methyläther* entstehende *3-Äthyl-1-propenyl-3,4-brenzcatechin* durch Umkrystallisieren oder über seine Salze bzw. Acidylverb. rein ab-geschieden, u. dieses, wie das aus der Lauge vom *Isosafrol* gewonnene *Isoeugenol*, in bekannter Weise durch Oxydation in die entsprechenden Aldehyde übergeführt. (E. P. 284 199 vom 6/5. 1927, Auszug veröff. 21/3. 1928. Oe. Prior. 24/1. 1927. Zus. zu E. P. 285 156; vorst. Ref.)

ULLRICH.

J. D. Riedel A.-G., übert. von: **F. Boedecker**, Deutschland, *Herstellung von Vanillin und Isovanillin*. Die aus *Safrol* oder *Isosafrol* erhaltenen Gemische der *Alkoxy-methyl-derivate* des *Isoeugenols* u. *Isosafrols* werden mit Hilfe ihrer Natriumsalze getrennt. Hat man die Aufspaltung der *Safrole* mit alkoh. Natron oder Natriumalkoholat bewirkt, so scheidet man aus dem Gemisch das schwerer l. Natriumsalz durch Einengen aus. Ist die Aufspaltung mit Hilfe von alkoh. Kali erfolgt, so wird das schwerer l. Natriumsalz des *Isoeugenolderivs.* durch Zusatz II. Natriumsalze ab-geschieden. Oder aber man setzt die bei der Spaltung von *Safrol* entstehenden Prodd. mit Säuren in Freiheit, dest. die Phenoläther u. führt sie alsdann in Natriumsalze über. (F. P. 32 559 vom 19/11. 1926, ausg. 14/2. 1928. D. Priorr. 25/1. 1925 u. 20/3. 1926. Zus. zu F. P. 624 227; vorvorst. Ref. E. P. 285 551 vom 16/11. 1926, ausg. 15/3. 1928. Zus. zu E. P. 285 156; vorvorst. Ref.)

ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich Stolz**, Höchst a. M.), *Darstellung von α -Methylaminopropiophenon*, dad. gek., daß man α -*Brompropio-phenon* auf *Arylsulfonmethylamide* bzw. deren Alkalisalze einwirken läßt u. das entstandene *Arylsulfon- α -methylamidopropiophenon* verseift. — Z. B. wird das *K-Salz* des *p-Toluolsulfomethylamids* mit einer Lsg. von α -*Brompropio-phenon* in Aceton unter Kühlung verührt, der Nd. mit Aceton, dann mit W. gewaschen, wobei das *p-Toluolsulfo- α -methylamidopropiophenon* ungel. bleibt, Krystalle aus A., F. 112—113°. Aus der Acetonlsg. lassen sich weitere Mengen der Verb. gewinnen, die durch Waschen mit CH₃OH gereinigt werden. Zur Verseifung wird die Verb. mit konz. HCl 5 Stdn. auf 100—110° erhitzt, eingedampft, wobei das *p-toluolsulfonsaure Salz* des *Methylaminopropiophenons* zurückbleibt. (D. R. P. 468 305 Kl. 12q vom 19/1. 1927, ausg. 10/11. 1928.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Böttcher**, Höchst a. M.), *Darstellung von 4-Aminopenten-2 und pentenylierten Aminen*, dad. gek., daß man 4-Halogenpentene-2 mit NH₃ oder mit mono- oder disubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Aralkylaminen umsetzt. — Z. B. wird *4-Chlorpente-2 (I)* mit *Diäthylamin* auf Dampf unter Rückfluß erwärmt, worauf das durch Ä. vom *Diäthylaminhydrochlorid* befreite Prod. dest. wird, Kp. 148—151°. — Das in gleicher Weise aus I u. *Dipropylamin* erhaltliche Prod. sd. bei 182—183°. — Prod. aus I u. *Propylamin*, Kp. 145—150°. — Durch Umsetzung von *Pentenylbromid (H)* mit *Anilin* in äth. Lsg. entsteht *Pentenylanilin*, Kp.₉ 112°, gelbliches Öl. — *Pentenylmethylamin* aus H u. *Methylamin*, Kp.₇ 115°, färbt sich an der Luft dunkel. — *Pentenyl-diphenylamin* aus II u. *Diphenylamin*, bräunliche Fl., Kp.₁₀ 190°. — *Pentenylbenzylamin* aus II u. *Benzylamin*, Kp.₈ 110°. — *Pentenyl- β -naphthylamin* aus II u. β -*Naphthylamin* in Bzl., Öl, Kp.₁₀ 190°. — Bei der Umsetzung von *Pentenylhalogeniden* mit konz. NH₃ entsteht ein alkal. Öl, welches neben *4-Aminopente-2* auch *Dipentenylamin* enthält. (D. R. P. 473 215 Kl. 12q vom 28/3. 1925, ausg. 14/3. 1929.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Lesser** und **Georg Gad**, Berlin), *Darstellung des 1,6-Dimethylacenaphthenchinons*, dad. gek., daß man *1,6-Dimethylnaphthalin* mit *Oxalylchlorid* bei Ggw. eines indifferenten Lösungsm. bei niedrigen Temp. mittels AlCl₃ kondensiert. Nach beendetem Eintragen des AlCl₃ wird bis zum Aufhören der HCl-Entw. weitergerührt, die Rk.-M. mit Eis zers. u. das Lösungsm. mit Dampf abgeblasen. Der Rückstand wird nach Extraktion mit Na₂CO₃-Lsg. mit NaHSO₃-Lsg. (32%ig) bei W.-Badtemp. erwärmt u. die h. filtrierte Lsg. mit HCl gefällt. Das *Chinon* schm. bei 189—190°. (D. R. P. 470 277 Kl. 12o vom 22/11. 1925, ausg. 14/1. 1929.)

ALTPETER.

Behringwerke Akt.-Ges. (Erfinder: **Friedrich Krollpfeiffer** und **Hermann Schultze**), Marburg, Lahn, *Herstellung von Vanadylkomplexverbindungen der Chinolinreihe*, dad. gek., daß man Vanadylsalzlgg. auf alkal. Lsgg. der 7-Halogen-8-oxychinolin-5-sulfonsäuren einwirken läßt u. die gebildeten Vanadylkomplexverb. durch Ansäuern abscheidet. — Z. B. wird eine Lsg. von 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfonsäure in verd. NaOH mit einer Vanadylsalzlgg. (erhalten durch Einw. von sd. konz. HCl auf V₂O₅ unter Durchleiten von SO₂, bis eine mit W. verd. Probe rein blau ist u. Abdst. der überschüssigen HCl unter Durchleiten von SO₂) vermischt, worauf durch Ansäuern der braunen Lsg. die Vanadylverb. in grünen Schuppen ausgefällt wird; unl. in organ. Lösungsm., l. in wss. Alkalien, wird durch Erhitzen mit verd. HCl gespalten, V-Geh. 11,6%. (D. R. P. 468 300 Kl. 12p vom 11/3. 1925, ausg. 10/11. 1928.)

ALTFETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

A. Foulon, *Die Kontrolle des Dampf- und Wasserverbrauchs in Bleichereien und ähnlichen Industrien*. Kurze Angaben über geeignete Kontrollvorr. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1929. 167—68. April.) SÜVERN.

—, *Das Bleichen von Kunstseide*. Empfohlen wird Entfetten mittels Seifenlg., nötigenfalls unter Zusatz von Fettlösungsm., Waschen, Bleichen mit Superoxyd, Hypochlorit oder Cl₂. Entschlichten von Geweben muß vorsichtig vorgenommen werden. Essigsäure ist den starken Säuren vorzuziehen. (Kunstseide 11. 162. April.) SÜVERN.

H.-G. Smolens, *Das Bleichen von Baumwolle im Kier mittels Peroxyd*. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1929. 165—67. April. — C. 1929. I. 1864.) SÜVERN.

Fred. Grove-Palmer, *Knirschende Seide*. Zur Erhöhung des knirschenden Seidengriffs kann statt Wein-, Essig-, Milch- oder Ameisensäure auch H₂SO₄ verwendet werden. Eine Prüfungsmethode auf eine Behandlung mit H₂SO₄ wird mitgeteilt. (Indian Textile Journ. 39. 163—64. 28/2.) SÜVERN.

Raymond Curtis, *Färben von Seide (Organsin und Trame) „Echt gegen Sonne und Regen“*. Als Beschwerungsmittel kommt nur Tannin in den verschiedenen Handelsmarken in Betracht. Als Farbstoffe werden direkte u. saure empfohlen. Eine Tabelle geeigneter Farbstoffe mit Angaben ihrer Echtheitseigg. ist beigelegt. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 171—72. 198—99. 18/3.) SÜVERN.

—, *Von der Anfärbbarkeit der Kunstseide*. Die Ergebnisse der Unterss. von LEHNER u. JÄGER (C. 1927. II. 193) werden besprochen. Die Viscosefäden einer Fabrikation müssen, um ein gleichmäßiges Färben zu gewährleisten, unter genau denselben Spannungsverhältnissen Faden für Faden gesponnen sein. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 212. 20/3.) SÜVERN.

W. Welztien und **K. Götze**, *Die Bedingungen für die gleichmäßige Ausfärbung von Kunstseiden (ausgenommen Acetatseide) mit substantiven Farbstoffen*. IV. Mitt. über das Färben von Kunstseiden. (III. vgl. C. 1929. I. 441.) Für die Frage der egalen Anfärbung ist der Dispersitätsgrad des Farbstoffs von geringerer Bedeutung. In quantitativen Messungen wird der Einfluß der Färbetemp. auf die aufgezoogene Farbstoffmenge bei einigen substantiven Farbstoffen festgelegt u. eine gewisse Beziehung zwischen größter Farbstoffaufnahme bei mittlerer Temp. u. gutem Egalisierungsvermögen bestätigt. Verss. mit verschiedenen Zusätzen zum Färbebad sind nur von beschränktem Erfolge. Als grundlegender Faktor wird die Größe der Farbstoffaufnahme erkannt, indem alle Maßnahmen, welche eine Erhöhung dieser Größe bewirken, die gleichmäßige Ausfärbung stark begünstigen u. umgekehrt. Bei der Probe für Farbstoffe auf Egalität führt nur der Vergleich eines u. desselben Farbstoffs an färber. verschiedenen Fasern zum Ziel. Die Beziehungen zwischen Capillarität, Farbstoffaufnahme u. Egalität werden geklärt u. damit zum ersten Male einfache Regeln für die Abhängigkeit des gleichmäßigen Ausfärbens von den Färbebedingungen gegeben. Einige Folgerungen für das Färben von Mischgeweben werden besprochen. Auf die Erhöhung der Gleichmäßigkeit durch bestimmte Nachbehandlungen wird eingegangen. (Seide 34. 136—43. April.) SÜVERN.

Herbert Brandenburger, *Die Färberei der Acetatseide*. (Vgl. C. 1929. I. 2698.) Die Eigg. der Acetatseide, D., Glanz, Fülligkeit, opt. Verh., Rkk. mit Säuren, Alkali, anorgan. Salzen u. organ. Lösungsm. sind angegeben. (Kunstseide 11. 144—50. April.) SÜVERN.

Lenssen, *Egalisat in der Wollkunstseidenfärberei*. Eine Arbeitsvorschrift ist gegeben. (Melliands Textilber. 10. 300. April.) SÜVERN.

W. A. Holst, jr., *Färben von Wolle echt gegen Superoxydbleiche*. Geeignete Nachchromierungs- u. Cr-Beizen-, saure u. direkte Farbstoffe sind angeführt. (Dyestuffs 30. 33—34. März.) SÜVERN.

H. Perndanner und **J. Hackl**, *Eine neue Anwendungsmöglichkeit von Tetracarnit im Wolldruck*. Durch Mitverwendung von Tetracarnit läßt sich nicht nur das Verdampfen dampfempfindlicher Farbstoffe hintanhaltend, sondern es wurden auch bei allen untersuchten Säure- u. direkten Farbstoffen wesentliche Farbtonvertiefungen erzielt. Druckrezepte u. Druckmuster. (Melliands Textilber. 10. 310—12. April.) SÜV.

M. G. Morris, *Färben echter Töne auf Mischfilz*. Es ist auf Auswahl geeigneter Farbstoffe, auf das Arbeiten ohne Zusätze zum Färbebad, auf kurzes Kochen u. kurze Färbedauer u. genaues Aufzeichnen der zweckmäßigen Bedingungen zu achten. Brauchbare Farbstoffe sind angegeben. (Dyestuffs 30. 35—38. 48. März.) SÜVERN.

—, *Neues über die „Schwefelechtheit“ von Farbstoffen*. Normen der Echtheitskommission des Vereins Deutscher Chemiker u. die Ergebnisse der Arbeiten von A. T. KING (C. 1928. II. 1626 u. 1929. I. 577) werden mitgeteilt. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 229—30. 27/3.) SÜVERN.

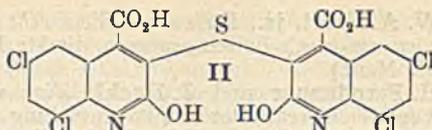
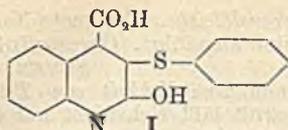
—, *Das Nigrometer*. Das Nigrometer ist ein Photometer oder Intensimeter, welches dazu dient, Schwärzegrade von schwarzen Farbstoffen festzustellen. (Laboratory 2. 21—22.) JUNG.

C. P. v. Hoek, *Die Bestimmung des Ölbedarfs von Pigmenten*. Die nach den Methoden von GARDNER-COLEMAN, sowie FASIG-WOLFF ermittelten Werte geben nicht die minimalen Ölmengen an, die zur vollständigen Benetzung der Pigmentkörnerchen eben ausreichen. Es ist nicht gleichgültig, ob man Öl in Pigment oder umgekehrt dispergiert. Die sogenannte Minimalölaufnahme ist keine Konstante, sondern eine stark veränderliche Größe, da zu viele Faktoren Einfluß auf den Ölbedarf der Pigmente haben. Vf. mißt der Best. des Ölbedarfs einstweilen keine Bedeutung bei, weil die von GARDNER u. WOLFF ermittelten Werte nicht mit denen der Praxis genügend übereinstimmen. (Farben-Ztg. 34. 1784—85. 27/4. Hilversum.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hugo Jaesschin Berlin), *Darstellung von Harnstoffderivaten von 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäureaminocarbylamiden*, dad. gek., daß man diese mit COCl_2 behandelt oder 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure (I) mit Diaminodiarylharnstoffderiv. in indifferenten Verdünnungsmitteln bei Ggw. W.-entziehender Mittel erhitzt. — Z. B. wird das 3'-Aminophenylamidderiv. von I in verd. NaOH bei Ggw. von Na-Acetat bei 45° mit COCl_2 behandelt, wobei sich das Harnstoffderiv. abscheidet, hellgraues kristallin. Pulver, ll. in alkalihaltigem W., färbt Baumwolle gelb. Beim Nachbehandeln der grundierten Baumwolle, wobei Trocknen nicht notwendig ist, mit Diazolsgg. entstehen reibechte Färbungen. — I u. 4,4'-Diaminodiphenylharnstoff werden in Toluollsg. bei 70° mit PCl_3 langsam versetzt, worauf 24 Stdn. bei 95° nachgerührt wird. Nach Abdest. des Toluols mit Dampf hinterbleibt das Harnstoffderiv. als hellgraues, in alkal. W. l. Pulver. (D. R. P. 469 654 Kl. 12o vom 3/12. 1925, ausg. 17/12. 1928.) ALTPEPER.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: Arthur Lüttringhaus, Mannheim, Heinrich Neresheimer, Ludwigshafen a. Rh., und Joseph Emmer, Mannheim, *Herstellung von Diphthaloylanthrachinonen*. Isodibenzanthrone werden einer energ. Oxydation durch Behandlung mit Chromsäure unterworfen. — Eine Lsg. von 10 Teilen Isodibenzanthron in 200 Teilen H_2SO_4 von 66° Bé wird bei 85—95° in eine Lsg. von 100 Teilen Kaliumbichromat in 600 Teilen H_2SO_4 (50%ig) eingetragen. Durch Umkristallisieren des Oxydationsprod. erhält man einen braungelben Körper, der sich in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe löst u. in alkal. Hydrosulfitslg. bei gewöhnlicher Temp. eine orangefarbene Küpe liefert, jedoch keine Affinität zur pflanzlichen Faser besitzt. (A. P. 1 706 493 vom 21/9. 1927, ausg. 26/3. 1929. D. Prior. 29/9. 1926.) ULLR.

