



A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Br. Jirgensons, *Allgemeine Prinzipien bei der Betrachtung von Oxydations-Reduktionsreaktionen und die Frage über das Wesen der chemischen Bindung*. II. (I. vgl. C. 1929. II. 1125.) Best. der Oxydationsstufenzahl der einzelnen Atome eines Komplexes (Beispiele: HCN, CH₃NO₂, Ag₂S₂O₃ [Komplex S₂], NaH). Die Oxydationsstufenzahl der freien Elemente läßt sich entweder gleich ihrer Valenz oder gleich Null setzen. Positive u. negative Atome induzieren gegenseitig eine Polarität, die je nach der Stellung der Atome in der Verb. verschiedenen Grad hat, was an vielen Beispielen der organ. Chemie, an gesätt. u. ungesätt. Verb. (Beispiele C₃H₈, C₂H₄, C₆H₆, C₆H₅OH etc.), sowie an Substitutions- u. Additionsvorgängen erläutert wird. Abschließend ist die Annahme bestätigt, daß bei jeder kovalenten Bindung nur die Elektronen des mehr positiven Atoms beteiligt sind, indem sie auf bestimmten Bahnen beide Kerne umlaufen. Der Valenzbegriff bleibt in Kraft. (Ztschr. Elektrochem. 35. 473—77. Aug. Riga, Chem. Inst. d. Univ.)
PIETSCH-WILCKE.

Br. Jirgensons, *Allgemeine Prinzipien bei der Betrachtung von Oxydations-Reduktionsreaktionen und die Frage nach dem Wesen der chemischen Bindung*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Anwendung der Oxydationsstufenzahl zur Best. des Wirkungskoeffizienten eines Oxydations- bzw. Reduktionsmittels wird an den Beispielen der Oxydation von H₂C₂O₄ durch KMnO₄, von C₂H₅OH durch K₂Cr₂O₇, oder durch J u. von K₂[Ni(CN)₄] durch Br demonstriert. Die Struktur einer Verb. ist dabei gleichgültig, so daß die häufigen Schwierigkeiten in der Formulierung von Verb. vermieden werden (Beispiel: Formulierung der Oxydation von BaO zu BaO₂). Aus seiner Hypothese leitet Vf. eine allgemeine Definition der Oxydation u. Red. ab als Erhöhung bzw. Erniedrigung der positiven oder Erniedrigung bzw. Erhöhung der negativen Oxydationsstufenzahl. — Nichtionogene Bindungen werden als nicht vollständig homöopolare Bindungen zwischen mehr positiven u. mehr negativen Atomen angesehen. Dieser Unterschied der Atome könnte durch eine Unsymmetrie der Bindungselektronenbahnen zustande kommen (CH₃Cl). Vf. hält seine Hypothese für allgemeingültiger als die Oktetttheorie. Durch die Annahme relativer Polarität der kovalenten Bindungen lassen sich die Beweglichkeit der H-Atome in organ. Verb., die zu Umlagerung fähig sind (Beispiel: Enolisierung von Acetylaceton), u. Dissoziationsvorgänge bei Säuren, Alkholen u. Basen deuten. (Ztschr. Elektrochem. 35. 477—83. Aug. Riga, Chem. Inst. d. Univ.)
PIETSCH-WILCKE.

A. Rostkowski, *Doppelte Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittels. Nicht umkehrbares System: AgCl + KJ → AgJ + KCl*. IX. (VIII. vgl. C. 1929. II. 966.) Die Rk. AgCl + KJ = AgJ + KCl ist prakt. nicht umkehrbar. Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts unter Bldg. von AgJ, da die Rk. von einer positiven Wärmetönung (8,5 kcal.) begleitet ist, was auch mit den therm. Daten im Einklang steht. AgJ-KCl ist ein einfaches binäres System mit einem Eutektikum. Der diagonale Schnitt AgJ-KCl teilt das Diagramm in 2 ternäre Systeme AgJ-KCl-AgCl u. AgJ-KCl-KJ. Das erste ist ein eutekt. System, das zweite besitzt infolge der Bldg. der Verb. 4 AgJ·KJ 4 Krystallisationsfelder, 1 dreifachen eutekt. Punkt u. 1 dreifachen Umwandlungspunkt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 595—605. Chem. Inst. d. Akad. d. Wissensch.)
GURIAN.

F. J. Wilkins, *Über die Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur*. FEITKNECHT (C. 1929. I. 2519) findet, daß seine Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit von Cu zwischen 600 u. 1020° der Gleichung $x^2 = k \cdot t$ nicht genügen u. schließt daraus, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des O durch die Oxydschicht zum Cu nicht konstant sei. Vf. zeigt, daß dieser Schluß unzulässig ist, da FEITKNECHTS Ergebnisse der allgemeineren parabol. Formel $x^2 = kt + c$ sehr wohl genügen, sobald man eine ge-

wisse Voroxydation, die bei FEITKNECHTS Verss. tatsächlich vorlag, in Rechnung setzt. Es wird eine Deutung des Diffusionsprozesses bei der Oxydation von Cu gegeben. (Ztschr. Elektrochem. 35. 500—01. Aug. Cambridge, Lab. f. phys. Chem.) PIETSCH-WI.

W. Finkelstein und W. Maschowitz, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Kinetik der Verbrennung des Kohlenoxyds.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 1601—28. 1928. — C. 1929. I. 966.) RÖLL.