Kalle & Co. Akt.-Ges. (Erfinder: W. Neugebauer), Biebrich a. Rh., *Darstellung schwefelhaltiger Carbonsäuren*, dad. gek., daß man Isatine (einschließlich der Substitutionsprodd., Homologen, Analogen u. 2-Deriv.) u. Thioglykolsäuren, zweckmäßig unter Anwendung kondensierender Mittel, aufeinander einwirken läßt. — Z. B. wird Isatin mit Phenylthioglykolsäure in Eg. bei Ggw. von W.-freiem Na-Acetat 20 Stdn. am Rückfluß erhitzt u. aus dem mit W. verd. Filtrat das Kondensationsprod. der Zus. I mit HCl gefällt, F. 293°, l. in wss. Pyridin, in h. A., h. Nitrobenzol, wl. in arom. KW-stoffen, l. in Na-Acetatlg. Durch Einw. starker Kondensationsmittel, wie ClSO_3H , entsteht ein gelbes Prod., l. in Alkalien, unl. in Na-Acetatlg. — Bei Anwendung von



5,7-Dichlorisatin (III) entsteht die I analoge Dichlorverb., F. 292^o. — Prod. aus Isatin u. β -Naphthylthioglykolsäure, gelbe Krystalle aus Nitrobenzol, F. 313^o, fällt aus der wss. Lsg. der Alkalisalze mit HCl zunächst farblos aus, wird dann beim Liegen oder Erwärmen gelb. — Prod. aus III u. Thioglykolsäure, braunvioletter Farbstoff, wl. in konz. H₂SO₄, unl. in wss. Alkalien, gibt mit alkal. Na₂S₂O₄-Lsg. eine orangefarbene Küpe, aus der Baumwolle u. Wolle grau gefärbt werden. Durch Zusatz von Mineralsäuren zu dem bei der Herst. des Prod. erhaltenen Filtrat wird eine Verb. der Zus. H gefällt, F. über 310^o, swl. in organ. Lösungsm. (D. R. P. 472 606 Kl. 12o vom 20/10. 1925, ausg. 5/3. 1929.)

ALTPETER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. Snowjew, Eigenschaften von Zapf- und Extraktionskolophonium. Nach Vf. ist es schwierig, eine gesetzmäßige Beziehung zwischen den Änderungen der Eigg. des Kolophoniums u. den Änderungen der gegenwärtig angenommenen Konstanten festzustellen. Die von J. FILIPOWITSCH (C. 1928. I. 1335) vorgeschlagene Best. des Nützlichkeitskoeffizienten kann zwar neben der SZ. einen Anhalt über die Brauchbarkeit des Kolophoniums in der Seifensiederei geben. Aber für die Lack- u. Farbenindustrie sind diese Konstanten vollständig ungenügend. Für letztere sind u. a. Konstanten der F. u. besonders die Färbung des Kolophoniums von Bedeutung. Von der Farbe des Kolophoniums hängt die Farbe des daraus hergestellten Halbfabrikates ab; u. auch einige Eigg., die auf die Eigg. des Lackes von Einfluß sind. Dunkle Arten von Extraktionskolophonium, wie z. B. WACHTANSCHES Kolophonium Marke E, geben so dunkle Resinate, daß sie nur zur Herst. von gewöhnlichen schwarzen (Terpentin-) Lacken u. von Firnisresinatsikkativ verwendet werden können. Sehr helle Kolophoniumsorten, wie z. B. die Zapfmarken WW des Trusts „Lessochim“, geben hellen Glycerinester, der nicht nur zur Herst. der hellsten Lacke, sondern auch für weiße Emaille verwendet werden kann. Lacke aus dunklem Kolophonium trocknen langsamer als Lacke aus hellem. Nach Vf. wird das durch die Ggw. von negativen Oxydationskatalysatoren in dunklem Kolophonium hervorgerufen. Äußerlich zeichnen sich solche Kolophoniumarten durch eine mehr oder weniger deutliche Rubinschattierung aus. Sie besitzen eine deutliche Plastizität, was auf einen großen Geh. an Beimengungen, die den F. (den Erweichungspunkt) herabsetzen, hinweist. Nach O. SMITH u. R. WOOD kommt unter diesen Beimengungen den Terpenen eine besonders wichtige Rolle als negative Oxydationskatalysatoren zu. Diese Annahme wird durch Beobachtungen bestätigt: Die am dunkelsten gefärbten u. zugleich die plastischsten, folglich die an unverseifbaren Beimengungen reichsten Kolophoniumsorten verlangsamen das Trocknen am meisten. In dieser Beziehung ist das Extraktionskolophonium bedeutend schlechter als das Zapfkolophonium. Für die Lack- u. Farbenindustrie ist nach Vf. letzteres vorzuziehen. Alle Sorten von Zapfkolophonium enthalten bedeutend weniger negative Oxydationskatalysatoren als die Sorten des Extraktionskolophoniums. Für die Herst. fetter Lacke sind letztere unbrauchbar. Umgekehrt besitzen die Sorten des Zapfkolophoniums im Vergleich mit dem Extraktionskolophonium eine geringere Ölkapazität (die Fähigkeit, größere oder kleinere Mengen Öl zur Bldg. einer Schmelze — Resinat mit Öl — von bestimmter Viscosität aufzunehmen). Aber dieser Nachteil ist nicht von so großer Bedeutung, wie die Ggw. von negativen Oxydationskatalysatoren. Die Färbung der Zapfkolophonien ist bedeutend geringer als die der Extraktionskolophonien. Vf. schlägt vor, für die Farben- u. Lackindustrie zwecks Einschätzung des Kolophoniums außer den üblichen Konstanten (SZ., VZ., Färbung, F., W.-Geh. u. Terpentineh., dem Nützlichkeitskoeffizienten u. der Menge der unverseifbaren Stoffe) noch die antioxydierende Kraft des Kolophoniums u. die Ölkapazität zu bestimmen. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 10. 24 bis 28.)

GOINKIS.

D. J. Burke, Richtlinien für die Zusammenstellung von Nitrocelluloselacken. I. Anforderungen an Kollodiumwolle, Lösungsm., Plastizitätsmittel, Verdünnungs-

mittel, Harze. Zusammenstellung der Nitrolacke. (Oil and Coal Trades Journ. 74. 1658—62, Farbe u. Lack 1929. 155—56. 164—65. 3/4. London.) KÖNIG.

Fritz Frank, *Die Bedeutung der Weißöle für die Lackindustrie*. Stellungnahme zur Arbeit von E. PYHÄLÄ (C. 1929. I. 945.) Weißöle sind von allen Mineralölen am empfindlichsten gegen Atmosphärrillen, besonders gegen Sauerstoff u. neigen zum Abbau durch Lufteinw. Es wird deshalb vor Verwendung der Weißöle als Lacköle gewarnt. (Farben-Ztg. 34. 1612—13. 6/4. Berlin.) KÖNIG.

Emil Kalman, *Kunstharze als Werkstoff für den chemischen Apparatebau*. Überblick über die chem. u. mechan. Eigg. u. die techn. Verwendbarkeit des *Haveg-Materials* in der chem. Technik zum Apparatebau. (Chem. Fabrik 1929. 169—70. 10/4. Berlin-Schöneberg.) SIEBERT.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

F. Jacobs, *Neuheiten der Kautschukindustrie. Der Peacheyprozeß*. (Vgl. hierzu A. P. 1487880; C. 1924. II. 3392.) (Caoutchouc et Guttapercha 26. 14506—09. 15/4.) LOEWEN.

J. Panem, *Verwendung von Kautschuk in der chemischen Industrie*. Es werden die verschiedenen Möglichkeiten der Anwendung von Hart- u. Weichkautschuk in der chem. Industrie, ihre Vorzüge u. die Grenzen ihrer Verwendbarkeit aufgezählt. (Rev. gén. Caoutchouc 6. No. 49. 15—17. Febr.) LOEWEN.

T. L. Garner, *Die Klebrigkeit von unvulkanisiertem Kautschuk*. Es werden die Zusammenhänge zwischen Klebrigkeit, Lichtwrkg. u. Oxydation untersucht. Die Wrkgg. werden an der Viskosität 1%/g. Lsgg. in Toluol von Kautschuk studiert, der zuvor ausgiebig mastiziert worden war. Bestrahlung des Kautschuks mit ultraviolettem Licht vor der Lsg. oder der Lsg. selbst setzt die Viskosität stark herab. Wird die Bestrahlung indes bei Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt, so wird der Kautschuk nicht klebrig, seine Lsg. verliert nicht an Viskosität, sondern es entstehen im Gegenteil beträchtliche Mengen von unl. Kautschuk. Schutzmittel, wie Aldol- α -naphthylamin, verzögern die Oxydationswrkg. u. fördern die Bldg. des unl. u. nicht klebrigen Kautschuks, die wohl als Polymerisation anzusprechen ist. In Mischungen, bei denen eine gewisse Klebrigkeit bei der Verarbeitung erwünscht ist, müssen Schutzmittel mit entsprechender Vorsicht angewandt werden. — 5 Schaubilder. (Trans. Rubber Ind. 4. 413—23. Febr.) LOEWEN.

F. Harris Cotton, *Mischen nach Volumen*. Für die Zus. von Kautschukmischungen ist die Berücksichtigung der Volumenverhältnisse meist wichtiger als die der Gewichtsverhältnisse. Es wird die Ermittlung des spezif. Gewichts, sowie die Berechnung der Volumenpreise erläutert u. ihre Anwendung an einem Mischungsbeispiel dargestellt. Bei Änderungen bestehender Mischungsvorschriften soll die Substitution eines Bestandteils durch einen anderen im allgemeinen nach Volumen, nicht nach Gewicht erfolgen. (India Rubber Journ. 77. 583—84. 20/4. The Northern Polytechnic.) LOEWEN.

Rudolf Ditmar, *Titandioxyd in der Gummiindustrie*. Titandioxyd ist ein hochwertiges, ungiftiges Kautschukpigment von hoher Deckkraft. Es wirkt in nicht zu geringen Zusätzen in den rohen Mischungen plastifizierend, durch Schutzmittel wird seine Farbe meist beeinträchtigt. Für eine Reihe von Beschleunigern (darunter Vulkacite Thiuram, P, A, H, D) wirkt es aktivierend. Für Kaltvulkanisate eignet sich besonders kolloides TiO₂. (Kautschuk 5. 79—81. April. Graz.) LOEWEN.

A. D. Luttringer, *Die Verwendung von „Catalpo“ in der Kautschukindustrie*. Einige Mischungsvorschriften für die Verwendung von Catalpo, einer Kaolinart. (Caoutchouc et Guttapercha 26. 14389—90. 15/3.) LOEWEN.

T. J. Drakeley und **W. F. O. Pollett**, *Kaolin als Verstärkungsmittel in Kautschukmischungen*. 6 Sorten von Kaolin wurden zugleich mit 2 Sorten von Gasruß auf ihre Verstärkungswrkg. in Kautschukmischungen untersucht. Die Ergebnisse sind in 22 Tabellen u. 28 Schaubildern niedergelegt. Es wurde mit einer Grundmischung aus 100 Tln. hellem Crepekautschuk, 5 Tln. ZnO, 4 Tln. S u. 1 Tl. Diphenylguanidin gearbeitet. Diese vulkanisiert nicht zu langsam (es waren rund 1500 Proben auszuführen), sie ist einigermaßen unempfindlich gegen leichte Schwankungen der Vulkanisation, wie sie in der Praxis unvermeidbar sind, u. enthält prakt. keinen Füllstoff, der die Wrkg. der zu prüfenden Verstärker beeinflussen könnte. Die mechan. Prüfungen erfolgten mit 3 mm starken Ringen, die in möglichst gleichartiger Weise hergestellt waren, auf einer SCHOPPER-Maschine. Im wesentlichen ergab sich folgendes. Alle

Kaolinsorten wirkten nicht verzögernd, einige sogar beschleunigend (Wrkg. von vorhandenem Alkali), die Gasruße verzögerten die Vulkanisation. Zugabe kleiner Mengen Stearinsäure beeinflusste die beschleunigende Wrkg. der Kaoline kaum, hob aber die Verzögerung durch die Gasruße auf. Die Beeinflussung des Vulkanisationsverlaufs durch Kaolin wie Gasruß war ungefähr der zugesetzten Menge proportional. Im Winter u. im Sommer beobachtete Festigkeitswerte sind nicht streng vergleichbar. Die Mischungen wurden mit von 10 zu 10% steigenden Mengen Kaolin (bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk) hergestellt. Bis zu den höchsten untersuchten Gehalten verschoben steigende Zusätze an Kaolin die Zug-Dehnungskurve in Richtung zur Zugachse, wie es für Verstärker charakterist. ist. Die untersuchten Kaoline erhöhten die Reißfestigkeit der Grundmischung erheblich bis zu Mengen unter etwa 18 Vol.-% vom Kautschukgeh. In den untersuchten Mischungen erhöhte der feinst aufbereitete Kaolin die Reißfestigkeit in stärkerem Maße als das gleiche Volumen an Gasruß, sofern die Füllung nicht 20% an Vol. überstieg. Die Kaoline steigerten die elast. Energieaufnahme der Grundmischung beträchtlich. Die Höchstwerte wurden meist bei 12 Vol.-% Kaolinzusatz beobachtet. Gewöhnlicher Kaolin verstärkt wesentlich nur bei geringen Zusätzen, versagt dagegen bei so hohen Zusätzen, wie sie bei den besseren Kaolinsorten noch wirksam sind. Die Kaoline ergaben ein höheres Maximum der elast. Energieaufnahme als die Gasruße, versagten aber bei so hohen Vol.-Zusätzen wie bei dem besseren Gasruß. Stearinsäure hatte bei Mischungen mit feinstem Kaolin ungünstigen Einfluß auf die mechan. Festigkeit, günstigen dagegen bei Gasruß. Geringe Stearinsäurezusätze hatten keinen merklichen Einfluß darauf, bei welchen Vol.-zusätzen an Kaolin oder Gasruß die höchste Energieaufnahme erzielt wurde. Die Neigung der Zugdehnungskurve wurde durch die Verstärker gegenüber der Grundmischung erhöht, erreichte indes in einigen Fällen einen Höchstwert, um bei weiteren Zusätzen wieder abzunehmen. Die Strammheit einer Mischung ist am besten durch die Dehnung bei einer bestimmten Belastung (1600 g/qmm) auszudrücken. Beide Gasruße erhöhten die Strammheit der Mischungen in stärkerem Maße als gleiche Voll. eines der Kaoline. Zusatz von Stearinsäure beeinflusste diese Wrkg. von Gasruß u. Kaolin bei geringem Füllungsgrad kaum, verbesserte aber bei höheren Vol.-Zusätzen. Die versteifende Wrkg. der Verstärker ist weitgehend unabhängig von der Einw. auf die Reißfestigkeit. Der Konkavitätsfaktor von WIEGAND wird durch die verschiedenen Kaolinsorten bei Zusatz gleicher Voll. in nahezu gleicher Weise beeinflusst, stärker dagegen durch gleiche Voll. Gasruß erhöht. Mit steigenden Zusätzen verringert sich der Einfluß auf den Konkavitätsfaktor; kleine Mengen Stearinsäure sind ohne nennenswerten Einfluß. Einjährige Lagerung eines hochraffinierten Kaolins unter den ungünstigen Bedingungen eines chem. Laboratoriums setzte die Wrkg. etwas herab. (Trans. Rubber Ind. 4. 424—60. Febr. London N. 7, Northern Polytechnic., Department of Chemistry and Rubber Technology.) LOEWEN.

J. R. Scott, *Über das Verhalten von Berliner Blau und einigen anderen Ferrocyaniden in Kautschuk.* Berliner Blau beeinflusst Kautschuk in eigentümlicher Weise. Sein Verh. wurde im Vergleich mit Turnbells Blau, Blei- u. Zinkferrocyanid untersucht. Da die Teilchengröße nur wenig über der von Gasruß liegt, wurde auch dieser in einigen Fällen mit herangezogen. Es wurde geprüft erstens das Verh. der Ferrocyanide in unvulkanisierten Mischungen bei Ggw. u. Abwesenheit von S u. zwar in bezug auf Plastizität, Löslichkeit u. Alterung, zweitens die Eignung von Berliner u. Turnbells Blau als Farbstoff, drittens der Einfluß der Ferrocyanide auf die mechan. Eigg. der Vulkanisate frisch, bei natürlicher u. künstlicher Alterung, bei welcher letzterer auch die Gewichtszunahme verfolgt wurde. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Tabellen u. Kurven zusammengefaßt. Blei- u. Zinkferrocyanid sind von wenig ausgesprochener Wrkg. Berliner u. Turnbells Blau dagegen erweisen sich als überwiegend schädlich, da sie sich bei der Vulkanisation z. T. unter Bildung giftiger Prodd. (Blausäure) zersetzen, die Alterung ungünstig beeinflussen, Nachteile, die sich durch geeignete Zus. der Mischungen teilweise ausgleichen lassen, denen aber kein Vorteil gegenübersteht, außer der Möglichkeit, transparente blaue Mischungen herzustellen. (Trans. Rubber Ind. 4. 374—95. Febr.) LOEWEN.