H. Zocher und V. Birstein, *Beiträge zur Kenntnis der Mesophasen (Zwischenaggregatzustände).* I. *Über das Wesen der Mesophasen.* Vff. definieren die Mesophasen als Systeme, bei denen manche Überführungsbewegungen (Translationen u. Rotationen) period. u. andere wiederum statist. gleichförmig sind. Die Mesophasen nehmen demnach eine Mittelstellung zwischen den amorphen Zuständen, den Gasen u. den amorph kohärenten Systemen (Fl.), bei denen die Statistik aller Überführungsbewegungen zwischen je 2 beliebigen Moll. völlige Gleichförmigkeit ergibt, u. den Kristallen ein, bei denen alle Arten von Überführungsbewegungen ganzzahlige Vielfache bestimmter Perioden sind. Mit FRIEDEL (vgl. C. 1924. I. 2060) werden bei den mesomorphen Phasen (Zwischenzuständen) noch 2 Arten unterschieden: der nematische Zustand, wo alle Translationen u. die Rotationen um die Mol.-Hauptachse statist. gleichförmig, alle Rotationen um die dazu senkrechte Achse aber nur um ganzzahlige Vielfache von π oder 2π period. sind, u. der smektische Zustand, wo auch die Translationen in Richtung der Hauptachse period. sind (Bldg. gleichabständiger Schichten zwischen den Moll.). — Die Begriffe: „fest“ u. „fl.“ werden von Vff. nur in rein mechan. Sinne verwendet, als Bezeichnung des unterschiedlichen Verh. von Körpern gegenüber angreifenden Kräften. Auch hier nehmen die Mesophasen eine Zwischenstellung ein. Jede Beanspruchung, welche die Periodizitäten des Raumelementes zu verändern sucht, muß elast. Widerstand finden. So muß der nemat. Zustand manche Arten der Drillungs- u. Biegefestigkeit zeigen, u. zwar müssen infolge mangelnder Schubfestigkeit diese Deformationen homogen sein. Es wird die experimentelle Darst. eines Falles homogener Torsion u. homogener Biegung beschrieben. Dagegen kann beim smekt. Zustand keine reine Längsbiegung beobachtet werden, da hier noch eine Dilatations- u. Kompressionsfestigkeit hinzukommt. Gegenüber den anderen Arten mechan. Beanspruchung, die statist. gleichförmige Überführungsbewegungen hervorrufen, kann die Mesophase fl. sein; notwendig ist letztere Bedingung aber nicht, da der Begriff der „Mesophase“ weiter gefaßt ist, u. auch die rein festen Systeme (Gläser, Harze) mit gleicher Symmetrie des Raumelementes umfaßt. — Vff. weisen ferner darauf hin, daß die für manche Arten der Überführungsbewegungen bei den Mesophasen als wesentlich bezeichnete statist. Gleichförmigkeit keine vollständige sein kann, da die Mol.-Verteilung nicht der zufälligen Verteilung ausdehnungsloser, kräftefreier Punkte gleich ist. Dieselbe Einschränkung muß auch bei den amorphen Systemen gemacht werden. Es kommen daher sowohl in amorphen, wie in mesomorphen Phasen Mol.-Gruppen oder Schwärme vor, welche Rotations- u. Translationsperioden auch für Überführungsbewegungen zeigen, die statist. gleichförmig sein sollten. Die Ordnung kann sich aber nur über wenige Moll. hinweg erstrecken. Trotzdem sind die Translationsperiodizitäten durch Röntgeninterferenzen bemerkbar. — Vff. diskutieren kurz den Einfluß der Grenzflächen für die Bldg. der Mesophasen. Die Zahl möglicher Mesophasen für einen reinen Stoff ist gegenüber der Mannigfaltigkeit von möglichen kristallinen Modifikationen nur beschränkt. So ist z. B. auch kein Fall bekannt, wo ein reiner Stoff zwei amorphe Fl. bildet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 141. 413 bis 423. Mai. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) COHN.

H. Zocher und V. Birstein, *Beiträge zur Kenntnis der Mesophasen (Zwischenaggregatzustände).* II. *Über die gegenseitige Lagerung der Raumelemente einer Mesophase.* (I. vgl. vorst. Ref.) Trotzdem die Elastizität in den Mesophasen im allgemeinen zu klein ist, um in makroskop. Gebieten völlige parallele Anordnung aller Vol.-Elemente als Zustand des kleinsten Zwanges hervorzubringen, erhält man doch bisweilen unter dem Einfluß der Grenzflächenspannung in dünnen Schichten zwischen Objektträger u. Deckglas eine in großen Gebieten parallele Einstellung der Raumelemente, u. zwar muß sich immer die Stellung zur Grenzfläche (Senkrechtstellung oder Parallellagerung) ausbilden, welche ein Minimum an Grenzflächenenergie darstellt. Diese ist abhängig von der Natur der Grenzfläche, aber die Energieunterschiede zwischen beiden Lagen sind im allgemeinen recht gering. So wird am *p-Azoxyanisol* gezeigt, daß dieses bald parallel, bald senkrecht zur Grenzfläche orientiert ist. Die senkrechte Orientierung

stellt sich fast stets nach Behandlung der Glasoberflächen mit Säuren ein u. kann durch kurze Behandlung des Glases mit Laugo wieder rückgängig gemacht werden. Diese Erscheinung wird auf eine Veränderung der Glasoberfläche durch Entfernung von Alkali- bzw. Erdalkalitionen zurückgeführt. — Während an Krystallen die möglichen elast. Deformationen nur sehr klein sind, so daß in einem Krystallaggregat Gebiete verschiedener Orientierung durch Flächen voneinander getrennt sind, können bei den Mesophasen durch mechan. Beanspruchungen, welche *homogene* Biegungen u. Drillungen erzeugen (d. h. keine Kompressions- oder Dilatationswiderstände hervorrufen), recht starke elast. Deformationen bewirkt werden, u. zwar können diese bereits durch Grenzflächenspannungen erreicht werden. Dabei sind die Gebiete verschiedener Orientierung nicht durch Grenzflächen getrennt, sondern durch stark deformierte Zonen mit ziemlich rascher, aber stetiger Richtungsänderung miteinander verbunden. Die auch vorkommenden unstetigen Richtungsänderungen sind nicht Flächen, wie bei den Krystallaggregaten, sondern Linien oder Unstetigkeitspunkte. Und zwar wird die Richtung der ∞ -zähligen Raumelementenachse im *nemat.* Zustand durch Systeme konvergenter u. divergenter Kurven, im *smekt.* Zustand durch konvergente bzw. divergente Geraden dargestellt. Zur Veranschaulichung der Verhältnisse wird eine vollständige Strukturanalyse eines Bildes eines Präparates von *p-Azoxyanisol* (*nemat.* Mesophase) zwischen Objektträger u. Deckglas gegeben. Durch kontinuierliche Drehung des Präparates zwischen gekreuzten Nicols kann für jede Stelle die Lage der Achse des Raumelementes angegeben werden. Bei Einzeichnung der daraus abgeleiteten Verteilung der Achsenrichtungen im ganzen Präparat werden die Linien, an denen die Raumelemente ihre Richtung unstetig ändern, sichtbar. Es werden außerdem noch streifenförmige Gebiete beobachtet, an denen sich die Orientierung zwar stetig, aber sehr rasch ändert. Allgemein ist der von der Achse bei einem vollständigen Umlauf durchlaufene Winkel ein ganzes Vielfaches von π u. bildet so eine in sich geschlossene Homogenität, welche eine metastabile Konfiguration darstellt. Es werden schemat. die Anordnungen der Achsenrichtungen um Unstetigkeitsorte in *nemat.* Mesophasen für die Unstetigkeitssymbole $+1$ bis $+4$ u. -1 bis -4 abgebildet, wo das Symbol die Anzahl der halben Achsenumdrehungen im Sinne des Umlaufs auf dem Prüfkreis ist. — Unter der Voraussetzung gleichmäßiger Achsenrotation längs des Prüffeldes kann in Polarkoordinaten (α u. r) eine allgemeine Differentialgleichung der Achsenkurven angegeben werden: $r = [a \cdot \sin(n-2)/2 \cdot \alpha]^{2/(n-2)}$, wo n das Unstetigkeitssymbol, also eine ganze Zahl, ist. — Vff. charakterisieren ferner kurz den Bau der „konischen“ Strukturen, die im *smekt.* Zustand auftreten. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 142. 113—25. Juni. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

COHN.

H. Zocher und V. Birstein, *Beiträge zur Kenntnis der Mesophasen (Zwischenaggregatzustände)*. III. *Über die wässrige Mesophase des Salvarsans*. (II. vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß die in hochkonz. wss. Lsgg. von *Salvarsan* abgeschiedene Mesophase *nemat.* ist. Die beim Eintrocknen der konz. Lsg. zwischen Objektträger u. Deckglas sich zuerst abcheidenden kleinsten Tropfen zeigen unabhängig von der Beobachtungsseite zwischen gekreuzten Nicols alle ein genau gleiches, dunkles Kreuz. Aus dieser Regelmäßigkeit ist zu schließen, daß die Radien die opt. Achsen sämtlicher Vol.-Elemente bilden. Danach ist das Vol.-Element als negativ doppelbrechend zu bezeichnen. Im Gegensatz zu diesem Verh. kleinster Tropfen deuten größere Gebiete einer wss. *Salvarsanmesophase* opt. positive Vol.-Elemente an. Bei größeren, weniger regelmäßig begrenzten, am Glase haftenden Tropfen, die sich neben den kleinen kugelförmigen Tröpfchen befinden, konnte ebenfalls das dunkle Kreuz, wenn auch undeutlicher, beobachtet werden. Dabei zeigten benachbarte Tropfen meist die gleiche Auslöschungstellung. Es wird nachgewiesen, daß dies von einer gesetzmäßigen Verwachsung mit der durch Reiben anisotrop gemachten Glasfläche herrührt, u. zwar schwingt die stärker gebrochene Lichtkomponente in dem auf geriebener Glasfläche aufliegenden Tropfen immer parallel der Reibrichtung. — Eine Betrachtung der durch Bewegung (Fließenlassen) hervorgerufenen Strukturänderungen von Mesophasen führt zu der Anschauung, daß zwecks Erreichung minimaler Reibungswerte in *nemat.* Phasen die Moll. sich mit ihrer Längsachse zur Fließrichtung parallel stellen, im *smekt.* Zustand dagegen, welcher eine schichtförmige Mol.-Anordnung hat, sich die Moll. mit ihrer Längsachse senkrecht zur Fließrichtung stellen u. in den Schichtflächen auseinandergleiten werden. Die Gesamtheit einer großen Zahl sehr kleiner Elemente homogener Struktur ergibt im *smekt.* Zustand notwendig negative, im *nemat.* da-

gegen meist positive Fließdoppelbrechung. — Durch Zusatz von Rohrzucker oder Glucose können in der wss. Mesophase des Salvarsans Verdrillungsstrukturen mit starker opt. Aktivität, deren Drehungssinn zeitlich, wohl infolge von Konz.-Änderungen, wechseln kann, erzeugt werden. Dabei führen die opt. akt. Moll. zwischen den Schichten der nemat. Phase durch symmetr. Orientierung der Raumelemente zu einer Schraubenstruktur. Der schichtweise Bau der Mesophase wird durch abgebeugtes Licht u. das Auftreten von Interferenzfarben sichtbar. Für das Zustandekommen letzterer wird angenommen, daß die Verdrillung period. mit einer Periode von der Größenordnung einer Lichtwellenlänge die gleiche Lage wieder ergibt. — Die Verdrillungsstrukturen können auch ohne Zusatz opt. akt. Stoffe erscheinen. Jedoch wird nur bei großen ineinander geflossenen Gebieten der Salvarsanphase opt. Aktivität beobachtet, bei der beide Drehungsrichtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Die rechts- u. linksdrehenden Gebiete sind dabei durch scharfe, fast diskontinuierliche Übergänge getrennt, welche bei Unters. zwischen gekreuzten Nicols durch schwarze Grenzlinien sichtbar werden. Daneben konnte häufig beobachtet werden, daß eine der beiden Verdrillungen außer der Aktivität noch eine kleine Doppelbrechung besitzt, die im konvergenten Licht sich als opt. negativ erweist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 142. 126—38. Juni. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

COHN

H. Zocher und V. Birstein, *Beiträge zur Kenntnis der Mesophasen (Zwischenaggregatzustände)*. IV. *Einige weitere Fälle wässriger Mesophasen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Vff. prüfen die wss. Lsgg. von Seifen der Kalium- u. Natriumsalze der Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure, sowie von Ammonoleat. Bei letzterem konnte nicht mit Sicherheit auf das Vorliegen einer Mesophase geschlossen werden. Dagegen scheiden sich aus sehr hoch konz. klaren Lsgg. von Na- bzw. K-Oleat beim Abkühlen die charakterist. szepterförmigen Tropfen der smektischen Phase ab, die sehr beweglich sich leicht verteilen u. wieder zusammenfließen u. deren stärker gebrochene Schwingung parallel zur Längsachse verläuft. Es wird darauf hingewiesen, daß K-Oleat auch wie konz. Salvarsanlsgg. Sole bilden kann, deren disperse Phase vermutlich smektisch ist. Die Palmitate u. Stearate des Kaliums u. Natriums scheiden sich aus wss. Lsg. nur kristallin ab, wobei jedoch die Kristallflächen klein genug sein können, um ein gallertartiges kolloides System zu bilden. — Das den Seifen sehr ähnliche *Natriumnaphthenat* bildet ebenfalls in wss. Lsg. eine leicht bewegliche smektische Phase, die an den Fächerstrukturen mit opt. positiven Radien erkennbar ist, u. Vff. zeigen, daß auch die von NEUBERG (Biochem. Ztschr. 17 [1916], 156) bei Zusatz von Amylalkohol zu einer 30%ig. Naphthenatlsg. erhaltene stabile Gallerte auf die Abscheidung einer smekt. Phase zurückzuführen ist. — Bei Erstarrung hochkonz. wss. Lsgg. des *Cetyl-xanthogenats* wird vorübergehend eine smektische Phase beobachtbar, bei der die Dispersion der Doppelbrechung anomal ist (wesentlich stärker im Rot als im Blau). Auch die oft sichtbare diffuse Doppelbrechung, welche für Gele bzw. fl. Sole mit anisotropen Kolloidteilchen charakterist. ist, zeigt gleiche anomale Dispersion. Beim Erhitzen des *Cetyl-xanthogenats* mit Bzl., Toluol oder Xylol, kräftigem Durchschütteln der glasklaren, zähen Suspension u. Filtrieren erhält man gleichmäßige gallertige Sole mit negativer Fließdoppelbrechung, die auf einen smektischen Zustand der dispersen Phase hindeutet. — *Bromphenanthrensulfosäure* bildet in W. eine nematische Phase, die der des Salvarsans sehr ähnlich ist, die aber in Gegensatz zu diesem kugelige Tropfen mit positiv doppelbrechenden Radien bildet u. eine negative Fließdoppelbrechung hat. Es ist daher weder an der Fließanisotropie, noch an dem opt. Verh. der Radien in kugeligen Tropfen die smektische von der nematischen Phase zu unterscheiden. Jedoch bleibt für die smekt. Phase negative Doppelbrechung u. positives Vorzeichen für die Radien der Kugeltropfen notwendige Bedingung. — Auch die im *Lecithin* beobachteten Strukturen sind die eines smekt. Stoffes. Es entstehen die sogenannten Myelinformen, welche charakterist. beim Zusammentreffen einer smekt. Phase mit der amorphen Phase eines anderen Stoffes, der von der smekt. Phase aufgenommen wird, sind. An reinem synthet. Lecithin kann keine Mesophase erhalten werden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 142. 177—85. Juli. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