R. Thiollet und G. Martin, *Versuch einer rationellen Einteilung der Vulkanisationsbeschleuniger.* Die Einteilung soll berücksichtigen 1. die Zeit, die zur Verfestigung der Mischungen bei verschiedenen Tempp. erforderlich ist; 2. die Zeit, die bei verschiedenen Tempp. zur Erzielung des (mechan.) Vulkanisationsoptimums benötigt wird; 3. die Alterung; 4. ergänzend die Eigg. als Erweichungsmittel u. den Einfluß

verschiedener Füllstoffe auf die Wrkg. der Beschleuniger. Der vorliegende Abschnitt beschäftigt sich mit Punkt 1. In einer Grundmischung aus 100 Tln. hellem Crepe, 5 Tln. ZnO, 1 Tl. Palmöl u. 0,5 Tl. Stearinsäure wurden 13 Beschleuniger jeweils mit entsprechenden Schwefelzusätzen (Tabelle) vulkanisiert. 2 mm starke Proben wurden in kleinen Aluminiumformen in einer Presse den verschiedenen Temp. ausgesetzt u. von 10 zu 10 Min. die Verfestigung geprüft. So wurden zunächst je zwei Punkte gefunden, bei denen Verfestigung noch nicht oder schon eingetreten war. Zwischen diesen Punkten wurde dann nochmals mit Intervallen von 1 oder 2 Min. der genaue Verfestigungspunkt ermittelt. Als Kennzeichen der Verfestigung gilt es, daß die Mischung, ohne vulkanisiert zu sein, doch leicht aus der Form geht, ohne an den Flächen zu haften oder Fäden zu ziehen, daß frische Schnittflächen noch Klebfähigkeit zeigen, u. daß die Mischung kurz v o r dem Verfestigungspunkt bei rascher Erwärmung auf höhere Temp. weicher, d a n a c h aber nerviger wird. Es ist die Erscheinung, die sich auf der Walze oder in der Spritzmaschine als Anbreiten bemerkbar macht. Für jeden Beschleuniger ergibt sich so eine Temperaturzeitkurve (Schaubild). Nach diesen lassen sich 6 Gruppen aufstellen: die erste (Vertreter Zinkisopropylxanthat) verfestigt rasch selbst bei niedriger Temp. Die zweite wirkt weniger schnell (Vertreter Zinkmethylphenyldithiocarbamat) u. kann mit Vorsicht auf den Walzen benutzt werden. Die dritte (z. B. Thiocarbanilid), vierte (Mercaptobenzothiazol) u. fünfte (bisubstituierte Guanidine) wirken langsamer u. bei steigenden Temp. u. bieten somit erhöhte Sicherheit. Zu beachten ist, daß Tetramethylthiuramdisulfid, das in Gruppe 4 gehört, wenn Vulkanisation nur eingeleitet ist, außerordentlich schnell weitervulkanisiert. Die sechste Gruppe (z. B. Triphenylguanidin) ist am wenigstens empfindlich u. dementsprechend für Arbeiten in der Spritzmaschine geeignet. Besondere Wrkgg. werden bei Kombination zweier Beschleuniger erzielt, u. zwar sowohl Steigerung, wie auch Verzögerung. (Caoutchouc et Guttapercha 26. 14494—96. 15/4.) LOEWEN.

J. Soudier, *Über die Chlorschwefelvulkanisation*. Nicht näher bezeichnete Katalysatoren sollen die Chlorschwefelvulkanisation gummierter Stoffe günstig beeinflussen. (Caoutchouc et Guttapercha 26. 14389. 15/3.) LOEWEN.

F. Kirchhof, *Über die Wirkung von Mischungen von Rohozokerit mit Agerite auf die Alterung von Kautschukmischungen*. Nachdem früher festgestellt worden war, daß Rohozokerit ein gutes Alterungsschutzmittel darstellt, wurde untersucht, ob sich diese Wrkg. mit der anderer Schutzmittel kombinieren läßt, um einerseits mit dem Zusatz von Rohozokerit nicht zu hoch gehen zu müssen, andererseits die teuren Schutzmittel durch das billigere Ozokerit zu ersetzen. Es zeigte sich, daß eine Mischung von Rohozokerit mit 3—5% Zusatz von Agerite sehr günstige Eig. besitzt. Setzt man sie Kautschukmischungen in der Weise zu, daß der Ageritegeh. 0,1% der Kautschukmischung entspricht, so erhält man Vulkanisate mit besseren mechanischen u. Alterungseigg., als bei Zusatz von 1% Agerite allein. Dabei gewährt die Einmischung des Agerite nach dem Verschmelzen mit Ozokerit eine höhere Gewähr für gleichmäßige Verteilung als die des reinen Prod. (Caoutchouc et Guttapercha 26. 14501—03. 15/4.) LOEWEN.

Frank A. Bath, *Hartgummistaub und seine neue Entwicklung: direkte Verformung des Staubes*. Beschreibung der Arbeitsverf. bei der Rissik, Fraser & Co. Ltd., Croydon. Bei der Herst. des Hartgummis wird besonders auf Reinheit der Rohstoffe, auf genaue Einhaltung der geeignetsten Temp. während des Mischens u. während der Vulkanisation geachtet. Die weitere Verarbeitung, Mahlen, Sieben, Entfernen von Metall, Einsacken, ist vollkommen mechanisiert u. wird unter Luftausschluß durchgeführt. Das Verformen des Staubes zu fertigen Artikeln ist durch 6 Patente gestützt u. gewährt gegenüber der sonst üblichen Herst. von Hartgummiformartikeln Vorteile, wie sie sonst bei der Verarbeitung synthet. Preßmassen zu erzielen sind, die indes nicht die hohen elektr. Vorzüge des Hartgummis besitzen. (Caoutchouc et Guttapercha 25. 14222—24. 15/11. 14262—63. 15/12. 1928.) LOEWEN.

—, *Dynamometer System Pierre Breuil, patentiert in allen Ländern*. Ausführliche Beschreibung von Bau u. Wirkungsweise des Apparates. Er dient zur Prüfung von Geweben, Kautschuk, Fäden, Schnüren, dünnen Blechen auf Zug, Druck, einfache u. mehrfache Biegung, zur Best. von Abnutzung, Reibungskoeffizienten, Plastizität, bei gewöhnlicher wie bei erhöhter oder erniedrigter Temp., u. ermöglicht die automat. Aufnahme der entsprechenden Diagramme. (Caoutchouc et Guttapercha 26. 14405 bis 14434. 15/3.) LOEWEN.

—, *Elastodurometer System Pierre Breuil*. Französ. u. engl. Beschreibung von

Bau u. Wirkungsweise des App. (Caoutchouc et Guttapercha 26. 14435—46. 15/3.)
LOEWEN.

Westfield River Paper Co., Russell, übert. von: Gerhardt Emil Grimm, Springfield, Massachusetts, V. St. A., *Kautschukschichten*. Man bringt Kautschukschichten auf glatte, mit einem Lack überzogene, nicht klebende Papierstreifen u. rollt auf. Die Kautschukschicht wird hierdurch gegen die Einw. von Luft geschützt. (Can. P. 270 206 vom 16/12. 1925, ausg. 26/4. 1927.)
FRANZ.

J. L. Major, London, Ruß. Von den Wänden eines Ofens aus ragt eine Anzahl von geneigt angeordneten Flächen verschieden weit in das Innere des Ofens hinein. Über diese fließt das zu verflüchtende kohlenstoffhaltige Öl wasserfallartig herab; die zur (unvollständigen) Verbrennung erforderliche Luft wird von der Seite her zugeführt. (E. P. 303 632 vom 6/12. 1927, ausg. 31/1. 1929.)
KÜHLING.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

D. B. Spoelstra, *Über das Bambaöl und über die Terpene und höhersiedenden Fraktionen des Cajeputöls*. Das vom Vf. untersuchte Bambaöl war schwach gelb, roch deutlich nach Pinen u. besaß D_{15}^{15} 0,9326, $n_D^{20} = 1,4816$, $[\alpha]_D = +33,6^\circ$, SZ. 1,8, EZ. 3,0, OCH_3 -Geh. 6,799%. L. in $\frac{1}{2}$ Vol. 80%/ig. u. in 9 Voll. 70%/ig. A. 325 g lieferten unter 18 mm: 1. 175 g von 49—58°; 2. 16 g von 58—71°; 3. 42,5 g von 71 bis 105°; 4. 70 g von 158—161°. Die 1. Fraktion war wesentlich *d*- α -Pinen, $Kp_{.20}$ 52—54°, $Kp_{.700}$ 155—157°, D_{15}^{15} 0,8622, $n_D^{20} = 1,4661$, $[\alpha]_D = +40,4^\circ$. Die 2. u. ein kleiner Rückstand der 1. Fraktion lieferten, über Na fraktioniert, ein Gemisch von *d*-Limonen u. *Dipenten*, $Kp_{.700}$ 170—177°, D_{15}^{15} 0,8560, $n_D^{17.9} = 1,4728$, $[\alpha]_D = +43,7^\circ$. Die 3. Fraktion, durch Kochen mit 10%/ig. alkoh. KOH von Estern befreit, lieferte *d*- α -Terpineol, $Kp_{.759}$ 216—218°, D_{15}^{15} 0,9392, $n_D^{20} = 1,4827$, $[\alpha]_D = +49^\circ$. Die 4. Fraktion bestand hauptsächlich aus *Dillapiol*, $Kp_{.15}$ 161—162°, D_{15}^{15} 1,1598, $n_D^{17} = 1,5305$ (vgl. DELÉPINE u. LONGUET, C. 1926. II. 1410). Aus der 5. Fraktion wurden wenig Krystalle von F. 113—118° unbekannter Natur isoliert. Zus. des Öls in % ca. 47 *d*- α -Pinen, ca. 5 *d*-Limonen + *Dipenten*, 15 *d*- α -Terpineol, 24 *Dillapiol*, ca. 0,04 unbekannte Substanz. — Vf. hat in einem *Cajeputöl* einige bisher nicht darin aufgefundene Bestandteile festgestellt. Das Öl besaß D_{15}^{15} 0,9219, $n_D^{20} = 1,4649$, $[\alpha]_D = -2,8^\circ$, SZ. 1,3, EZ. 8,0, nach Acetylierung 32,8, Cineolgeh. 67%. L. in 1 Vol. 80%/ig. A. Aus 1210 g wurden 949 g Cincolfraction, $Kp_{.14}$ 58—62°, abgetrennt, nach 3-maliger Dest. D_{15}^{15} 0,9156, $n_D^{18.7} = 1,4604$, $[\alpha]_D = -3,8^\circ$, also kein reines Cineol. Nach Entfernung des Cineols mit 50%/ig. Resorcinls. aus der Gesamtfraction blieben 82 g eines stark nach Limonen riechenden Öls. Daraus wurden durch Fraktionieren *l*- α -Pinen u. ein Gemisch von *l*-Limonen + *Dipenten*, $Kp_{.14}$ 174—176°, D_{15}^{15} 0,8496, $n_D^{20} = 1,4746$, $[\alpha]_D = -33,4^\circ$, abgeschieden. Aus den über 85° (14 mm) sd. Fraktionen des ursprünglichen Öls wurden isoliert: 1. *d,l*- α -Terpineol. 2. *Sesquiterpene*. Eine Mittelfraktion zeigte Zus. $C_{15}H_{24}$, $Kp_{.22}$ 131—138°, $D_{17.5}^{17.5}$ 0,9054, $n_D^{20.7} = 1,5023$, $[\alpha]_D = +4,3^\circ$, Gemisch von viel bi- u. wenig monocycl. KW-stoffen. Dehydrierung mit S ergab Cadalin u. wenig *Azulen*. 3. *Sesquiterpenalkohole*. Hauptfraktion von $Kp_{.20}$ 160—165°, $D_{15.0}^{15.0}$ 0,9758, $n_D^{17.5} = 1,5086$, hauptsächlich $C_{15}H_{26}O$. Daraus durch Kochen mit 85%/ig. Ameisensäure ein KW-stoffgemisch $C_{15}H_{24}$ von $Kp_{.15}$ 134—139°, $D_{16.0}^{16.0}$ 0,9168, $n_D^{20} = 1,5126$, zu etwa gleichen Teilen mono- u. bicycl. Dehydrierung mit S ergab Cadalin. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 48. 372—76. 15/3. Amsterdam, Kolonial-Inst.)
LINDENBAUM.

Axel Jermstad, *Beitrag zur Kenntnis des norwegischen Wacholderöls*. II. *Über die Terpene und andere Bestandteile des Öls*. (Vgl. C. 1928. II. 2296.) Der in verd. A. unl. Anteil des Öls wurde nach dem Auswaschen mit W. u. Trocknen im Vakuum fraktioniert. Es konnten folgende Bestandteile nachgewiesen werden: *l*- α -Pinen (*Nitrosochlorid* F. 109—110°; *Pinennitrol-Piperidin* F. 118—119°; Oxydation zu *Pinonsäure*, *Pinonsäure-Semicarbazon* F. 208—209°); *Camphen* (Überführung in *Isoborneol*); *Sabinen* (Oxydation zu *Sabinensäure* F. 54—55°); *Terpinen* (*Terpinen-Nitrosit* F. 154 bis 155°, *Terpinen-Erythrit* F. 237—238°); es wurde ferner *Terpinenol-4* festgestellt, welches durch das Ausschütteln mit verd. A. nicht völlig entfernt worden war; *Bornylacetat* u. *Kadinen* konnte nicht nachgewiesen werden. Vf. führt dies auf die primitive Dest.-Methode der norweg. Destillateure u. die Verwendung ganzer u. nicht gemahlener

Beeren zurück. (Riechstoffind. 4. 44—45. März. Oslo, Pharmakolog. Inst. d. Universität.) ELLMER.

L. S. Gleichitch und R. Naves, *Über das Citronen-Petitgrainöl*. Das durch W.-Dampfdest. aus den Blättern u. Zweigen des Citronenbaums erhaltene äther. Öl zeichnet sich durch besonders feinen Geruch aus. Vff. haben ein aus Sizilien stammendes Öl analysiert. D_{20}^{15} 0,875; $\alpha_D = 21^\circ 25'$; $n_D^{20} = 1,4739$; l. in 3—5 Voll. 85%ig. A. mit leichter Trübung u. in $\frac{1}{2}$ Vol. u. mehr 90%ig. A., SZ. 1,12; EZ. 42,7. Es wurden folgende Bestandteile festgestellt: *Citral* (15%); (α -*Citryl*- β -*naphthocincohinsäure* F. 199°); *Pyrrrol*, *Furfurol* (Farbrkk. mit HCl-benetztem Fichtenholzspan u. mit einer Lsg. von Anilinchlorhydrat in Anilin); *Camphen* (Überführung in *Isoborneol* F. 210°); *d*- α -*Pinen* (Oxydation zu *Pinonsäure*, F. 202°); *Cineol* (*Jodolverb.*, F. 112—114°); *Linalool* (α -*Naphthylurethan*, F. 52°); *Geraniol* (*Diphenylurethan*, F. 82°); *Nerol* (*Tetrabromid*, F. 118—118,5°); *Sesquiterpene* u. ein cycl. *Sesquiterpenalkohol*; ein gaiacol-ähnlich riechendes *Phenol* (*Phenylurethan*, F. 133,5—134°; *Benzoylverb.*, F. 107—108°); *Verseifungssäuren*: *Geraniumsäure* (Isomerisation zu *Isogeraniumsäure*, F. 103°); *Essigsäure* (Silbersalz); Spuren von kristallisierenden *N-haltigen Basen*. Die quantitative Zus. ist eswa folgende: 55% *Terpene*; 4% freies-*l*-*Linalool*; 3% freies *Geraniol* u. *Nerol* (1:1); 2% *Linalool* u. *Terpineol* als Acetate; 10% *Geraniol* u. *Nerol* als *Geraniol* u. *Acetat*; 15% *Citral*; 2% *Sesquiterpenkörper*; 3% *gebundene Säuren* (*Geranium*-u. *Essigsäure*). (Parfums de France 7. 60—66. März.) ELLMER.

Arno Müller, *Die Muskatellersalbei*. Umfassendes Referat über Kultur, Dest., Extraktion, wissenschaftliche Erforschung, Bedeutung in der Parfümerie, Preis. Zusammenstellung der physikal. Konstanten der Öle verschiedener Produktionszentren. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 127—30. 25/3.) ELLMER.

G. Génin, *Die Mecanochemie und die Parfümerieindustrie*. Auf Grund der neusten Kenntnisse der Kolloid-Chemie sind eine Anzahl Kolloidmühlen konstruiert worden, welche mit Erfolg zum Emulgieren der zu Cremes u. Zahnpasten dienenden Massen, sowie zur Pomadenauswaschung u. zur kalten Verseifung verwendet werden können. 3 der Haupttypen werden genau beschrieben. Abb. (Rev. Parfümerie 9. 15—17. Jan.) ELLMER.

William A. Poucher, *Perfumes, cosmetics, and soaps: with especial reference to synthetics*. Vol. 2. 3rd ed., rev. and enl. London: Chapman & Hall 1929. (536 S.) 8°. 25 s. net.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

E. Peltz, *Dünnsaftschwefelei*. Die Endsaturation u. Reinigung des Dünnsaftes nach WEISBERG brachte keine wesentliche Aufhellung, sondern verbrauchte bedeutende S-Mengen zur Ausscheidung von CaS. Es wurde daher nur in der III. Saturation stärker geschwefelt u. so teilweise mit sauren Säften gearbeitet, ohne daß Inversion eintrat. Vor dem Einkochen wurde der Saft in einer besonderen Station wieder alkal. gemacht. Hierdurch wird die Alkalität auf 0,015—0,02 u. der CaO-Geh. auf 0,003% herabgedrückt. Es wird einerseits eine günstige Einw. auf die Aufhellung des Saftes u. die Oberflächenspannung erzielt, andererseits ist die Abscheidung in den Verdampfapp. so gering, daß man während 5 Wochen u. mehr ohne Auskochen arbeiten kann. Kurvenbild u. Tabelle geben über Farbe u. Asche nähere Angaben (vgl. THIELEPAPE u. MEIER, C. 1928. II. 945). (Dtsch. Zuckerind. 54. 393. 20/4. Wismar, Zuckerfabrik.) LANGE.