COHN

H. Zocher und V. Birstein, *Beiträge zur Kenntnis der Mesophasen (Zwischenaggregatzustände)*. V. *Über die Beeinflussung durch das elektrische und magnetische Feld*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Analog zur opt. Anisotropie wird ein anisotroper Körper elektr. bzw. magnet. positiv genannt, wenn er in der Hauptvorzugsrichtung ein Maxi-

zum der DE. bzw. der Suszeptibilität besitzt. Es wird für den Zusammenhang zwischen dielektr. Anisotropie u. Mol.-Form die Annahme gemacht, daß die DE. in der Richtung groß sein wird, in der die Moll. ein Dipolmoment besitzen, daß ferner die Moll. mit ihrer Längsachse parallel zur Symmetrieachse des Raumelements stehen. Demnach wird die nemat. Phase von symmetr. gebauten Stoffen mit einem Dipolmoment quer zur Längsrichtung sich dielektr. negativ verhalten, wie durch Unters. von *p-Azoxyanisol*, *p-Azoxyphenetol* u. *Anisaldazin* in einem Spannungsfeld von 120 Volt deutlich bestätigt werden konnte. Dagegen haben Stoffe mit ungleichendigen Moll., bei denen ein Dipolmoment in der Längsrichtung möglich ist — es wurden *Äthoxybenzalaminozimtsäureäthylester* u. *Äthoxybenzalamino- α -methylzimtsäureäthylester* untersucht —, in der nemat. Phase ein positives Vorzeichen der Anisotropie. — Ebenso konnte beim *Äthoxybenzalamino- α -methylzimtsäureaktivamylester* u. seiner entsprechenden *Äthylverb.* (statt Methyl), welche wie die Cholesterylester eine verdrehte nemat. Phase bilden nach Anlegen einer Spannung von 1000 Volt deutlich Doppelbrechung mit einem Verlauf der stärker gebrochenen Schwingungsrichtung parallel zu den Kraftlinien, d. h. ein dielektr. positives Verh. des Raumelements, beobachtet werden. Dabei nimmt die Drehung der Schwingungsrichtung des Lichtes unter dem Einfluß des elektr. Feldes erheblich ab, u. erst nach Ausschalten des Feldes tritt die opt. Aktivität wieder in ursprünglicher Stärke auf, wofür die Doppelbrechung verschwindet. Vff. führen diese Erscheinung auf eine teilweise Aufhebung der Verdrehung der nemat. Phase unter dem Einfluß der elektr. Kraft zurück. — Bei smekt. Körpern konnte unter Anwendung einer Spannung von 1000 Volt bei genügender Beweglichkeit des Systems auch eine Beeinflussung durch das elektr. Feld festgestellt werden. Dies wird an *p-Azoxybenzoesäureäthylester* gezeigt. Die ursprünglich kon. Strukturen werden durch das Feld durch neu entstehende senkrecht zu den Kraftlinien stehende verdrängt, deren Ordnung auch nach Ausschaltung des Feldes bestehen bleibt. Wie aus der symm. Mol.-Formel zu erwarten, ist das smekt. Raumelement dielektr. negativ. Ein gleiches Verh. zeigt *p-Azoxyzimtsäureäthylester*. Auch die nemat. Phase des *Äthoxybenzalaminozimtsäureäthylesters* geht beim Abkühlen in eine smekt. über, die wahrscheinlich ebenfalls im Gegensatz zum nemat. Zustand dielektr. negativ ist. — An *Äthoxybenzalaminozimtsäureäthylester*, *Äthoxybenzalamino- α -methylzimtsäureäthylester* u. *Äthoxybenzalamino- α -methylzimtsäureaktivamylester* konnte bestätigt werden, daß bei Orientierung der Mesophasen durch das Magnetfeld sich das Raumelement als magnet. positiv erweist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 142. 186—94. Juli. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) COHN.

John Uri Lloyd, *Allgemeine Bemerkungen über Lösungen.* (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 214—24. März.) L. JOSEPHY.

Neues Handwörterbuch der Chemie. Bearb. u. red. von Hermann v. Fehling, Carl v. Hell u. Carl Haessermann. Nach d. Tode d. Hrsg. fortges. von K. H. Bauer. Lfg. 138. Bd. 10 (Schlußbd.), Lfg. 5, enth. d. Bogen 21—25. (S. 321—400.) Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1929. 8°. nn. M. 2.40.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

E. Fermi, *Über die Quantenelektrodynamik.* (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 881—87. 19/5.) R. K. MÜLLER.

H. Pose, *Nachweis von Atomtrümmern aus Aluminium mit dem Hoffmannschen Elektrometer.* Es wird von Zertrümmerungsverss. an Al mit Po als α -Strahler berichtet, die nach der von HOFFMANN u. POSE (C. 1929. II. 1375) beschriebenen Methode mit Hilfe eines Quantenelektrometers ausgeführt wurden. Es werden die aus einer Al-Folie von 30 μ Dicke in Richtung der Primärstrahlung ausgel. H-Teilchen untersucht. Aus der im Original wiedergegebenen Absorptionskurve der H-Teilchen (Fehler der einzelnen Meßpunkte unterhalb 10%) ist zu ersehen, daß eine große Zahl von Teilchen kurzer Reichweiten bis zu etwa 30 cm (Luft von 0° u. 760 mm) auftritt, eine zweite Gruppe mit Reichweiten bis zu etwa 47 cm u. schließlich eine geringe Anzahl von Teilchen mit Reichweiten von über 60 cm. Bei 62 cm Absorption beträgt die Ausbeute nur noch 0,01. Die Übereinstimmung mit den Messungen von SCHMIDT (C. 1927. II. 370) ist gut, doch kommen bei den Messungen des Vfs., namentlich bei höheren Absorptionen, mehr Feinheiten im Verlauf der Absorptionskurve zum Vorschein. (Naturwiss. 17. 624. 2/8. Halle, Inst. f. Experimentalphysik d. Univ.) LESZ.