Sprockhoff, *Beiträge zur Betriebskontrolle in Stärkefabriken*. (Forts. von C. 1929. I. 1400.) Beschreibung von zwei neuen App., einer Laboratoriumsüberlaufzentrifuge, sowie einer Vorr. zur Best. auswaschbarer Stärke. (Ztschr. Spiritusind. 52. 124. 11/4. Forschungsinst. f. Stärkefabrikation.) LUCKOW.

B. Elema, *Zur Bestimmung der Stärke mit Hilfe des Interferometers nach Dr. O. Wolff*. Das Verf. nach WOLFF (vgl. C. 1924. I. 2907) gibt im Vergleich zu den Werten aus anderen Analysemethoden oft außerordentlich viel niedrigere Zahlen. Als Erklärung hierfür fand Vf., daß bei der Best. der Stärke nach WOLFF durch das Verreiben des zu untersuchenden Pflanzenmaterials mit Sand ein erheblicher Teil der Stärke in Lsg. gehen kann, in einzelnen Fällen von 8—16%. Vf. änderte die Best. der gel. Stärke nach VON FELLEBERG etwas ab, so daß die Analysendauer beträchtlich abgekürzt wurde. — Werden beim Verreiben mit Sand während 10 Minuten Stärkekörner beschädigt, so greift Diastase diese bei gewöhnlicher Temp. an, während das

bei unbeschädigten Körnern nicht der Fall ist. (Ztschr. angew. Chem. 42. 199—201. 23/2. Veendam, Holland, Laboratorium des „Aardappelmeelverkoopbureau“.) LUCK.

D. E. Fowler und **J. F. Snell**, *Analyse von Ahornprodukten. X. Studium und Abänderung der Canadischen Bleimethode.* (IX. vgl. C. 1927. I. 2866.) Die zur Aufdeckung von Verfälschungen von Ahornsirupen (mit raffiniertem Zucker) übliche Canad. Bleimethode (CBM.) ergab bei genauer Nachprüfung folgende experimentelle Fehlerquellen: Durch die Bldg. von Rissen u. Sprüngen im Nd. treten Unregelmäßigkeiten beim Waschen mit h. W. auf, die durch Dekantation u. Zentrifugieren ausgeschaltet werden können. Die Vermehrung des Vol. des Waschwassers führt zu niedrigeren Pb-Zahlen. Die Pb-Fällung ist l. in Saccharoselsg. u. im Überschub der bas. Pb-Acetatlg. Verschiedene Sirupe ergeben maximale Fällung mit verschiedenen Mengen des Reagens. Durch Waschen mit W., das wärmer ist als die Zimmertemp. (40, 60, 80 u. 100°) werden niedrigere Resultate erhalten. Der Nd. vermehrt sich etwas mit wachsendem Zeitintervall zwischen Fällung u. Filtration. Auf Grund dieser Beobachtungen wurde folgende Verbesserung der CBM. ausgearbeitet. Man löst eine 25 g Trockensubstanz entsprechende Menge des Sirups im 100 cem-Meßkolben u. füllt nach Auffüllen mit W. bei 20° 20 cem dieser Lsg. mit 2 cem bas. Pb-Acetatlg. (Kochen von 280 g von HORNS trockenem bas. Pb-Acetat mit 500 cem W. u. Verd. der vom Ungelösten abgegossenen Fl. nach Erkalten mit W. auf eine D. 1,25 bei 20°). Nach 2-std. Stehen in geschlossenem Gefäß wird in einen 25 cem fassenden gewogenen Goochtiiegel mit mindestens 3 mm dicker Asbesteinlage filtriert u. 4-mal mit k. W. gewaschen, ehe noch die frühere Fl. völlig abgelaufen ist. Die Geschwindigkeit der Filtration darf hierbei 40 Tropfen pro Min. nicht überschreiten. Das Gewicht des bei 100° getrockneten Nd. wird mit 20 multipliziert.

XI. *Zusammensetzung der Canadischen Bleifällung.* Die nach der CBM. (Waschen mit h. W.) erhaltenen Ndd. von 3 Ahornsirupen wurden nun analyt. untersucht. — **Best. des Gesamt-Pb.** Neutralisation der mit 2-n. HNO₃ vom Asbest gel. Fällung mit NaOH, Fällung nach Ansäuern mit Eg. mit K₂CrO₄, Trocknen u. Wägen. — **Best. des bas. Pb.** Das Filtrat u. die Waschwässer der CBM. werden mit 10 cem 0,5-n. Oxalsäure behandelt, worauf das sich hierbei ergebende Filtrat mit 0,1-n. NaOH titriert wird. Zugleich wird ein Leervers. durchgeführt mit 2 cem der Pb-Subacetatlg., der an Stelle des Ahornsirups 25 cem Saccharoselsg. zugesetzt werden. Der Unterschied im Betrag des neutralisierten Alkalis im Leer- u. eigentlichen Vers. unter Berücksichtigung der Acidität des Ahornsirups stellt die Alkalinität des Nd. vor, die auf %/0 bas. Pb im Nd. ungerechnet wird. — **Best. der organ. Säuren.** Die fein zerriebene Fällung wurde mit dem Asbest in 100 cem W. aufgeschwemmt u. die zum Sd. erhitzte Fl. bis zum Erkalten mit H₂S behandelt (wiederholt). — **Best. von Cu.** H. Verbrennung des Pb-Nd. samt dem Asbest im O₂-Strom im elektr. geheizten Rohr unter Berücksichtigung des von Asbest herrührenden W. durch einen Leervers. mit Asbest. Im Porzellanschiffchen hinterbleiben Pb u. PbO. — **Best. der Malonsäure.** Umsetzung der Mischung zahlreicher Pb-Fällungen mit H₂S, Konz. von 1500 cem auf 200 cem, Kochen mit Entfärbungskohle u. Filtration. Die Titration eines Teiles des Filtrats mit 0,05-n. NaOH ergibt die Gesamtsäuren u. die Polarisation der neutralisierten Lsg. mit u. ohne Sättigung durch Uranylacetat die Malonsäure. Aus diesen Analysen ergab sich, daß der zwischen 72,64—67,58% schwankende Geh. an Gesamt-Pb mit sinkendem Canad. Pb-Geh. wächst; ebenso steigt der Geh. an bas. Pb leicht an mit sinkenden Canad. Pb-Wert. Der Unterschied zwischen Gesamt-Pb- u. bas. Pb-Wert überschreitet erheblich den Betrag an Pb, der den durch H₂S in Freiheit gesetzten Säuren äquivalent ist. Der Geh. an Malonsäure beträgt 97% der durch H₂S freigemachten Säuren. Die Fällungen nach der CBM. ergaben 11,1—12,2% C u. 1,15—1,46% H, woraus folgt, daß viel C-reichere Substanzen als Pb-Malat vorhanden sind. Die Geruchs- u. Farbstoffe in den Ahornsirupen scheinen durch Behandlung mit bas. Pb-Acetat gefällt zu werden (Tabellen u. Kurven). (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 8—13. 15/1. Canada, Macdonald Coll. u. Mc Gill- Univ.)

HERZOG.

XV. Gärungsgewerbe.

Herzberg, *Aus dem Leben der Hefe.* Kurze zusammenfassende Darst. der Hefeforschung sowie der gesamten Hefetechnologie. (Schweizer. Wein-Ztg. 37. 58—59. 5/2. Trier.)

LUCKOW.

Max Speter, *Zur Geschichte des Alkohols.* Vf. zeigt, daß die von E. D. VON

LIPPMANN über den Ursprung u. das erste Auftauchen von destilliertem A. 1913 aufgestellten „Leitsätze“ dem Sinne nach in ähnlicher Weise zum Teil schon 1725 von GOTTLIEB SAMUEL TREUER veröffentlicht worden sind. (Ztschr. Spiritusind. 52. 125—26. 11/4. Berlin-Wilmersdorf.) LUCKOW.

Eduard Jacobsen, *Einiges über die Rektifikation von Rohspiritus*. Das beste Mittel zur Entfesselung ist die Kohle. Vf. beschreibt kurz das Arbeitsverf. u. gibt dann verschiedene Methoden an, in einfacher Weise durch Handverrs. den ungefähren Fuselgeh. eines Spiritus festzustellen. (Oesterreich. Spirituosen-Ztg. 28. No. 5. 6. 31/1. Berlin.) LUCKOW.

A. Ullrich, *Die Gewinnung des Glycerins durch Gärung*. Eingehende Besprechung der bisher bekannt gewordenen Verff. (Metallbörse 19. 509—10. 6/3. 621—22.) LUCK.

Curt Luckow, *Alkohol in fester Form*. (Schweizer. Wein-Ztg. 37. 27—28. 49—50. 70—71. 12/2. — C. 1928. II. 2200.) LUCKOW.

Otto von Keubler, *Das Kalkdruckverfahren zur Herstellung von wasserfreiem Alkohol*. Vf. beschreibt eingehend die Arbeitsweise u. hebt dabei besonders die Vorteile gegenüber dem bisher angewandten Kalkverf. hervor. (Chem. Apparatur 16. 33—35. 25/2. Ztschr. Spiritusind. 52. 147—48. 2/5. Darmstadt, Techn. Abt. d. Firma E. MERCK.) LUCKOW.

M. Rüdiger und E. Mayr, *Die Weinschönung*. Vff. erweitern ihre frühere Veröffentlichung (vgl. C. 1928. II. 946) durch eingehendere Beschreibung der insbesondere mit Gelatine vorgenommenen Schönungsverss. unter Hinzufügung von Tabellen u. graph. Darst. u. stellen eine Theorie der Schönung auf. (Kolloid-Ztschr. 47. 141—55. Febr. Hohenheim, Landwirtschaftl. Hochschule.) LUCKOW.

Eduard Jacobsen, *Die verschiedenen Zuckerarten und die Zuckerbestimmung der Getränke*. Es wird das Verf. zur Best. des Invertzuckers mittels FEHLINGScher Lsg. in einer einfachen, auch für den Praktiker leicht zu handhabenden Ausführungsweise beschrieben. (Oesterreich. Spirituosen-Ztg. 28. No. 16. 4. Nr. 17. 3. 18/4. Berlin.) LUCKOW.

Curt Luckow, *Aufklärung der Kundschaft über die Ungenauigkeit der Alkoholspindlung im Original*. Vf. zeigt an Beispielen, wie sehr die Fabrikanten zu ihrem eigenen Schaden arbeiten, wenn sie in extrakthaltigen Spirituosen den Alkoholgeh. direkt durch Spindelung im Original, anstatt erst im Destillat ermitteln wollen. Die Unterschiede zwischen beiden Bestst. verringern sich um so mehr, je extraktarmer die Erzeugnisse sind. (Brennerei-Ztg. 46. 67. Ztschr. Spiritusind. 52. 125. 3/4. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe, Abt. f. Trinkbranntwein- u. Likörfabrikation.) LUCKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Destillation von Gärungsglycerin*. Die glycerinhaltigen Rückstände werden bei hoher Temp. in Ggw. einer Gasatmosphäre pulverisiert, so daß das Glycerin rasch verdampft u. alsdann kondensiert wird. Um Zers. des Glycerins zu vermeiden, wird die Verdampfung, die zweckmäßig bei Temp. über 225° stattfindet, in Retorten ausgeführt, die mit Cu ausgekleidet sind. (F. P. 654 596 vom 23/5. 1928, ausg. 8/4. 1929. A. Prior. 11/11. 1927.) ULLRICH.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Eduard Jacobsen, *Kälte als Konservierungsmittel*. Vf. behandelt das Konzentrieren von Fl. durch Ausfrierenlassen in bezug auf die Getränkeindustrie sowie die von BLANK u. GERLACH gesammelten Erfahrungen über die Konservierung von frischem Beeren-, Kern- u. Steinobst in Kühlräumen. (Oesterreich. Spirituosen-Ztg. 28. No. 8. 4. 21/2. Berlin.) LUCKOW.

Eduard Jacobsen, *Herstellung von Citronensaft*. Vf. bespricht die beim Schälen u. Pressen der Früchte sowie beim Klären u. Weiterbehandeln des Saftes zu beobachtenden Maßnahmen. (Oesterreich. Spirituosen-Ztg. 28. Nr. 6. 4. 7/2. Berlin.) LUCKOW.

Paul F. Sharp, *Das p_H des Eierklars als wichtiger Faktor, der die Haltbarkeit von Hühnereiern beeinflusst*. Beim Lagern von Hühnereiern steigt das p_H von Eierklar u. Eidotter infolge Abgabe von CO₂ u. das hohe p_H begünstigt das Verderben der Eier. Durch Einbringen der Eier in eine Atmosphäre, die kleine Mengen CO₂ enthält, wird das Verderben merklich verzögert. Die CO₂-Konz. in der Atmosphäre, die nötig ist, um p_H des Eierklars ungefähr auf dem Wert frischer Eier zu halten, nimmt mit sinkender Temp. ab; bei Zimmertemp. sind 10—12% CO₂ erforderlich, um das Eierklar

bei $p_H = 7,6$ zu halten, bei 0° ca. 3% . — Prüfung einer Reihe bekannter Methoden der Eierkonservierung ergibt, daß die Qualitätsänderungen beim Lagern von folgenden Faktoren abhängen: 1. Mikroorganismen, 2. Qualität der frischen Eier; 3. Temp.; 4. Eintritt nicht erwünschter Gerüche in das Ei; 5. W.-Verlust; 6. p_H . (Science 69. 278—80. 1/3. Cornell Univ.)

KRÜGER.

Hermann Mohr, *Milchtherapie mit dem Milchpräparat Saya*. *Saya* (Herst. *Saya-Versand*, München) ist eine reine, ungekochte u. mit spezif. Bakterien geimpfte Milch, die einer 4-wöchigen spezif. Gärung bei tiefer Temp. in völlig O_2 -freiem Milieu unterzogen wird. Hierbei wird das Casein zum größten Teil abgebaut. Das Präparat wurde mit Erfolg bei der Behandlung von Colitis, Magenculus u. Gastroenteritiden angewandt. Wegen seines angenehm säuerlichen prickelnden Geschmacks wird es von den Patienten gern genommen. (Medizin. Klinik 25. 230—51. 3/2. Würzburg, JULIUS-Spital.)

FRANK.

J. Krenn, *Erfahrungen mit physikalischen Methoden bei der Untersuchung von Milch*. Vf. bespricht eingehend die Best. der Gefrierpunktniedrigung zum Zwecke des Nachweises einer Verwässerung der Milch, deren allgemeine Einführung er für eine Notwendigkeit hält, sowie die Messung der elektr. Leitfähigkeit zur Feststellung von krankhaft veränderter Milch, wofür UHL von der Vers.-Anstalt einen einfachen, auch für den Laien brauchbaren App. konstruiert hat. (Ztschr. angew. Chem. 42. 202—04. 23/2. Wien, Landw.-chem. Bundesvers.-Anstalt.)

LUCKOW.

Edward John Robertshaw Hallett, Kensington b. Sydney, Austr., *Konservierung von leicht verderblichen Nahrungsmitteln*. Man führt die Nahrungsmittel, z. B. Fische, durch eine Gefriorkammer in einen Behälter, auf dessen unteren Teil man ein Kühlmittel ausbreitet. (Aust. P. 10 682/1927 vom 2/12. 1927, ausg. 11/12. 1928.)

SCHÜTZ.

Henry Willis, Quakers Hill b. Sydney, Austr., *Konservierung von Eiern Früchten u. dgl.* Das Mittel besteht aus einer wss. alkoh. Lsg. von *Acriflavin* oder *Gentianaviolett*. (Aust. P. 10 250/1927 vom 7/11. 1927, ausg. 4/12. 1928.)

SCHÜTZ.

Henry Blumenberg jr., Los Angeles, Kalifornien, *Verpackungsmaterial für Früchte*. Stoffe, wie *Kieselgur*, *Seesand*, fein verteilter *Asbest* u. dgl., werden mit CaF_2 u. einer w. Lsg. eines NH_4 -Salzes, z. B. $(NH_4)_2SO_4$, imprägniert, wodurch sich ein langsamer Strom von NH_4F entwickelt, der event. vorhandene Fäulnisbakterien von den Früchten fernhält. (A. P. 1 702 103 vom 14/2. 1927, ausg. 12/2. 1929.)

SCHÜTZ.

Établissements Albert Chevalier & Cie., Frankr., *Herstellung von biegsamem Zuckerwerk u. dgl. in Form von Raupen, Bändern usw.* Man kocht eine Mischung von *Weißpulver*, *Glucose*, *Mehl*, *Citronen-* oder *Weinsäure*, Farbstoffen für Zuckerwaren u. Frucht- oder arom. Parfüm unter ständigem Umrühren, läßt die M. erkalten u. schiebt sie durch eine Presse, welche ihr entsprechende Form gibt, worauf die Prodd. im Trockenofen getrocknet werden. (F. P. 652 251 vom 5/4. 1928, ausg. 6/3. 1929.)

SCHÜTZ.

Hermann Paul Kernen, Wilmette, Illinois, *Käsebereitung*. Man koaguliert Milch, stellt Quark her u. setzt $Ca_3P_2O_8$, Ca-Lactat, Ammoniumcitrat hinzu, sterilisiert u. kühlt ab. (A. P. 1 708 100 vom 21/11. 1927, ausg. 9/4. 1929.)

SCHÜTZ.

Ellis-Foster Co., New Jersey, übert. von: **Banesvar Dass**, Bloomfield, New Jersey, *Nahrungsmittel*. Trockenhefe u. Erdnüsse werden bei Abwesenheit von genügend Feuchtigkeit einem Fermentierungsprozeß unterworfen. (A. P. 1 708 914 vom 4/10. 1921, ausg. 9/4. 1929.)

SCHÜTZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Thomas Andrews, *Verzweigung der Fettindustrie. Verfahrensweisen*. Technolog. Überblick über die Fettgewinnung u. die Industrien der trocknenden Öle, des Linoleums, der gehärteten Fette, Seifen usw. (Oil Fat Ind. 5. 224—35. 255—62. 302—09.)

RIETZ.

J. Marcusson, *Die Vorgänge beim Erhitzen und Eintrocknen fetter Öle*. Studium der Veränderungen fetter Öle beim Erhitzen unter Luftabschluß auf ca. 300° , insbesondere das abweichende Verh. von Holzöl gegenüber Leinöl u. der Mehrzahl der trocknenden Öle. Tabellen über Eigg. von Rüböl- u. Tranvoltol; Konstanten erhitzter Fettsäuren nach SALVAY; Verh. der Holzölsäure beim Erhitzen; Mol.-Geww. der Fettsäuren aus Holzöl- u. Leinölgel. Es dürfte kein Zweifel mehr bestehen, daß beim Eintrocknen

des Holzöls zunächst Lichtisomerisation u. dann Polymerisation bzw. Oxydation erfolgt. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1929. Sond.-Nr. 6. 71—78.) KÖNIG.

R. Jürgen, Leinölsorten. 1. Rohöle. 2. Raffinierte Öle (gebleichtes, raffiniertes Leinöl, Lackleinöl, Standöl, Speiseleinöl). Es ist erwünscht, daß die Lieferfirmen bei Bestellung über den Verwendungszweck der betreffenden Leinölsorte orientiert werden. (Farben-Ztg. 34. 1787—88. 27/4.) KÖNIG.

Joseph Keats Marcus, Ein neues Verfahren zur Trennung der Vitaminfraction aus dem Lebertran. 2 verbesserte Methoden werden empfohlen: 1. Verseifen in der Kälte: 260 g KOH, gel. in 250 ccm W. Diese w. Lsg. wird zu 1 l Lebertran hinzugesetzt, stark gerührt u. 10 ccm A. hinzugefügt. Die M. wird steif u. erwärmt sich. Nach Abkühlen setzt man 90 ccm W. zu u. schüttelt stark mit Dichloräthylen. Dieses setzt sich unter der Seifenschicht ab als klare gelbe Schicht u. enthält nur wenig Seife, die durch Schütteln mit W.-freiem CaCl₂ entfernt wird. Man dest. im Vakuum die Lsg. von Äthylendichlorid u. bekommt einen orangegelben halbfesten Rückstand, der alle Proben von Vitamin A gibt. Tierverss. zeigten, daß er auch Vitamin D enthält, das ursprünglich im Lebertran war. Alle genannten Operationen müssen möglichst vollkommen unter Luftabschluß gemacht werden, um Vitamin A vor Oxydation zu schützen. 2. Verseifen in homogener Lsg. Wenn man keine Rührvorr. für das erste Verf. hat, muß man in homogener alkal. Lsg. verseifen, dann den A. im Vakuum abdest., bis die Seife sich ausscheidet. Nach Zusatz von W. wird mit Äthylendichlorid extrahiert, dann wieder im Vakuum dest. wie beim ersten Verf. (Journ. biol. Chemistry 80. 9—14. Nov. 1928. Indianapolis, PITMANMOORE Co. Res. Labb.) F. MÜLLER.

Thomas F. Hughes, Seifen, die in der Textilindustrie verwendet werden. Nach allgemeinen Angaben über Seifenherst. wird die Bastseife u. ihre Aufarbeitung u. die Herst. sulfonierter Öle, besonders von sulfoniertem Ricinusöl beschrieben. (Textile Colorist 51. 160—63. März.) SÜVERN.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

W. W. Bray, Seifeverwendungen und textile Verfahren. Die Vorteile der Mitverwendung von Na-Oleatseife beim Abkochen von Baumwolle, beim Vorreinigen von Rayon u. beim Entbasten seidener Strumpfwaren werden erläutert. Sie beruhen auf der Löslichkeit, der hohen Emulgierfähigkeit, der milden Wrkg. beim Entbasten u. der leichten Auswaschbarkeit. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 174—76. 18/3.) SÜVERN.

J. F. Stöcker, Beiträge zur Avivage der Kunstseide. Als Avivagemittel, welches neben hohem Fettgeh., Geruchfreiheit u. Fehlen jeder störenden, jedoch bei Anwesenheit der erforderlichen Klebkraft höchstmöglichen Dispersitätsgrad der Ölemulsion aufweist, wird Viscosil S konz. von A. TH. BÖHME, Dresden empfohlen. Besonders hervorgehoben wird die Beständigkeit gegen Mg-Salze. Die Anwendungsweisen des Präparates werden erläutert. (Melliands Textilber. 10. 302—04. April. Krefeld-Königshof.) SÜVERN.

Walter M. Münzinger, Das Doublieren von Geweben. Zum Zusammenkleben von Geweben z. B. für Autoverdeck- oder Faltbootstoffe wird das von der Kautschukgesellschaft m. b. H. in Frankfurt a. M. unter dem Namen Revertex in den Handel gebrachte Latexkonzentrat mit 70—75% Trockensubstanz als besonders vorteilhaft bezeichnet. Das Arbeiten damit ist erläutert. (Melliands Textilber. 10. 301—02. April.) SÜVERN.

P. Heermann, Über die Lagerbeständigkeit erschwerter Seiden. (Melliands Textilber. 10. 296—300. April. — C. 1929. I. 1764.) SÜVERN.

Hans Wrede, Die Verflüssigung und Aufschließung von Stärke mittels Biolase sowie ihre Verwendung in der Papierindustrie. Es werden in einem Vortrag die Verff. zur Herst. 1. Stärke beschrieben u. ihre Vor- u. Nachteile besprochen. Insbesondere die diastat. Wrkg. der Biolase auf Stärkearten, die durch Temp., Zeitdauer u. Menge der Biolase reguliert werden kann. Am günstigsten verhält sich Maisstärke, welche widerstandsfähiger ist als Kartoffelstärke. In geeigneten App. können Stärkelsgg. hoher Bindekraft bis zu 50%_{ig}. Konz. hergestellt werden, welche bei mittlerer Temp. noch fl. sind. Stärkelsgg. bis zu 35%_{ig} koagulieren auch nicht in der Kälte. Mit Biolase aufgeschlossene Stärken, besonders Maisstärke, geben gute Stärkelsgg., die in der

Papierindustrie vorteilhafte Anwendung finden. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 197—202. 31/3. Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

C. E. Curran, *Die Verwendung von Harthölzern für Zellstoff und Papier*. Vf. gibt eine Übersicht über die Verwendung von Harthölzern in der Zellstoff- u. Papierindustrie. In Tabellen sind die Ausbeuten an Zellstoff aus verschiedenen Harthölzern, die Festigkeiten der erhaltenen Zellstoffe, die Eigg. der daraus hergestellten Papiere zusammengestellt. Zum Schluß folgt eine Berechnung der Kosten bei der Verwendung von Harthölzern. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 3. 66—71. 17/1. Wausau, Wis.) BRAUNS.

J. A. Porphyre, *Kiefernholz in der Papierindustrie*. Es wird die Herst. von Holzschliff u. eines Halbstoffes aus Kiefernholz geschildert u. daran anschließend einige wirtschaftliche Erörterungen besprochen. (Bull. Inst. Pin 1929. 82—84. 15/2.) BRAUNS.

Arthur St. Klein, *Neue Verfahren zur Herstellung von Papierstoff aus Holz*. Vf. gibt in einem Vortrag einen kurzen Überblick über die in den letzten Jahren ausgearbeiteten Verf. zur Herst. von Papierstoffen u. Halbstoffen aus Holz. (Zellstoff u. Papier 9. 224—25. April. Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

R. Dulou, *Das Kraftpapier*. Vf. beschreibt die Herst. eines Kraftzellstoffs aus Kiefernholz nach dem Sulfatverf., die Gewinnung von Nebenprodd., das Färben des Zellstoffs, die Reinigung u. das Mahlen desselben u. die Herst. von Kraftpapier daraus. (Bull. Inst. Pin 1929. 84—88. 15/2.) BRAUNS.

W. Schmid, *Hochwertige Filtrierpapiere*. Es wird die Herst. hochwertiger Filtrierpapiere in ihren einzelnen Phasen beschrieben, wie sie heute noch in einer schwed. Fabrik Anwendung findet. An die Handhabung der im Rahmen der Fabrikation vorkommenden Einzelprozesse des Schöpfens von Hand, der Gasbleiche u. der Stoffdurchfrierung werden kurze Betrachtungen angeknüpft. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 187—90. 23/3.) BRAUNS.

Fritz Hoyer, *Rostschützende Papiere*. Es werden die Anforderungen, die an rostschützende Papiere gestellt werden, ihre Herst. u. ihre Prüfung besprochen. (Czechoslovak. Papier-Ztg. 19. Nr. 14. 1—3. 6/4. Cöthen.) BRAUNS.

Joseph Rossman, *Die Herstellung von photographischem Papier*. Vf. bespricht die Verwendung von BaSO₄ als Imprägnierungsmittel für photograph. Papiere, ihre Herst., die Herst. von Blau- u. Weißdruckpapieren u. gibt eine Zusammenstellung der auf diesem Gebiete erteilten Patente. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 7. 59—64. 14/2. Washington.) BRAUNS.

R. Korn, *Einfluß des Wasserzeichens auf die Festigkeitseigenschaften von Wertzeichenpapieren*. Reißvers. von Papieren mit u. ohne Wasserzeichen ergaben, daß die Reißlänge durch Einw. des Wasserzeichens herabgesetzt wird, dagegen wurde die Falzzahl nicht in allen Fällen ungünstig beeinflusst. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1929. Sond.-Nr. 6. 4. Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

W. Herzberg, *Einfluß höherer Wärmegrade auf die Festigkeitseigenschaften von Sackpapier*. Die Prüfung des Einflusses höherer Temp. auf Sackpapiere ergab, daß die Festigkeit durch 24-std. Trocknen bei 80° bei Natronpapieren um etwa 22%, bei Sulfitpapieren um rund 10% erhöht wird, die Dehnung dagegen um etwa die Hälfte herabgedrückt wird. Der Falzwiderstand wird sehr ungünstig beeinflusst, der Berstdruckwiderstand um etwa 10% herabgesetzt. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1929. Sond.-Nr. 6. 4—6.) BRAUNS.

W. Herzberg, *Metallschädliche Bestandteile in Papier*. Die Prüfung von Papier auf den Geh. an metallschädlichen Bestandteilen geschieht, indem man polierte Stahlplatten in das zu prüfende Papier einwickelt u. bei 90—95% Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Beobachtet man bei dem Versuchspapier ein stärkeres Anrosten als bei einem Vergleichspapier, so enthält es metallschädliche Bestandteile. Bei dem Schnellverf. von DALÉN wird das Papier nach 1-std. Liegen in abs. feuchter Luft mittels einer Metallklemme zwischen einer Kupfer- u. Zinkplatte eingeklemmt. Läuft nach etwa einer Stde. die Kupferplatte an, so enthält das Papier metallschädliche Bestandteile. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1929. Sond.-Nr. 6. 18.) BRAUNS.

E. W. Camp, *Tönen und Färben von Zeitungspapier*. Angaben über geeignete Farbstoffe u. ihre Verwendung. (Dyestuffs 30. 44—45. März.) SÜVERN.

R. Korn, *Sklerenchym in Strohzellstoffen*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (C. 1927. II. 885) wird über einige Unters. von Strohzellstoffen auf Sklerenchymzellen berichtet. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1929. Sond.-Nr. 6. 13 bis 15.) BRAUNS.

B. Rasso und **G. Brandau**, *Über die Rotfärbung von ungebleichten Sulfitzellstoffen*. Vff. beschreiben zunächst die Herst. des zu ihren Verss. benutzten Sulfitzellstoffes, ferner die bestehenden Theorien über die Rotfärbung, die nur an ungebleichten Sulfitzellstoffen auftritt. Die Rötung ist vollkommen unabhängig von dem Feuchtigkeitsgeh. des Zellstoffes, von im Zellstoff vorhandenen Fe- u. anderen Metallverb. u. vom Aufschlußgrad des Zellstoffes. Die Intensität der Rötung wird bei gleicher Zus. der Kochlauge u. bei gleichem Auswaschen des Zellstoffes bei wenig aufgeschlossenen Zellstoffen am stärksten sein u. mit zunehmendem Aufschlußgrad abnehmen. Die Rötung wird nicht, wie durch Extraktionsverss. festgestellt wurde, durch die im Zellstoff vorhandenen Fette oder Harze verursacht. Sie ist vielmehr darauf zurückzuführen, daß das Lignin bei der Sulfitzellstoffkochung neben der Sulfonierung eine chem. Umwandlung erleidet u. die so gebildete Ligninsulfonsäure mit Kohlehydraten eine Absorptionsverb. eingeht, die durch Oxydation in rote Substanzen übergeht. Diese Additionsverb. wird während des Aufschlusses im ersten Kochstadium im Zellstoff angereichert u. geht im weiteren Verlauf der Kochung infolge hydrolyt. Spaltung in Lsg. Mit der Bldg. der Additionsverb. läuft eine Erhöhung des Aschegeh. parallel. Die Spaltung der Additionsverb. ist von der $[H^+]$, der Temp. u. der Kochdauer abhängig. Ein hoher Geh. der Kochlauge an SO_2 vermindert durch eine beschleunigende Spaltung die Neigung zur Rotfärbung. Die Bldg. der Additionsverb. ist der im Zellstoff vorhandenen Menge an Lignin proportional, insofern man die Rötung dem Ligningeh. proportional setzen. Da weder der w. Auszug eines ungebleichten Zellstoffes noch die daraus gefällte Ligninsulfonsäure durch Oxydationsmittel gefärbt werden, kann von der Ligninsulfonsäure die Rötung allein nicht herrühren. Parallel mit der Rötung geht eine leuchtend violette Fluoreszenz, die durch Oxydation in ein dunkles Violett übergeht. Beide Erscheinungen sind gegen Oxydation u. Alkali sehr empfindlich, daher ihr Ausbleiben bei Natronzellstoffen. Die fluoreszierenden Gruppen verschwinden infolge Oxydation, im gleichen Maße tritt die Rötung auf. Diese Rk. verläuft auch durch bloße Einw. der Luft u. der Sonne. Die Ligninsulfonsäure ist die Quelle der leuchtenden Fluoreszenz, denn der w. Extrakt fluoresciert ebenso wie der Zellstoff vor der Behandlung. Die Fluoreszenz u. damit die Neigung zur Rötung kann durch Oxydation u. durch Behandeln mit W. in der Wärme beseitigt werden. Die Fluoreszenz kann als Maßstab für die zu erwartende Rötung, nicht aber für den relativen Aufschlußgrad zweier Stoffe benutzt werden. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 181—87. 202—10. 217—25. 24/3.) **BRAUNS.**

Erik Hägglund, *Über die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Sulfitzellstoffkochung*. XVIII. Mitt. über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung. (XVII. vgl. C. 1929. I. 1526.) Verss., bei denen Natriumbisulfitzellstoff eine bestimmte Zeit mit $\frac{1}{10}$ -n. Phosphorsäure-Kaliumphosphatlsg. von verschiedenem pH auf 135° erhitzt werden, ergeben, daß in Übereinstimmung mit früheren Resultaten (C. 1927. II. 993) der Aufschluß des Lignins in 2 Phasen vor sich geht, u. zwar durch Bldg. einer festen Ligninsulfonsäure u. Auflösung derselben. Die Geschwindigkeit der letzteren Rk. ist in hohem Grade von der $[H^+]$ abhängig. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 165. 17/3. Abo, Inst. f. Holzchemie.) **BRAUNS.**

W. A. Dyes, *Der Einfluß von Luft bei der Herstellung und Verarbeitung von Reincellulose für hochwertige Viscosekunstseide*. An Beispielen aus der Patentliteratur wird gezeigt, daß die Ansichten über den Lufteinfluß bei der Herst. der Reincellulose u. der Viscosekunstseide sich widersprechen. Eine sichere Feststellung, wie weit Luft- oder O_2 -Einw. erfolgen darf, ist notwendig. (Chem.-Ztg. 53. 185—86. 6/3. Berlin.) Süv.