P. Vinassa, *Ionen, Elektronenzahl und Symmetrie.* (Vgl. C. 1929. I. 721.) Aus

einer Tabelle der nach ihrer Elektronenzahl klassifizierten Elektronyle läßt sich entnehmen, daß $\frac{2}{3}$ der einfachen Ionen Edelgassymmetrie zeigen, der Rest niedrigere Symmetrie, keines entspricht einer unsymm. Anordnung. Auch bei den binären u. ternären Ionen überwiegt die Edelgassymmetrie u. auch Komponenten niedriger Symmetrie sind immer von 1 bzw. 2 Komponenten von Edelgassymmetrie begleitet. Es ergibt sich der allgemeine Schluß, daß jede hydrolysierbare chem. Verb. in symm. Ionen gespalten wird. Weiter noch, daß in allen zusammengesetzten Körpern mindestens einer der Bestandteile eine Elektronenzahl hat, die der eines Edelgases entspricht. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 825—30. 19/5.) R. K. MÜLLER.

Adolf Pabst, *Eine Röntgenuntersuchung des Systems Au-Hg*. Vf. untersucht nach der Pulvermethode röntgenograph. die Struktur der im System Au-Hg auftretenden Phasen. Die Hg-reichen Legierungen wurden bei ca. 140° getempert; nach 18-std. Tempern waren keine Veränderungen im Diagramm mehr sichtbar. Die Stoffe bis zu 20% Hg wurden bei 130° u. bei 180—300° getempert, ohne daß sich bei gleicher Zus. Unterschiede in den Diagrammen ergaben. Bei Hg-reicheren Stoffen (> 40% Hg) sind auch die Diagramme aller ungetemperten Stoffe ident. mit denen der getemperten. — Mit zunehmendem Hg-Geh. vergrößert sich die Gitterkonstante des Au u. erreicht bei 15% Hg, wo nur Linien der α -Phase auftreten, den Maximalwert $4,107 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Es ist anzunehmen, daß die Grenze der α -Phase bei Zimmertemp. bei 14,8—15,8 At.-% Hg liegt. — Es werden die Gitterkonstanten für verschiedene Glieder der α -Mischkristallreihe von 0—15% Hg bestimmt. — Die D. der an Hg gesätt. α -Mischkristalle berechnet sich zu 18,81; der Atomabstand ist 2,904 Å entsprechend der Gitterkonstante 4,107 Å für ein kub. flächenzentriertes Gitter. — Zwischen 17,25—20% Hg treten neben Linien der α -Phase auch noch Linien einer hexagonalen Phase auf. Letztere erscheint rein bei einer Legierung mit 25% Hg, mit einem offenbar sehr engen Homogenitätsbereich, denn bei 30% Hg treten schon wieder Linien einer neuen Phase auf. Die Dichte der hexagonalen Phase mit den Gitterkonstanten $a_0 = 2,908 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,791 \text{ \AA}$ u. der Zus. 75% Au, 25% Hg wird zu 18,63 errechnet. Alle Linien des Röntgendiagramms ordnen sich gut in ein hexagonales Schema ein. — Mit weiter steigendem Hg-Geh. treten die Linien der hexagonalen Phase hinter den Linien einer neuen Phase zurück u. sind bei 60% Hg weder nach Lage noch Intensität einwandfrei mehr nachweisbar. Dieses Diagramm des Gemisches mit 60% Hg ist sehr linienreich, während Gemische mit 65,8 u. 68% Hg wieder linienärmere Diagramme haben (es verschwinden viele von den Linien bei 60% u. es treten dafür einige neue hinzu). Aus ihnen läßt sich aber nicht mit Sicherheit auf bestimmte Strukturen schließen. Sie weisen jedoch auf 2 Hg-reiche kristalline Phasen hin, welche in dem System Au-Hg bei Zimmertemp. existieren, u. deren Zus. wahrscheinlich bei 60% u. 66—68% Hg mit sehr beschränktem Homogenitätsbereich liegt. Es wird angenommen, daß sich im Gleichgewicht mit der fl. Phase die Hg-reichste feste Phase bildet, deren Hg-Geh. aber schon durch einen kleinen Schraubstock so weit herausgepreßt werden kann, daß sie in die Phase mit 60% Hg übergeführt wird. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 3. 443—55. Juni. Oslo, Mineralog. Inst. d. Univ.) COHN.

Emil Ott, *Erwiderung zu den Notizen von G. Mie und J. Hengstenberg und H. Staudinger und R. Signer zu meiner Arbeit: Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen*. Entgegnung auf die Einwände der genannten Autoren (vgl. C. 1929. II. 1506 u. 1929. I. 1814). Die fragliche Reflexionslinie von $\vartheta/2 = 6,03^\circ$ wird weiterhin als für das Diagramm der Polyoxymethylene charakterist. angesehen; sie dürfte bei MIE u. HENGSTENBERG durch die Absorptionskanten verdeckt sein, da letztere Vf. mit einer härteren kontinuierlichen Strahlung arbeiten. — In konz. wss. Lsgg. des Formaldehyds kommt dem Tri- u. Tetrameren wesentliche Bedeutung zu, was die STAUDINGERSche Formel nicht wiedergibt. Weiterhin kann zwar mitunter (wenn wie bei den Hochpolymeren die Mol. selbst eine gewisse Periodizität aufweist!) die „Elementarzelle“ kleiner als das Elementarparallelepiped sein, nicht aber, wenn, wie im vorliegenden Falle, das röntgenometr. ermittelte Mol.-Gew. größenordnungsmäßig gleich ist dem osmot. bestimmten. (Helv. chim. Acta 12. 330—31. 2/5.) BERGMANN.

A. K. Das, *Bemerkung zur Natur der Höhenstrahlung*. Vf. leitet ab, daß H-Kerne mit einer Geschwindigkeit 0,7 der Lichtgeschwindigkeit sich genau so verhalten werden wie die Höhenstrahlung. Elektronen erscheinen nach der Rechnung ausgeschlossen. Auf He-Kerne, um die es sich noch handeln könnte, ist die Rechnung nicht anwendbar.

Mit H-Kernen ist auch die hohe Durchdringungskraft der Höhenstrahlung verständlich, wenn das Verhältnis der geringen Größe des H-Kerns zu seiner großen Masse mit dem des Elektrons verglichen wird. Zur korpuskularen Natur der Höhenstrahlung vgl. BOTHE u. KOLHÖRSTER (C. 1929. II. 1379.) (Naturwiss. 17. 543—44. 5/7. Göttingen, Geophysik. Inst.)
LORENZ.

Hugo Beckmann, *Über die Absorption des Lichtes im Diopsid*. Das Lichtbrechungsvermögen des *Diopsids* nimmt im allgemeinen mit der Intensität der Färbung zu. Eine Ausnahme macht der farblose *Diopsid* vom Zillertal, dessen Brechungsindex gleich dem des grünen *Diopsids* vom Greiner ist. Die Doppelbrechung nimmt nach den helleren Varietäten hin zu, während die Dispersion geringer wird. Ein *Diopsid* von Nord-Nigeria hat ein von dem roten nach dem violetten Teil des Spektrums stetig zunehmendes Absorptionsvermögen. Alle anderen *Diopside* zeigen ein Minimum für die gelbgrünen Wellen von 527—589 μ . Die Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen steigt nach den helleren Varietäten hin. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage-Band 59. 315—68. Münster, Mineralog. Inst. d. Univ.)
ENSZLIN.

E. Amaldi, *Über die Quantentheorie des Ramaneffekts*. (Vgl. C. 1929. II. 528.) Für geringe Intensität des einfallenden Lichts berechnet Vf. die Intensität der Strahlen des diffusen Spektrums u. gibt eine mathemat. Theorie des RAMAN-Effekts u. des TYNDALL-Effekts auf Grund der DIRACSchen Methode. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 876—81. 19/5.)
R. K. MÜLLER.

E. Segré, *Über die Quantentheorie der Fluorescenz*. (Vgl. C. 1929. II. 528 u. vorst. Ref.) Die Methode von DIRAC wird auf die mathemat. Behandlung der Fluorescenz übertragen. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 887—92. 19/5.)
R. K. MÜ.

Fritz Weigert und **Evert Elvegård**, *Photodichroismus und Photoanisotropie*. IV. *Farbanpassungen der Photochloride*. (III. vgl. C. 1929. II. 1382.) Die primär photodichroit. Effekte, die sich in Photochlorid-Gelatineschichten bei Erregung mit polarisiertem Licht ausbilden, werden bei Erregung u. Messung mit einfarbiger Beleuchtung systemat. untersucht. Die Objekte waren Glasplatten, die mit der VALENTA-Auskopieremulsion überzogen waren, für die Erregung wurden die monochromat. Universalfilter nach CHRISTIANSEN verwandt, die Meßlichter wurden durch einen gewöhnlichen Monochromator gereinigt. Die spektrale Verteilung des Dichroismus zeigte, daß fast für alle Farben des erregenden Lichtes eine recht gute dichrometr. Farbanpassung vorhanden ist. Es stellte sich aber heraus, daß die Kurven für langwelliges u. kurzwelliges Licht gänzlich verschieden sind, u. daß zwischen beiden Spektralgebieten ein Indifferenzgebiet liegt, in dem die Schichten nur schwach dichroit. werden. Die Farbanpassungseffekte im langwelligen Gebiet werden als solche „I. Art“, die im kurzwelligen als solche „II. Art“ bezeichnet. Durch Auswaschen, also durch Entfernung der farblosen Ag-Salze u. organ. Säuren, mit denen die Schicht präpariert war, wird das indifferente Übergangsgebiet von etwa 610—620 bis nach etwa 540—560 μ verschoben. In ähnlicher Weise verschiebt sich auch die Absorption, u. es ist durchaus anzunehmen, daß die Lage des Indifferenzgebietes zu der „opt. Packungsdichte“ des Systems in Beziehung steht. — Der sich in den beiden Arten der Farbanpassung zeigende Antagonismus verschiedener Strahlungen wird zu anderen antagonist. Effekten in Beziehung gesetzt: zu den Phototropieerscheinungen lichtempfindlicher Krystalle (MARCKWALD, Ztschr. physikal. Chem. 30 [1890]. 143), zur Auslöschung der Phosphorescenz, zum Herscheleffekt, zum Becquerelleffekt u. zu den zahlreichen antagonist. Strahlungswrkgg. an biolog. Objekten. Die Deutung der antagonist. Wrkg. kurz- bzw. langwelliger Strahlungen durch reduzierende bzw. oxydierende Wrkg. wird abgelehnt. Am zwanglosesten ist die Deutung durch die Vorstellung einer durch das Licht bewirkten *Micellardeformation*. Wegen der verschiedenen D. der enggepackten Einzelteilchen des Micells, die im Falle der Photochloride aus AgCl, Ag u. Gelatine u. den bei der Präparation zugesetzten Stoffen bestehen, sind die Absorptionsverhältnisse von Punkt zu Punkt des Micells verschieden. Die Micellardeformation durch Erregung mit langwelligem Licht wird daher an anderer Stelle des Micells vor sich gehen als die Erregung mit grünem u. blauem Licht, u. die beobachteten antagonist. Wrkgg. deuten an, daß die Deformation durch einfarbiges Licht unter bestimmten Bedingungen durch Deformationen an einer anderen Stelle wieder rückgängig gemacht werden können. Durch Erregung mit polarisiertem Licht erhält das Micell eine Symmetrieachse in Richtung des Lichtvektors. Die Übertragbarkeit dieser Vorstellungen zur Deutung des induzierten Photodichroismus u. des Herschel-

effekts kann als gesichert angenommen werden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 4. 239—57. Juli.)

LESZYNSKI.

Fritz Weigert und **M. Nakashima**, *Photodichroismus und Photoanisotropie. V. Farbenanpassungen in Farbstoffsystemen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Nach den gleichen Methoden, die zur Unters. der Photochloride angewandt wurden, werden lichtempfindliche Farbstoffschichten untersucht. Zur Unters. gelangen die Farbstoffe: *Cyanin, Pinachrom, Orthochrom, Pinacyanol, Pinaflavol, Pinaverdol, Pinasafrol* u. *Pinachromviolett* in Kollodium u. zum Teil auch in Gelatine. Das Licht kann in diesen Systemen zwei ganz verschiedene Wrkgg. ausüben, die durch die Form der dichrometr. Kurve bei polarisierter Erregung erkannt werden können. Bei schwacher Erregung finden sehr scharfe Farbenanpassungen statt, u. die spezielle Form der Extinktionskurve des Farbstoffs beeinflusst die Kurve nicht, während bei starker Erregung die Extinktion für die Kurvenform allein maßgebend ist, u. eine spezif. Wrkng. der verschiedenen Farben fehlt. Die Farbenanpassungseffekte sind wieder (vgl. vorst. Ref.) von zweierlei Art, u. es werden die antagonist. Wrkng. kurz- u. langwelliger Strahlung teils direkt, teils indirekt durch Analyse der Wrkng. gemischten Lichtes festgestellt. — Die neuen Effekte werden zu den bekannten photochem. Eigg. der Farbstoffe in Beziehung gesetzt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 4. 258—76. Juli. Leipzig, Photochem. Abt. d. physikal.-chem. Inst.)

LESZYNSKI.