N. Nikitin, **W. Scharkow** und **J. Schneer**, *Kunstseidenzellstoff. Eigenschaften des zur Herstellung von Viscoseseide zur Verwendung kommenden Zellstoffes*. Verss., bei denen Cellulose verschiedener Herkunft mit $NaOH$ u. Na_2S -Lsgg. bei 170 — 175° 6 Stdn. gekocht wurden, ergaben eine Herabsetzung der Viscosität der Cellulose in Kupferoxydamoniaklsg. Weiter wird der Einfluß der Bleiche auf die Viscosität besprochen. (Zellstoff u. Papier 9. 226—27. April.) **BRAUNS.**

Chas. J. J. Fox, *Rohmaterialien, Baumwollinters und Holzstoff*. Sulfitstoff hat kleinere Micellen als Linters, es ist daher weniger Micellenverkleinerung erforderlich, um bei Viscose zu einer richtigen Spinnviscosität zu gelangen. Die Micellengröße kann niemals erhöht werden, ein mangelhaft zubereiteter Sulfitstoff kann daher einen so großen Geh. an kleinen Micellen haben, daß er keine brauchbare Spinnviscose liefern kann. Die Schnellkochverff. geben die kleinste Micelle, das MITSCHERLICH-Verf.

steht in der Mitte zwischen ihnen u. der Reinigung von Linters. Für hochwertiges Kollodium u. Acetatseide ist Holzstoff bisher nicht verwendbar, für Cu-Seide höchster Qualität kann neuerdings auch Holzstoff verwendet werden. In England wird so gearbeitet, auf dem Kontinent werden Linters benutzt. Die Pergamentierung der Fäden nach LILIENTELD u. die dadurch erzielte größere Festigkeit machen möglicherweise die Verff. der Zellstoffherst. u. der Kunstseidebereitung von untergeordneter Bedeutung. (Artificial Silk World 2. 377—81. 19/4.) SÜVERN.

Charles Draz, *Neue Verfahren zur Herstellung von Alkalicellulose*. Ausführliche Beschreibung der F. PP. 641866 u. 641868 von L. JARDIN, die mit E. P. 286619 (C. 1928. II. 1163) bzw. E. P. 286620 (C. 1928. II. 1163) ident. sind. (Soies artificielles 4. 21—25. Jan.) SÜVERN.

—, *Wollseide aus Zellstoff*. Nach einem von der Zellstoffabrik Waldhof ausgearbeiteten Verf. wird Wollseide aus wenige Zentimeter langen Kunstseidefasern hergestellt. Sie ist weicher, weniger elast. u. durch das Dazwischenliegen isolierender Luftschichten wärmehaltiger als Kunstseide. (Zellstoff u. Papier 9. 225. April.) BRAUNS.

—, *Vistra, die neue Textilfaser*. Vistrafaser wird heute zum allergrößten Teil im Baumwollspinnverf. zu Garn versponnen. Da es sich um eine sehr feine, seidige Viscosefaser vom Titer 1,2—1,5 den. handelt, lassen sich daraus ohne weiteres besonders feine Garnnummern spinnen, die sich durch dezenten Seidenglanz, Gleichmäßigkeit u. Festigkeit auszeichnen. In der Trockenfestigkeit sind sie in den Garnnummern bis 36 engl. dem Garn aus amerikan. Baumwolle sogar überlegen. Die Naßfestigkeit ist zum Teil höher als die der Viscosekunstseiden. Die Waschbarkeit ist vorzüglich, die Stoffe können sogar kurz gekocht werden. In der Weberei u. Wirkerei ist Vistra gut eingeführt. Proben sind beigefügt. (Kunstseide 11. 161—62. April.) SÜVERN.

—, *Celta-Seide*. Die von den übrigen Kunstseiden abweichende Struktur der Celta-seide ist durch mikroskop. Bilder veranschaulicht. Die Verwendung der Celta-seide in der Strumpf-, Kravatten- u. Samtindustrie, bei der Herst. halbkunstseidener Waschstoffe, in der Weberei u. Wirkerei sowie für Handarbeitsgarne ist besprochen. (Melliands Textilber. 10. 293—96. April.) SÜVERN.

Wilhelm A. Dyes, *Homogene Standard-Viscosekunstseide mit hohem Reincellulosegehalt*. Nach dem E. P. 271517 von BRADSHAW soll hoch α -cellulosehaltiger Zellstoff bei der Verarbeitung nur soweit mit Luft in Rk. gebracht werden, daß der Geh. an α -Cellulose nicht sinkt, die Viscosität aber herabgesetzt wird. Durch diese Arbeitsweise soll die Naßfestigkeit der Cu- u. Viscose-seide beträchtlich zunehmen. Eine Nachprüfung dieser Angaben wird als notwendig bezeichnet. (Seide 34. 129—32. April. Berlin.) SÜVERN.

—, *Barré in Rayongeweben*. Streifigkeit bei Kunstseidegeweben kann auf ungleichem Denier, ungleichmäßiger Feuchtigkeitsaufnahme beim Lagern, schwer oder ungleichmäßig entfernbaren Schlichtemitteln u. Wechsel in der Spannung beim Winden oder Verarbeiten beruhen. (Dyestuffs 30. 39—41. 48. März.) SÜVERN.

Chas. E. Mullen, *Rayonöle und ihre Entfernung*. Zum Ölen von Kunstseide vor dem Verlassen der Fabrik sollten nur Öl- oder Seifenpräparate benutzt werden, welche aus hoch raffinierten, nicht färbenden, chem. gesätt. fetten Ölen hergestellt sind. Wird eine Ölung vor dem Verweben oder Wirken vorgenommen, so sind Öle angezeigt, die sich im Reinigungsbade leicht durch eine wss. Seifenlsg. mit etwas Na_2CO_3 oder NH_4OH emulgieren lassen. Das Öl muß ferner einen günstigen Kältetest, gutes Durchdringungsvermögen u. hohen Entflammungspunkt haben u. muß ein nicht trocknendes Öl sein. (Canadian Textile Journ. 46. No. 13. 23—24. 28/3.) SÜVERN.

H. Serger, *Cellophandarm für Wurstwaren*. Der Cellophandarm ist für die Bedürfnis der prakt. Fleischerei gut geeignet, wie durch Beispiele dargetan wird. (Konserver-Ind. 16. 181—83. 28/3. Braunschweig.) SÜVERN.

G. Herzog, *Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Eigenschaften der Faserstoffe und über Messung der Luftfeuchtigkeit*. Es wird über Verss. über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf das Gewicht von Baumwollgarn, auf die Festigkeit der Fasergebilde, die Berechnung von Festigkeit u. Dehnung eines Fasergebildes für eine andere Luftfeuchtigkeit als diejenige, bei der geprüft wurde, u. die verschiedenen Methoden der Luftfeuchtigkeitsmessung berichtet. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1929. Sond.-Nr. 6. 24—30.) BRAUNS.

Bruno Schulze, *Quantitative Bestimmung von Wolle in Roh- und Wollfilzpappen auf chemischem Wege*. Zur quantitativen Best. des Wollgeh. in Roh- u. Wollfilzpappen eignet sich am besten das Verf. von HEERMANN, nach dem die Wolle durch Behandlung

der Pappen mit H_2SO_4 (80%ig) isoliert wird. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1929. Sond.-Nr. 23—24.) BRAUNS.

H. Sommer, *Über den Wert des Glühverfahrens bei der Bestimmung des Baumwollgehalts in Asbesterzeugnissen*. Da nach der Brennprobe, der mkr. Schätzung u. der Best. des Glühverlustes der Baumwollgehalt in Asbesterzeugnissen nicht genau genug bestimmt werden kann, wie aus Verss. hervorgeht, wird die vom Materialprüfungsamt ausgearbeitete Kupferoxydammoniakmethode, bei der die Baumwolle durch Kupferoxydammoniaklsg. herausgelöst wird, empfohlen. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1929. Sonder-Nr. 6. 65—67.) BRAUNS.

H. Sommer, *Der Nachweis chemischer Schädigung bei Erzeugnissen aus Pflanzenfasern*. Die Faserschwächung oder Zermürbung ist auf die Bldg. von Oxy- u. Hydrocellulose zurückzuführen. Es werden die verschiedenen Methoden zum Nachweis von Oxycellulose, von Hydrocellulose u. der durch Licht- u. Wetter Schäden entstandenen Photocellulose besprochen. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1929. Sonder-Nr. 6. 51—55.) BRAUNS.

—, *Anwendung der p_H -Bestimmung zur Überwachung der Leimung in Papierfabriken*. Reiner gebleichter Zellstoff wurde mit 3% Harz (Harzmilch 27,6% Freiharz) u. mit schwefelsaurer Tonerde (14,8% Al_2O_3 u. 2,45% freie Säure) geleimt bei einer Stoffdichte von 0,75%. Der Leimungsgrad wurde nach dem Strichverf., die $[H^+]$ des Stoffbreies elektrometr. bestimmt. Da es sich anscheinend um ein gepuffertes System handelt, war es schwer, die Grenze für die Zugabe von schwefelsaurer Tonerde, bei dem die Leimung am besten ist, zu ziehen. Die Verss. zeigen weiter, daß die Füllstoffausbeute von der $[H^+]$ abhängt u. bei einem p_H von 4,5 am besten ist. (Zellstoff u. Papier 9. 229. April.) BRAUNS.

J. Schichirjew, *Die Harzbestimmung in Harzmilch. Das Titrierverfahren ist das beste*. Die Nachprüfung der verschiedenen Verf. zur Best. des Harzgehaltes in Harzmilch ergab, daß die Titrationsmethode die beste ist. Dazu werden 25 ccm Harzmilch mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 versetzt, durch Glaswolle filtriert u. die überschüssige H_2SO_4 mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zurücktitriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm H_2SO_4 wird mit 0,0302 multipliziert. Das Ergebnis wird durch Multiplikation mit 40 in Liter umgerechnet u. mit dem Verseifungskoeffizienten multipliziert, der aus der Analyse der Harzmilch ermittelt wird u. das Verhältnis des Gesamtharzes zum gebundenen darstellt. (Zellstoff u. Papier 9. 228—29. April.) BRAUNS.

Korn, *Kann der Holzschliffgehalt in Papier auf Bruchteile von Prozenten genau ermittelt werden?* (Zellstoff u. Papier 9. 230. April. — C. 1929. I. 2123.) BRAUNS.

L. Kumlik, *Beiträge zur Beurteilung von Hartpapier*. Vf. bespricht einige Punkte zur Beurteilung von Hartpapier, das auf dem Gebiete des elektr. Apparatebaues Verwendung findet, wie die Best. des Luftgehaltes u. die Mikrounters. Zum Schluß folgt eine Zusammenstellung einiger Materialeigg. von älteren u. neueren Hartpapieren. (Kunststoffe 19. 54—56. März. Niedersedlitz.) BRAUNS.

R. L. Peek jr. und J. M. Finch, *Untersuchung über die Weller-Brüchigkeitsprüfung von Papier*. Nach Beschreibung der WELLERSchen Brüchigkeitsprüfungsmethode von Papier u. seiner theoret. Grundlagen beschreibt Vf. eine Reihe von Verss., deren Resultate in Tabellen u. Kurven zusammengestellt sind. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 6. 56—62. 7/2. New York. N. Y.) BRAUNS.

P. Wilke, *Über einige Versuche mit dem Berstdruckprüfer Schopper-Dalén bei 8,04 und 100 qcm Einspannfläche*. Verss. über die Best. des Berstdruckes mit dem Berstdruckprüfer SCHOPPER-DALÉN bei 8,04 u. 100 qcm Einspannfläche ergeben, daß bei einer Prüffläche von 8,04 qcm der Berstdruck rund dem 4-fachen des Berstdruckes bei 100 qcm Einspannfläche entspricht. Um also bei Anwendung des Mullenmaßes den Berstdruck mit 100 qcm Prüffläche zu ermitteln, muß man das gefundene Mullenmaß mit 4 multiplizieren. Diese Berechnung gilt jedoch nicht für die Prüfung von Wellpappe. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1929. Sond.-Nr. 6. 6—7.) BRAUNS.

W. Herzberg, *Erfahrungen bei der Prüfung von Rohdachpappe*. Vf. berichtet über einige Erfahrungen bei der Prüfung von Rohdachpappe auf ihren Aschengehalt, Feuchtigkeitsgehalt, ihre Aufnahmefähigkeit für Anthracenöl u. auf ihre Festigkeit. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1929. Sond.-Nr. 6. 8—9.) BRAUNS.

Clifford E. Peterson und Mark W. Bray, *Die Chemie der Cellulosebestimmung*. Die Unters. des Chemismus der Cellulosebest. nach CROSS u. BEVAN zeigt, daß für Fichtenholz die Rk. den gleichen Verlauf nimmt wie bei der gewöhnlichen Zellstoffgewinnung, daß aber bessere Ausbeuten u. eine bessere Ligninentfernung erzielt werden.

VORRS. zeigen, daß bei getrocknetem Holz niederere Ausbeuten u. eine unvollständigere Entfernung des Lignins erhalten wird, selbst nach einer Reihe längerer Chlorierungen, als bei dem ursprünglichen Holz, u. daß ein Teil der Pentosane in der Cellulose während der Chlorierung entfernt wird, während die Pentosane bei der Celluloseisolierung nicht sehr schnell zerstört werden. Die Tatsache, daß die Pentosane in der Cellulose während der verschiedenen Stufen der Chlorierung nicht zunehmen, zeigt, daß furfurolbildende Vorbb. nicht durch Zers. von Cellulose während der Chlorierung gebildet werden. (Ind. engin. Chem. 20. 1210—13. Nov. 1928. Madison, Wis.) BRAUNS.

D. S. Davis, *Mahlgradsprüfung als Hilfsmittel für die Zellstoffbewertung*. Es werden die Mahlgradbestst. bei verschiedener Mahldauer dazu benutzt, um aus einer Reihe von Zellstoffen solche mit bestimmten physikal. Eigg. herauszusuchen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 47—49. 15/1. Glens Falls, N. Y.) BRAUNS.

J. Rinse, *Kupfer- und Silberzahlen als Faktoren für die Bewertung von Celluloseprodukten*. Vf. überprüft die Kupferzahlbest.-Methode u. schlägt einige Veränderungen vor, um die Genauigkeit der Methode zu erhöhen u. die Dauer abzukürzen. Er zieht die Methode von BRAIDY der mit FEHLINGScher Lsg. arbeitenden Methode vor. Beide Methoden erfordern jedoch lange Zeit u. komplizierte Apparate. Die Kupferzahlen differieren jedoch stark von dem wahren Reduktionswert, weil die Cellulose von dem Alkali angegriffen wird, u. die Erhaltungsdauer zu kurz ist, um die ursprünglichen Verunreinigungen zu oxydieren. Die Methode von GÖTZE zur Best. der Silberzahl, die ebenfalls nachgeprüft wird, ist nach Ansicht des Vfs. einfacher, u. gibt genauere Resultate als die Kupferzahl. (Ind. engin. Chem. 20. 1228—30. Nov. 1928. Glens Falls, N. Y.) BRAUNS.

George J. Ritter, *Bestimmung der Alphacellulose*. Nach einer kurzen Literaturübersicht werden 4 Methoden zur Best. des Gehaltes an Alphacellulose beschrieben u. nachgeprüft. Das Komitee der Cellulosechemie-Abteilung der amerikan. chem. Gesellschaft schlägt die Methode-IV, mit der die besten Resultate erhalten wurden, zum allgemeinen Gebrauch vor. Nach dieser Methode werden 3 g in einem 250 cem-Becherglas mit 35 cem 17,5%ig. Gew. NaOH von 20° übergossen, 5 Min. stehen gelassen, dann mit einem plattgedrücktem Glasstab durchgerührt u. innerhalb von 10 Min. in 10 cem-Portionen weitere 40 cem NaOH von 20° zugefügt. Nach weiteren 30 Min. Stehen im W.-Bad von 20° (Gesamtmercerisationsdauer also 45 Min.) werden 75 cem W. zugefügt, verrührt u. sofort auf einem 40 cem-Goochtiiegel abgesaugt, mit 750 cem W. von 20° gewaschen, mit 40 cem 10%ig. Essigsäure 5 Min. stehen gelassen, abgesaugt u. bis zum Verschwinden der sauren Rk. mit W. von 20° gewaschen. Die Cellulose wird dann bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 52—54. 15/1.) BRAUNS.

E. K. Carver, H. Bradshaw, E. C. Bingham und C. S. Venable, *Eine Standardmethode zur Bestimmung der Viscosität von Cellulose in Kupferoxydammoniak*. Es wird eine vom Komitee für die Viscosität der Cellulose in Vorschlag gebrachte Viscositätsbestimmungsmethode von Cellulose in Kupferoxydammoniak u. die dazu angewandte Apparatur beschrieben. Wenn alle erwähnten Vorsichtsmaßregeln innegehalten werden, ist es möglich, übereinstimmende Bestst. innerhalb von 1% zu erhalten. Zum Auflösen der Cellulose dient eine Kupferoxydammoniaklsg., die 30 g Cu, 165 g NH₃ u. 10 g Glucose im Liter enthält. Bei gewöhnlichen Cellulosen werden 2,5 g, bei niedrig viscoser 5,0 g, bei hochviscoser 1,0 g Cellulose in 100 cem in einem beiderseits mit Hähnen verschließbaren Rohr von bestimmten Ausmaßen gelöst. Das Füllen geschieht mit einer einfachen Apparatur im indifferenten Gasstrom. Die Messungen werden mit dem Kugelfallviscosimeter ausgeführt, einem von 5 zu 5 cm geeichten Glasrohr von 30 cm Länge u. 1,4 cm Durchmesser, das mit einem Glasmantel auf 25° gehalten wird. Mit Hilfe einer vorher mit einem Öl von bekannter Viscosität geeichten Glaskugel wird die Viscosität aus der Zeit berechnet, die die Kugel braucht, um eine bestimmte Strecke des mit der Lsg. angefüllten Rohres zu durchfallen. Für Cellulosen mit niedriger Viscosität wird eine Capillarpipette benutzt. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 49—51. 15/1.) BRAUNS.

—, *Unterscheidung von Viscose und Kupferseide*. Verschiedene bekannte Rkk. sind zusammengestellt. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 228—29. 27/3.) SÜVERN.

Ismar Ginsberg, *Mittel zum Unterscheiden von Viscose und Kupferseide*. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1929. 171—72. April. — C. 1929. I. 2601.) SÜVERN.

Otto Rünzi, *Unterscheidung von Viscose und Kupferseide*. Mit Pelikantinte Nr. 4001 färbt sich Viscoseseide nur hellblau, Cu-Seide tiefblau. Der Querschnitt der Cu-Seide ist rund, der von Viscoseseide zeigt gezähnte Formen. Auch das Aufsichtsbild der beiden Fasern ist verschieden. Ein App. der opt. Werke REICHERT, Wien, zur Herst. von Faserquerschnitten ist beschrieben. (Kunstseide 11. 158—60. April.) SÜVERN.

—, *Bestimmung von Kunstseide in Mischgeweben*. Die Brauchbarkeit eines Hydrolysierungsverf. mittels HCl bestimmter Stärke wird durch Analysen belegt. Zum Vergleich herangezogen ist die Best. der einzelnen Fasern durch mechan. Zerlegen der Gewebe. (Artificial Silk World 2. 389—93. 19/4.) SÜVERN.

Tede, *Bemerkung zum Aufsatz „Verfahren zur Unterscheidung zwischen Viscose- und Kupferseide“ von Dr. Hoz.* (Vgl. C. 1929. I. 1768.) Die Unterscheidung durch Färben mit Eisengallustinte aus Tintenblau H von GEIGY u. Eosin ist die beste u. einfachste. Sie wurde von HOELKESKAMP in Barmen ausgearbeitet, verwendet wird Pelikantinte Nr. 4001 von GÜNTHER WAGNER u. Eosin u. ist schon vor längerer Zeit vom Reichsausschuß für Lieferbedingungen aufgenommen. (Melliands Textilber. 10. 312. April.) SÜVERN.

Fred. Grove-Palmer, *Die Reißfestigkeit von Rayonfasern*. Ein App. zur Best. ist beschrieben, eine Tabelle über Trocken- u. Naßfestigkeit verschiedener Kunstseiden sowie die Längung ist mitgeteilt. Die von denen der Seide abweichenden Eigg. der Kunstseiden sollten dazu führen, auch in ihrer Benennung Seide zu vermeiden. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 79—84. 4/2.) SÜVERN.

Erich Böhm, Wien, Österreich, *Appretieren von Filz*. Man behandelt Filz, insbesondere Hutfilz, mit wss. Lsgg. von organ. Gerbmitteln, wie Neradol, Ordoval; hierdurch wird der Glanz u. die Festigkeit des Filzcs erhöht. (A. P. 1705437 vom 2/9. 1926, ausg. 12/3. 1929. Oe. Prior. 1/6. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Viscoseseide mit stark gezahntem Querschnitt*. Man setzt zu dem Fällbad Spuren eines Zn-Salzes (ZnSO₄, nicht über 0,1%) (F. P. 651 006 vom 19/3. 1928, ausg. 13/2. 1929. D. Prior. 10/5. 1927.) KA.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Paris, *Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden aus in flüchtigen Lösungsm. gel. Cellulosederiv.* nach dem Trockenspinverf. in einer geschlossenen oder fast geschlossenen Zelle, dad. gek., daß man die Spinnfl. vor ihrem Austritt aus den Düsen erwärmt, während man gleichzeitig in die Zelle in die Gegend der Spindüsen eine k. Trockenatmosphäre einführt. (Oe. P. 112 857 vom 14/5. 1928, ausg. 10/4. 1929. E. Prior. 10/8. 1927.) ENGEROFF.

Nuera Art-Silk Co., Ltd., Sutton Oak near St. Helens, England, *Anordnung zur Herstellung von gezwirnten Kunstseidefäden und dergleichen* mittels Drehdüse, dad. gek., daß die Drehdüse mit der zur Förderung der Fadenfl. dienenden Pumpe fest verbunden ist. (Schwz. P. 130 384 vom 30/1. 1928, ausg. 1/2. 1929. D. Prior. 5/2. 1927. Oe. P. 112845 vom 30/1. 1928, ausg. 10/4. 1929. D. Prior. 5/2. 1927.) ENG.

Hans Eggert, Berlin-Karlshorst, *Spinntopf zum Herstellen von Kunstseide* nach dem Zentrifugensystem, dad. gek., daß der Topf aus einem Unterteil u. einem Aufsatz besteht, die lösbar miteinander verbunden sind. — Die Verb. dieser beiden Teile erfolgt zweckmäßig durch eine Arretierungsfeder, die in eine Nut des Aufsatzes eingreift. Der Unterteil des Spinntopfes ist vorteilhaft mit einer muldenförmigen Vertiefung ausgestattet. (Schwz. P. 130 383 vom 9/1. 1928, ausg. 1/2. 1929. D. Prior. 3/10. 1927.) ENGEROFF.

Herminghaus & Co. G. m. b. H., Vohwinkel, *Verfahren zum Waschen aufgespunter Kunstprodukte aus Celluloselösungen* bei gleichzeitiger Bemessung der Menge u. des Druckes der jeder einzelnen Spule zugeführten Washfl., dad. gek., daß die senkrecht angeordnete Spule während des Waschverf. um eine waagerechte Achse um 180° gedreht wird. — Man benutzt nach diesem Verf. entweder die bekannte durchlochte Spule oder auch Spulen mit einer porösen, durchlässigen Schicht. (D. R. P. 475 035 Kl. 29a vom 15/2. 1925, ausg. 18/4. 1929.) ENGEROFF.

Wolff & Co., Walsrode, und **R. Wiegand**, Bomlitz, *Herstellung von nahtlosen Schlauchen aus Celluloselösungen*. Man läßt eine Celluloselsg. aus einer ringförmigen Öffnung unmittelbar in ein Koagulationsbad eintreten, während gleichzeitig eine Fällfl. in das Innere der ringförmigen Öffnung eingeführt wird. Die verbrauchte Fällfl. wird ständig durch einen Siphon entfernt, der Spiegel wird innerhalb u. außerhalb des Schlauches durch einen Heber auf gleicher Höhe gehalten. Die Gleichmäßig-

keit des gebildeten biegsamen Schlauches wird durch Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Druckes in dem äußeren u. inneren Fällbad erreicht. Als Celluloseöslg. verwendet man *Viscosöslg.* (E. P. 304 754 vom 7/12. 1928, Auszug veröff. 20/3. 1929. Prior. 26/1. 1928.) FRANZ.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **H. C. Rohlf's, Schenectady, New York, V. St. A.,** *Herstellung von zusammengesetzten Schichten.* Schichten aus Cellulose, wie Papier, Leinen, Baumwolle, vereinigt man durch Überziehen mit Kondensationsprodd., aus einem mehrwertigen Alkohol u. einer mehrbas. Säure, wie Glycerinphthalsäure, in der B-Stufe, legt die Schichten übereinander u. erhitzt unter hohem Druck, bis die Kondensationsprodd. in die C-Stufe übergeführt sind. Man kann die Harze in Form von Lsgg. in flüchtigen Lösungsmm. oder als feines Pulver aufbringen. (E. P. 305 671 vom 8/2. 1929, Auszug veröff. 4/4. 1929. Prior. 9/2. 1928.) FRANZ.

Edwin Sutermeister, The chemistry of pulp and paper making; 2nd ed. rev. New York: Wiley 1929. (565 S.) 8°. Lw. \$ 6.50.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

C. C. Taylor, Zweifache Abfang-Vorrichtung für Rohrkopfgas und ihre Bedeutung für die Gasolingenwinning. Eine Vorr. wird beschrieben, mittels welcher Öl u. Gas in einer Hochdruck- u. in einer Niederdruckstufe getrennt werden. Das Gas aus der Hochdruckstufe geht zwecks Gasolingenwinning in eine mit entsprechendem Druck arbeitende Absorptionsanlage. Das in der Hochdruckstufe abgesonderte Öl gibt unter Atmosphärendruck das in ihm gel. Gas ab, das in die Niederdrucksammelleitung geht. (Petroleum World Oil Age 26. Nr. 3. 114—16. März.) FRIEDMANN.

Franz Fischer, Destillation der Kohle bei niedriger Temperatur, deren technischer Stand und wirtschaftliche Bedeutung. Zusammenfassung des gegenwärtig auf diesem Gebiete erreichten. (Gewerbefleiß 108. 25—34. Febr./März.) BÖRNSTEIN.

R. Heinze und A. Thau, Der gegenwärtige Stand der Kohlschwelung in Deutschland. Während in England u. Amerika zahlreiche Schmelofenkonstruktionen, nur teilweise mit anhaltendem Erfolge, aufkamen, sind die Fortschritte der Steinkohlenschwelerei in Deutschland in der letzten Zeit gering gewesen, was z. T. mit dem hier noch geringen Bedarf an Schwelkoks zusammenhängt. Die Braunkohlenschwelerei hat durch Einführung der Vortrocknung (Öfen von GEISSEN u. SAUERBREY) u. der Spülgasschwelung (LURGI, SEIDENSCHNUR, Deutsche Erdöl A.-G.) ihre weitere Entw. vollzogen. Grundbedingung für die Rentabilität ist eine ausreichende Absatzmöglichkeit für den Grudekoks, die sowohl für die Verfeuerung auf geeigneten Rosten (besonders nach Beseitigung der leichten Entzündlichkeit vgl. C. 1928. I. 2761), als auch für die Brikettierung des Schwelkoks steigende Tendenz aufweist. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 73. 524—30. 20/4. Halle a. S.) BÖRNSTEIN.

F. L. Kühlwein, Aufbereitung und Verkohlung feinkörniger Kohle unter Berücksichtigung kohlenpetrographischer Erkenntnisse. Eingehende krit. Besprechung der neueren Aufbereitungsmethoden u. ihrer Erfolge, für deren Einzelheiten auf diesem Original verwiesen werden muß. (Glückauf 65. 321—27. 363—71. 395—405. 23/3. Clausthal.) BÖRNSTEIN.

H. Winter, Untersuchungen japanischer Kohlen. Die größtenteils auf den Inseln Hokkaido (Jeso) u. Kyushu befindlichen, Kohlenvorkk. Japans gehören alle der Tertiärformation an, enthalten aber infolge der durch Kontaktmetamorphose (Granit, Andesit) hervorgerufenen Veränderungen alle Kohlenarten von lignit. Braunkohle bis zum Anthrazit. Bei der Unters. von fünf Kohlenproben aus dem Chiku-Ho-Gebiet, Bez. Fukuoka, Kyushu, auf Zus. u. Aschenbeschaffenheit wurde ein Geh. von 39—47% flüchtiger Bestandteile gefunden, die Aschenverteilung röntgenolog. u. durch Einäscherung von Kohlenplatten festgestellt. Makroskop. u. mkr. wurde Gefüge aufweisender Vitrit, neben wenig Fusit, als wesentlicher Bestandteil nachgewiesen, dessen Strukturen auf die Erhaltungszustände der Ursprungspflanzen zurückgeführt werden können. (Glückauf 65. 493—98. 13/4. Bochum, Berggewerkschaftl. Lab. d. Bergschule.) BÖRNSTEIN.

Friedrich Neuwirth, Über Schwelteer aus Köflacher Dampftrockenkohle. Vf. untersuchte den durch trockene Dest. dampfgetrockneter lignit. Rohbraunkohle aus dem Köflacher Revier erhaltenen Urteer, indem er ihn sowohl nach der gewöhnlichen

Dest.-Methode, als auch destillationslos nach WALTHER zerlegte. Dabei wurden von Phenolen o- u. m-Kresol, 1,3,4-Xylenol sicher, 1,3,5-Xylenol, Mesitol u. ps-Cumenol als wahrscheinlich vorhanden nachgewiesen. Die Neutralöle konnten nicht in bestimmte Verbb. zerlegt werden, doch erscheint ihre vorwiegend hydroaromat. Struktur als wahrscheinlich. Als Base war hauptsächlich Pyridin nachweisbar. (Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. 76. 75—80. 1/10. 1928. Donawitz, Versuchslabor. der Österr. Alpen Montangesellschaft.)

BÖRNSTEIN.

W. Schweder, *Aus der Praxis des Wassergasbetriebes*. Beschreibung einer Vorr., mittels deren man Proben sowohl des Wassergases während des Gasevorganges, als auch der Heißblasegase während des Blasens für sich getrennt unmittelbar am Generatorausgang zur Unters. entnehmen kann. (Gas- u. Wasserfach 72. 261—63. 23/3. Magdeburg.)

BÖRNSTEIN.

A. Sander, *Braunkohlen und bituminöse Gesteine in Hessen und ihre Verwertung*. Die zahlreichen Einzelvorkk. von Braunkohle auf dem Gebiete des vormaligen Großherzogtums Hessen werden geolog. u. chem. charakterisiert. Sie enthalten meistens schwehwürdige Kohlen u. werden z. T. schon seit längerer oder kürzerer Zeit abgebaut u. durch Verschmelzung oder Brikettierung verwertet. Zwei größere Schmelzkraftwerke für täglichen Durchsatz von 1000 resp. 600 t Rohbraunkohle waren i. J. 1928 im Bau. (Brennstoff-Chem. 10. 21—26. 141—48. 15/4. Berlin.)

BÖRNSTEIN.

Jakob Dodonov und Ekaterina Soschestwenskaja, *Über das Vorkommen von Pyridinbasen im Teeröl aus russischen bituminösen Schieferen*. (Vgl. C. 1926. II. 2858.) Das schon zu den früheren Unters. benutzte Rohöl (D.²⁰ 0,990) wurde durch Dest. unter 650 mm aus einer eisernen Retorte in folgende Fraktionen zerlegt: 11,1% von 140—180°, D.²⁰ 0,892; 3,3% von 180—200°, D.²⁰ 0,931; 20,1% von 200—250°, D.²⁰ 0,940; 65,4% Rückstand. Die ersten 3 Fraktionen wurden (jede für sich) mit Alkali von Phenolen befreit u. mit H₂SO₄ (D. 1,3) behandelt. Aus den H₂SO₄-Lsgg. wurden die Basen mit NaOH freigemacht, in Ä. aufgenommen u. mit NaOH getrocknet. Gesamtausbeute an Basen 1,1%. Diese wurden mehrfach fraktioniert dest. (10 Fraktionen von 98 bis über 177°), die einzelnen Fraktionen in HCl gel. u. mit HgCl₂ fraktioniert gefällt. So konnten in Form der Doppelsalze bisher mit Sicherheit Pyridin, α- u. β-Picolin, 2,4-, 2,5- u. 2,6-Lutidin nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1348—52. 1/5. Saratow, Landw. Inst.)

LINDENBAUM.

N. Zelinsky und K. Lawrowsky, *Wacharten und Bogheadkohlen als Mutterstanzen des Erdöls*. IV. (I., II. u. III. vgl. C. 1927. II. 2763. 1928. I. 3049. II. 512.) *Bienenwachs*, durch Schmelzen in sd. W. gereinigt u. bei 105° getrocknet, wurde mit 30% AlCl₃ erhitzt. Beginn der Zers. bei 120°, Bldg. von brennbaren Gasen u. CO₂. Ausbeute an fl. u. festen Prodd. 80% der Wachsmenge. Nach Zusatz von Alkali mit Dampf dest., Destillat mit konz. H₂SO₄ behandelt, nach Waschen u. Trocknen über Na dest. Erhalten 2 Fraktionen von Kp. 70—150°, D.¹⁹ 0,7084, n_D²¹ = 1,4280 u. Kp. 150—300°, n_D²¹ = 1,4322, beide nach ihren Eigg. Paraffine. Mit W.-Dampf nicht flüchtiger Teil wurde mit Ä. extrahiert, bei 15 mm über Na dest. Erhalten 3 Fraktionen von 90—160, 160—250 u. 250—350°, die beiden ersten fl., die dritte krystallin. erstarrend. Zus. der 2. Fraktion C_nH_{2n}. Ein Teil der krystallin. Substanz zeigte aus A. F. 59°, Mol.-Gew. 317°, der in A. unl. Teil F. 70—71°, Mol.-Gew. 426. Zweifellos können auch andere natürliche Wachse auf diesem Wege in Erdöl-KW-stoffe übergeführt werden. — 300 g sibir. *Bogheadkohle* (über diese vgl. STADNIKOW u. IWANOWSKI, C. 1928. I. 1477), mit 30% AlCl₃ unter 10 mm zers., lieferten 107 g zum größten Teil krystallisierendes Kondensat. Daraus wie oben ein mit W.-Dampf flüchtiger Teil von Kp. 90—210°, n_D¹⁸ = 1,4391, ungesätt. gegen KMnO₄. Daher über Pt-Kohle hydriert. Zeigte jetzt D.¹⁸ 0,7548, n_D¹⁸ = 1,4216 u. hatte Geruch u. Zus. eines leichten Naphthaöles mit vorherrschenden Cycloparaffinen. Mit W.-Dampf nicht flüchtiger Teil lieferte wie oben eine Hauptfraktion von Kp.₁₀ 180—215°, krystallin., aus A., F. 63—64°, Mol.-Gew. 380. Zweifellos unterscheidet sich der durch trockene Dest. der Bogheadkohle resultierende Teer (STADNIKOW) wesentlich von dem mit AlCl₃ erhaltenen. Die fl. Fraktionen des AlCl₃-Teers erinnern an die Prodd. der trockenen Dest. der Sapropelle (vgl. C. 1926. I. 2640). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1264—66. 1/5. Moskau, Univ.)