R. B. Mooney und **E. B. Ludlam**, *Zersetzung von Äthylen durch ultraviolette Licht.* Äthylen absorbiert Licht der Wellenlängen 185—199 m μ vollständig, der Wellenlänge 202 m μ zu 75⁰/₁₀₀, die Grenze der Absorption liegt nach langen Wellen bei 210 bis 213 m μ . Es gelingt daher, Äthylen durch Bestrahlung mit ultravioletem Licht der geeigneten Wellenlänge, unter Bldg. von Acetylen u. sehr geringer Mengen eines festen Polymerisationsprod. zu zersetzen. Am wirksamsten ist die Strahlung eines Al-Funkens, doch bewirkt auch Belichtung mit einem Zn-Funken oder einer Cd-, Zn-, Bi- oder Pb-Amalgamlampe Zers. Daß frühere Autoren eine Zers. nie bei bloßer Belichtung, sondern nur bei Ggw. angeregter Hg-Atome beobachteten, liegt daran, daß die wirksame Strahlung bereits in ihren Apparaturen absorbiert wurde. — Die für den Vorgang $C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$ berechnete Dissoziationsenergie beträgt 135 000 cal, entsprechend einer Wellenlänge von 211 m μ . Diese stimmt gut mit der langwelligeren Grenze der Absorption überein. (Trans. Faraday Soc. 25. 442—45. Aug.)

PIETSCH-WILCKE.

Karl Brummer, *Kurze Mitteilung über eigenartiges Verhalten von Stickstoff bei seiner Ionisation durch Röntgenstrahlen.* Untersucht wird die Ionisation verschiedener Gase durch Röntgenstrahlen bei verschiedener Durchströmungsgeschwindigkeit in einer der Fingerhutkamera nachgebildeten Kammer. Während bei allen untersuchten Gasen die Durchströmungsgeschwindigkeit keinen Einfluß auf die Ionisation hat, verhält sich der Stickstoff anders. Bei zunehmender Geschwindigkeit steigt die Ionisation zuerst bis zu einem Maximum an, nimmt wieder etwas ab u. bleibt erst von einer bestimmten Durchströmungsgeschwindigkeit an konstant. (Strahlentherapie 32. 759—60. 5/6.)

NOETHLING.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

R. T. Lattey und **O. Gatty**, *Die Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten unvollkommener Isolatoren.* Die Vff. diskutieren ausführlich die Fehlerquellen der Bestimmungsmethoden für DEE. Als eine wesentliche wird die Selbstinduktion der Zuleitungen des Meßkondensators befunden. Dieser wird vorzugsweise die mangelhafte Übereinstimmung vieler Literaturangaben zugeschrieben. Neu gemessen wurden die DEE. von *Bzl., CCl₄, Chlf.*, Mischungen dieser beiden, *Methylalkohol, Nitrobenzol, Nitromethan* u. W., sowie deren Temp.-Koeffizienten (ausgenommen W.). Reichhaltiges Literaturverzeichnis. (Philos. Magazine [7] 7. 985—1004. Juni.) KYR.

Emmanuel Dubois, *Über den Voltaeffekt in Wasserdampf und in Wasserstoff.* (Vgl. C. 1928. II. 851.) Genauere Wiederholung der früheren Verss. mit Wasserdampf bestätigt deren Ergebnis. Mit H₂ wurde bei Ag-, Cu-, Ni- u. Pd-Elektroden keine wesentliche Änderung des Voltaeffekts festgestellt, z. B. bei Pd unter 100 mm H₂-Druck nur 0,2 V, wobei Pd elektronegativer wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 93. 8/7.)

R. K. MÜLLER.

J. Baborovsky, *Studie über Ionenhydratation.* Die Best. der Ionenhydratation aus dem Wassertransport zeigt in Übereinstimmung mit anderen Ergebnissen, daß das KOHLRAUSCHSche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen für ziemlich

konz. Lsgg. (normale) nicht genau zutrifft. Die Unters. des elektroosmot. Transportes ergibt, daß dieser Effekt mit dem elektrol. Transport in ziemlich konz. Lsgg. übereinstimmt u. daß die Elektrosmose bei Verdünnung zunimmt. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 1. 315—17. Juni. Brünn, Physikal. u. elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

ASCHERMANN.

A. Afanasjew, *Der Einfluß des Lösungsmittels auf die elektromotorischen Kräfte der Silberhaloidketten*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 613—18. — C. 1929. II. 143.)

GURIAN.

W. Plotnikow und **S. Jakobson**, *Elektrochemische Untersuchung des Systems $AlBr_3$ -KBr in Benzol*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 1585—92. 1928. — C. 1929. I. 1661.)

RÖLL.

J. Scheffer und **F. Böhm**, *Über das Reduktionspotential des Thiosulfates*. Vff. versuchen, das Reduktionspotential von Thiosulfat durch Best. der EK. einer Thiosulfat-Tetrathionatmischung in Stickstoffatmosphäre zur Ausschaltung des störenden Potentials zwischen Luft u. OH^- -Ionen nach der Kompensationsmethode zu bestimmen. Dabei wurde die $[H^+]$ durch Pufferlsgg. (primäres u. sekundäres Phosphat) konstant gehalten. Es ergibt sich jedoch kein konstantes Potential. Daher wird das Potential indirekt bestimmt, indem man das Thiosulfat auf ein zweites Oxydant, $Fe(CN)_6^{4-}$, einwirken läßt, das seinerseits ein konstantes Potential an der Pt-Elektrode besitzt. So ergibt sich das Normalpotential von $S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$ bei neutraler Rk. zu etwa 0,40 Volt. Die Rk. zwischen Thiosulfat und Tetrathionat ist reversibel u. verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit. (Ztschr. Elektrochem. 35. 484—86. Aug. Bratislava, Inst. f. experiment. Pathol. d. KOMENSKY-Univ.)

PIETSCH-WILCKE.

K. M. Oesterle, *Bildungsbedingungen und Eigenschaften dünnster elektrolytischer Nickelschichten*. Im Anschluß an Unterss. von KOHLSCHÜTTER, GOOD u. JAKOBER (C. 1927. II. 1333, 1335) über elektrol. Krystallisationsvorgänge wird der Einfluß der durch Mitentladung von H^+ bedingten Bldg. von Nickelhydroxyd auf die Gestaltung elektrol. Nickelnd. untersucht, indem dünnste Nickelschichten in Elektrolyten von bestimmtem p_H u. auch sonst gut definierten Bedingungen (Stromdichte, Elektrolysendauer, Abscheidungstemp., Vermeidung von Konzentrationspolarisation) auf ihre Magnetisierbarkeit, spontane Kontraktionsfähigkeit u. elektromotor. Wirksamkeit untersucht werden. Für $p_H \leq 4,5$ findet reine Metallabscheidung (krystallin) statt, von $p_H = 4,5$ bis 6 Übergangszone mit geringer Hydroxydabscheidung, bei $p_H > 6$ reine Hydroxydabscheidung. Der Einfluß eines Gelatinezusatzes zum Elektrolyten auf den Nd. wird untersucht. Je nach den Abscheidungsbedingungen werden verschiedene Niederschlagstypen erzeugt, die bei einer Dicke von $\leq 2 \cdot 10^{-4}$ cm mit zunehmender Teilchengröße als Glanznickel I u. II, Krystallnickel I u. II unterschieden werden. Die Struktur und Entstehungsweise der verschiedenen Niederschlagstypen wird aus ihrem Verh. bei mechan. Beanspruchungen, gegenüber magnet. und therm. Einflüssen und röntgenograph. bestimmt. (Ztschr. Elektrochem. 35. 505—19. Aug. Bern, Anorgan. Lab. d. Univ.)