LINDENBAUM.

E. W. Isom, *Neuerungen in der Öl verarbeitenden Industrie. Cracken in der Dampfphase läßt neue Produkte erwarten*. (Vgl. auch C. 1929. I. 2125.) Das Jahr 1928 hat keine grundlegenden Neuerungen gebracht, dafür konnte in der Dest.-Technik der Röhrentyp u. der Fraktionierturm weiter vordringen, womit der Aufwand an Heiz-

material, auf das Rohprod. berechnet, von 4% auf 1% sinkt. Die im Vakuum arbeitenden Röhrenkessel lassen zwar auch aus minderen Rohölen Schmieröle gewinnen, deren Raffinationsaufwand nur gering ist, die so viel höheren Investitionen für die Vakuumanlagen rechtfertigen aber im wirtschaftlichen Sinne nicht diese Anschaffungen. Bei neuen Crackanlagen hat der Druckkessel den unter Druck arbeitenden Röhrensystemen weichen müssen. Mit Hinsicht auf die größere Klopffestigkeit des Gasolins, das aus den in der Dampfphase arbeitenden Crackanlagen anfällt, wurde im Jahre 1928 eine große Anzahl solcher Anlagen in Betrieb gesetzt. Man kann mit dem Aufkommen einer neuen Industrie, die die so erhaltenen gasförmigen Nebenprodd. auf Äthyl-, Iso-propyl-, Butyl-, Amylalkohol verarbeitet, rechnen, zurzeit werden in einem Betrieb Alkohole fabriziert. Infolge der verbesserten Dest.-Methoden erübrigt sich die scharfe Säureraffination, die dem Gasolin u. dem Schmieröl wertvolle Bestandteile entzieht; die physikal. Raffination mit Erden usw. u. mit SO₂ (EDELBAU-Verf.) findet mehr u. mehr Eingang.

Es ist zu erwarten, daß die zukünftige Entw. auch dahin gehen wird, Petroleum-KW-stoffe in permanente Gase, die dem Erdgas entsprechen, durch einfaches destruktives Cracken umzuwandeln. (Petroleum Times 21. 765—67. 27/4.) FRIEDMANN.

D. Holde, W. Bleyberg und H. Vohrer, *Über die Säuren des Montanwachses*. Zur Prüfung der in den bisherigen Literaturangaben verschiedene beantworteten Frage, ob die Säuren des Montanwachses ganz oder fast ganz aus einer einheitlichen Säure bestehen oder eine Mischung verschiedener homologer Fettsäuren bilden, unterwarfen Vff. den von indifferenten Bestandteilen befreiten sauren Anteil rohen Montanwachses einer weitgehend durchgeführten Zerlegung. Die Wachbestandteile erwiesen sich, wie schon TROPSCH u. KREUTZER gefunden, als Ester mehrerer Säuren; bei der fraktionierten Dest. der Äthylester der Säuren häuften sich die Destillate an 3 Stellen an, aber reine Fraktionen waren so nicht erzielbar. Aus den mittleren Fraktionen konnte durch vielfach wiederholte Vakuumdest., fraktionierte Krystallisation bis zur Übereinstimmung der FF. von Krystallen u. Mutterlaugen sowie durch Fällung mit Li-Acetat eine Säure C₂₈H₅₆O₂ vom F. 84,4°, die Montansäure isoliert werden, die durch weiteres Umkrystallisieren oder fraktionierte Fällung des Li-Salzes sowie durch Dest. der Säure im Hochvakuum nicht weiter zerlegbar war. — In den höchsten Destillatfraktionen wurde eine Säure des Mol.-Gew. 480, entsprechend der Dotriakontansäure C₃₂H₆₄O₂ nachgewiesen, deren relativ niedriger F. von 89° die Annahme einer Isosäure nahelegt. — In den Mutterlaugensubstanzen scheint eine dritte zwischen diesen beiden Säuren stehende, vielleicht der Zus. C₃₀H₆₀O₂, vom F. etwa 87° vorhanden. — Für die Ggw. der von TROPSCH u. KREUTZER aufgefundenen Säure C₂₉H₅₈O₂ fanden Vff. keinen Anhalt. — Das Verf. der fraktionierten Fällung mit Li-Acetat, auch in der Modifikation des Zusatzes von Bzl. zum A. u. der Arbeit bei höherer Temp., führt allein nicht zu einheitlichen Prodd., es ist durch häufig wiederholte Krystallisation resp. Hochvakuumdest. zu ergänzen. (Brennstoff-Chem. 10. 101—08. 15/3. 124—28. 1/4. Berlin, Techn.-Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) BÖRNSTEIN.

Carl G. Schwalbe, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von H. Wislicenus über Probleme der stofflichen Holzforschung*. II. (Vgl. C. 1929. I. 2373.) Entgegnung auf verschiedene Angaben von WISLICENUS, die die Holzkonservierung, Naßverkohlung, die Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf u. den Chloraufschluß des Holzes betreffen. (Ztschr. angew. Chem. 42. 385. 13/4. Eberswalde.) POETSCH.

H. Wislicenus, *Erwiderung*. (Vgl. vorst. Ref.) Antwort auf die von SCHWALBE angeführten Einwände. (Ztschr. angew. Chem. 42. 385—86. 13/4. Tharandt.) POETSCH.

Alfred Faber, *Schnelle Wasserbestimmung in Trockenbraunkohle für Brikettfabriken*. (Ergebnisse eines Preisausschreibens.) Die folgenden Verf. für eine schnelle W.-Best. in Trockenbraunkohle wurden infolge eines Preisausschreibens des Deutschen Braunkohlen-Industrie-Vereins durch Preise ausgezeichnet. Das Verf. des Frankfurter Forschungsinstituts für Getreidechemie G. m. b. H. beruht auf der Messung der Dielektrizitätskonstanten. Das Verf. von TRAUTHWEIN beruht auf der Messung der in der untersuchten Kohlenprobe enthaltenen, in einem elektr. beheizten Gefäß verdampften W.-Menge. Das Verf. von KUBIERSCHKY stützt sich auf die W.-Best. durch Xyloldest., verwendet aber statt Xylol Amylalkohol oder Mischungen von Amylalkohol mit Paraffinöl, wodurch Siedeverzug, Zeitverlust u. Ungenauigkeit vermieden werden. Das Verf. von MÜLLER, Böhlen, beruht auf der Behandlung der Kohlenprobe mit Essigsäure u. Best. des W.-Geh. durch Titration mit NaOH.

Bei dem Verf. von FISCHECK u. EINECKE, Tübingen, wird die zerkleinerte Probe mit k. Eisessig geschüttelt u. in einer kleinen Probe abgesaugter Fl. das Verhältnis W. zu Essigsäure durch Messung der elektr. Leitfähigkeit bestimmt. RÖSSIGER u. BECKER benutzen die Wärmetönung, die beim Schütteln einer abgewogenen Braunkohlenmenge mit konz. H₂SO₄ eintritt. Alle diese Verff. genügen den Anforderungen des Preisausschreibens an Schnelligkeit der Best., Einfachheit der Apparatur u. Genauigkeit der gefundenen W.-Gehh. von $\pm 0,5\%$ der Xyloldest. (Ztschr. angew. Chem. 42. 406—07. 20/4. Leipzig.)

JUNG.
Paul V. Mc Kinney, *Der Alundumtiegel bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Kurbellager*. Um eine vollständige Trennung des in dem Öl suspendierten C u. der anderen suspendierten Teile zu bewirken, saugt man das Öl durch einen Alundumtiegel, der alles Nichtfl. zurückhält, wäscht mit 25 ccm PAe. aus, trocknet bei 100° u. erhält auf diese Weise das Gewicht der suspendierten Stoffe. Die nochmalige Wägung nach dem Erhitzen zum Glühen gibt das Gewicht der Asche, die zumeist aus Fe₂O₃ besteht. (Chemist-Analyst 18. No. 1. 21. 1/1. Wooster [Ohio], College.) BÖTTGER.

Curt Bunge, Mikolow, Polen, *Gewinnung der sauren Bestandteile des Urteers*. Urteer wird emulgiert u. zwecks Entphenolierung mit Lösungsm. behandelt. — Z. B. werden 100 Teile Urteer oder seine Fraktionen mit 1000 Teilen W. unter Zugabe von etwas Seifenlg. emulgiert. Dann gibt man 50—80 Teile einer 25%ig. NaOH zu, rührt 1 Stde. u. läßt 3 Stdn. absetzen. Je nach der Natur des Urteers sammeln sich die Neutralöle über oder unter der Phenolatlsg. — An Stelle der NaOH kann man 1000—1200 Teile A. oder 266 Teile Aceton oder ein Gemisch von 375 Teilen A. u. 375 Teilen Aceton verwenden. Die Trennung der Neutralöle von der Phenollsg. erfolgt in solchem Falle zweckmäßig durch Zentrifugieren. (E. P. 306 738 vom 27/3. 1928, ausg. 21/3. 1929. F. P. 651 950 vom 29/3. 1928, ausg. 1/3. 1929.) NOUVEL.

Thermochemische Versuchs-Anstalt Prof. Dr. Aufhäuser. Brennstoff-Untersuchungen. 1927/28. Kohlentab. Ausg. 1929. Hamburg: Thermochem. Versuchs-Anstalt Prof. Dr. Aufhäuser [Boysen & Maasch in Komm.] (26 S.) 4°. M. 3.—

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Albert Schmidt, *Beiträge zur thermodynamischen Behandlung explosibler Vorgänge*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 2264.) Ausdehnung der Betrachtungen auf Explosivstoffe mit zu völliger Verbrennung zu CO₂ u. H₂O ungenügendem O₂-Gehalt. Der Betrag an freiem O₂, der mit den Systemen CO₂/CO u. H₂O/H₂ im Gleichgewicht ist, wird, besonders bei hoher Ladedichte, so gering, daß er vernachlässigt werden kann. An den Beispielen niedrig u. höchst nitrierter Cellulose wird der Gehalt der Explosionsgase an freiem O₂ nach der in der I. Mitt. (I. c.) erläuterten Methode berechnet, u. zu nur 0,001 bzw. 0,05 Mol. gefunden, Mengen, die außer acht gelassen werden können. Dagegen verdient der rasche Anstieg freien Sauerstoffs — um das 50-fache bei den gewählten Beispielen — mit der Änderung der stöchiometr. Zus. im Hinblick auf die sauerstoffreicheren Nitroglycerinpulver Beachtung. Vf. zeigt, daß mit dem Wegfall freien O₂ die Zus. der Explosionsgase bei Nitrocellulosen prakt. völlig durch das Wassergleichgewicht bestimmt ist, da dieses Gleichgewicht als eine Kombination der Dissoziationsgleichgewichte von W.-Dampf u. CO₂ unter Vernachlässigung freien Sauerstoffs aufgefaßt werden kann. Auf Grund dieser Erwägungen werden sprengtechn. wichtige Daten verschiedener Nitrocellulosen berechnet. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 24. 90—93. März. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt, Abt. f. Sprengstoffe.) F. BECKER.

Henri Muraour, *Die Zersetzung von Pulver und Explosivstoffen und die Theorie der Stabilisatoren*. Eingehende Besprechung des Zerfallsmechanismus von Explosivstoffmoll., Einteilung des Zerfalls in mehrere „Energistufen“, die sich durch die zum Zerfall benötigten Energiemengen unterscheiden. — Die Zers. der Pulver wird durch eine langsame Hydrolyse verursacht, die unter dem Einfluß von Säurespuren, die im Lauf der Fabrikation entstanden sind, vor sich geht. Die Zers. wird durch katalyt. Wrkg. gebildeter Stickoxyde gesteigert, verläuft ohne Bldg. gasförmiger Prodd. u. ist demgemäß durchaus verschieden von Zersetzungs Vorgängen bei höherer Temp. — Diphenylamin, das bei gewöhnlicher Temp. nitrose Gase unter Bldg. nitrierter Prodd. gut bindet, nimmt in der Wärme auch Dämpfe von HNO₃ auf; bei gewöhnlicher

Temp. geht es dagegen in Diphenylaminnitrat über. Unter bestimmten Bedingungen kann es jedoch durch das am Stickstoff gebundene H-Atom auch reduzierend auf Salpetersäureester einwirken, insbesondere bei unmittelbarer Sonnenbestrahlung. Zentralit zeigt keine reduzierende Eig. u. nimmt, besonders bei erhöhter Temp., nitrose Gase u. Säuren auf. Über Nitrierungsprodd. des Centralits vgl. LÉCORCHÉ u. IOVINET (C. 1928. II. 1050 u. 1929. I. 2380). (Chim. et Ind. 20. 610—17. Okt. 1928.)

F. BECKER.

Ph. Naoum und K. F. Meyer, *Der Dampfdruck des Nitroglycerins und des Nitroglykols*. (Vgl. C. 1929. I. 180.) Die wenig übereinstimmenden Angaben über den Dampfdruck des Nitroglycerins veranlassen Vff., die Tension des Nitroglycerins, zugleich auch die des Nitroglykols unter Verwendung der stat. u. dynam. Methode nochmals zu messen. Zur stat. Best. wurde das zur Aufnahme der Substanz dienende Gefäß, an das ein MAC-LEOD-Manometer angeschlossen war, völlig evakuiert u. die sich einstellenden Drucke abgelesen. Die Substanzen wurden in fl. Form u. im Gemisch mit Kieselgur geprüft. Die Gleichgewichtseinstellung geht bei Gurmischung infolge höherer Verdampfungsgeschwindigkeit durch große Oberfläche schneller vor sich. Das Gleichgewicht ist nach 1 bzw. 2 Stdn. für Nitroglycerin mit 0,009, für Nitroglykol mit 0,030 mm Hg bei 20° erreicht. — Nach der Strömungsmethode wurde getrocknete Luft über einen Strömungsmesser durch 2 hintereinander geschaltete U-Röhren, die die Substanz enthielten, geleitet. Die Gewichtskonstanz der 2. U-Röhre bot Gewähr dafür, daß die Strömungsgeschwindigkeit so gering war, daß die Sättigung des Luftstromes bereits in der ersten Röhre erreicht wurde u. damit gesichert war. Die aus der Gewichtsabnahme der ersten U-Röhre ermittelten Drucke stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der stat. Methode, lassen jedoch direkte Schlüsse auf die Flüchtigkeit beider Ester nicht zu. Die Flüchtigkeit des Nitroglykols ist sehr viel größer als man nach dem Verhältnis der Dampfdrucke erwarten sollte. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 24. 88—90. März. Hamburg, Wissensch. Labor. d. Dynamit-A.-G. vorm. A. Nobel & Co.)

BECKER.

Paul H. Prausnitz, *Einige Versuche mit explosiven Gasgemischen*. (Österr. Chemiker-Ztg. 32. 63—64. 15/4. Jena. — C. 1928. II. 2426.)

K. WOLF.

Arnold Schmid, Österreich, *Waschen von Nitroglycerin*. Man emulgiert das Nitroglycerin mit dem Waschmittel u. läßt die Emulsion durch einen turmartig ausgebildeten Wäscher gehen. (F. P. 649 453 vom 31/1. 1928, ausg. 22/12. 1928. D. Prior. 5/2. 1927.)

THIEL.

U. d. S. S. R., *Kriegschemische Verwaltung der Roten Arbeiter- und Bauernarmee, Kriegschemie*. Hilfsbuch für die Kommandierenden der Roten Armee. Unter der Red. von J. Fischmann. Moskau, Leningrad: Staatsverlag 1929. (448 S.) Rbl. 2.80.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

A. R. Jennings, Brookline, Mass., *Reinigungsmittel zur Entfernung von Flecken aus zarten Geweben*. Man mischt einen gepulverten Träger (Talk, Kalk, Pyrophyllit) mit einem Weichmachungs- oder Lockerungsmittel (fl. Seife, Terpentin-, Cedern-, Campher-, Kiefern-, Eucalyptusöl oder Gemische dieser). (E. P. 306 119 vom 22/12. 1928, Auszug veröff. 17/4. 1929. Prior. 17/2. 1928.)

KAUSCH.

E. N. Quance und L. C. Burchell, Westcliff-on-Sea, *Reinigungsmittel*, insbesondere für die Innenwandungen emaillierter Öfen, bestehend aus Dispersionen von z. B. 4 Teilen NaOH u. 1 Teil Fe₂O₃ in W. (E. P. 305 273 vom 29/6. 1928, ausg. 28/2. 1929.)

KAUSCH.

Yunsaburo Yagyū, Osaka, *Reinigungspaste für Drucksätze*. 360 Teile Kopalharz werden mit 280 Teilen Ricinusöl zusammengeschmolzen u. dazu bei ca. 100° 50 Teile 20%ig. NaOH-Lsg. u. eine Schmelze von 20 Teilen Gelbwachs u. 30 Teilen Campecheholzextrakt oder auch Holzteer, Pech gegeben. Die so hergestellte Paste zeichnet sich vor den bekannten aus Harz, Öl u. Pigmentfarbstoff dadurch aus, daß sie in der Kälte nicht schrumpft, in der Wärme nicht erweicht u. sich ausdehnt, so daß eine Beschädigung der Transportbehälter vermieden wird. (Japan. P. 79 092 vom 21/3. 1928, ausg. 14/12. 1928.)

IMADA und RADDE.