PIETSCH-WILCKE.

W. J. Müller und **K. Konopicky**, *Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums*. Vff. untersuchten die Natur der Bedeckungspassivität der Al-Anode. Das früher (C. 1928. I. 1506) abgeleitete Zeitgesetz der Bedeckungspassivität erwies sich als gültig für den gesamten Verlauf der Strom/Zeit-Kurve. Die Stromstärke fällt mit der Zeit umgekehrt proportional dem Quadrat der Stromstärke ab. Vff. kommen zu der Auffassung, daß Al auch bei hoher anod. Beladung chem. akt. bleibt u. so auch als Anode rein chem. Wasserstoff aus dem Elektrolyten entwickeln kann. Die Sperrwrkg. der Al-Anode kann demnach nicht auf einer infolge chem. Passivität des Al an der Anode selbst entwickelten Sauerstoffschicht beruhen, sondern auf einem durch eine Hydroxydhaut gebildeten Diaphragma, an dem sich auch der Sauerstoff entwickelt. — Das Ansprechen der Glimmlampe bei Unters. des Verlaufs von Kapazität u. Widerstand bei Stromdurchgang mit Hilfe der Glimmlampenordnung weist auf eine Parallelschaltung von Kapazität u. Widerstand hin, bzw.: dieselbe Schicht ist Träger sowohl der Kapazität wie auch des Widerstandes. Das Prod. von Kapazität u. Widerstand wird während der Formierung schnell konstant. Die Unters. einer stromlosen formierten Elektrode mit Hilfe des Elektronenröhrenvoltmeters ergab einen zeitlichen Potentialabfall entsprechend der Entladung eines Kondensators über einen Widerstand, solange der Elektrolyt annähernd neutral war, während in 0,2-n. H_2SO_4 nach anfangs ähnlichem Verlauf die Beladung plötzlich schneller absinkt, was sich event. durch eine Peptisierung der Bedeckungsschicht durch die schwache

Säure deuten läßt. Durch ihre Beobachtungen werden Vff. zu der Auffassung geführt, daß bei anod. Beladung die Al-Elektrode mit einer gelartigen Schicht eines Al-Hydroxyds bedeckt wird, die sich infolge negativer Beladung an die Anode anpreßt, außerdem wird der Elektrolyt kataphoret. herausgepreßt, während bei kathod. Polarisation der Elektrode das Gelgerüst kataphoret. mit Elektrolyt erfüllt wird. Für die Strom/Zeit-Kurve wird die Formel $i = C \mp A [-1/(i_0 - i) + 2,3/i_0 \cdot \log(i_0 - i)/i]$ ermittelt, wo $C = N \cdot \log 1/x$ u. $A = \delta/x \cdot v \cdot w_0$ ist (δ = Schichtdicke, x = spezif. Leitfähigkeit, w_0 = Widerstand, v = „kataphoret. Äquivalentgewicht“); dabei gilt das Pluszeichen für das anod., das Minuszeichen für das kathod. Verh. — Die Prüfung der Verss. mit der Theorie gab völlige Übereinstimmung. — Vff. erklären auf Grund der entwickelten kataphoret. Theorie der Al-Sperranode die Erscheinung der Grenzfunkenspannung bei hohen Spannungen damit, daß der in der Schicht enthaltene Elektrolyt bei bestimmter Höhe der in der Schicht in Wärme umgewandelten elektr. Energie zu sieden beginnt u. dann das Phänomen des SIMON-Unterbrechers eintritt. Es wird dazu die Gültigkeit des OHMSchen Gesetzes für eine vorformierte Sperranode geprüft u. gefunden, daß bis ca. 100 Volt das einfache OHMSche Gesetz gilt, daß aber bei höheren Spannungen die Leitfähigkeit proportional der angelegten Spannung wächst, entsprechend dem Gesetz $E^2/i = \text{const.}$ Letzteres erklären Vff. damit, daß über 100 Volt die Zellenwände der Sperrschicht durchschlagen worden können u. dadurch der vom Elektrolyten erfüllte Raum der Sperrschicht proportional der Spannung vergrößert wird. Wegen der Konstanz von $E \cdot i$ für die Funkenspannung ergibt sich als Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit u. Funkenspannung $E^3 \cdot x = \text{const.}$, wie an Verss. von GÜNTHERSCHULZE für die Elektrolyte NaOH, KNO₃, Na-Acetat bestätigt werden konnte. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 141. 343—77. Mai. Wien, Techn. Hochschule.)

COHN.

Vasilescu Karpén, *Die Zustandsgleichungen und die Thermodynamik*. VER-SCHAFFELT hatte (vgl. C. 1929. I. 1906) die Deduktionen des Vfs. (C. 1929. I. 1084) kritisiert, dieser verteidigt sich. Inhalt rein thermodynam.-theoret. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 496—98. 11/2.)

W. A. ROTH.

J. E. Verschaffelt, *Die van der Waalsche Gleichung und die Thermodynamik*. Antwort auf die Bemerkungen von KARPEN (vorst. Ref.). (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1037—39. 15/4.)

LORENZ.

George Birtwistle, *The principles of thermodynamics*; 2nd ed. New York: Macmillan 1927. (177 S.) 8°. Lw. \$ 2.60.

Peter Debye, *Polar molecules*. New York: Chemical Catalog Co. (172 S.) 8°. Lw. \$ 3.50.

A₂. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Werner Schemensky, *Die Kolloide und ihre Bedeutung für die Medizin*. Übersichtsreferat. (Med. Welt 3. 989—91. 13/7. Cüstrin, Städt. Krankenh.) FRANK.

Wolfgang Ostwald und Alfred Quast, *Über die Änderungen physikalisch-chemischer Eigenschaften im Übergangsbereich zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen*. I. Als Beitrag zum Studium der Übergangserscheinungen zwischen kolloiden u. molekulardispersen Systemen führen Vff. mittels der Methode der Diffusionsmessung Bestst. des Dispersitätsgrades an Lsgg. der gereinigten Farbstoffe: *Nachtblau*, *Krystallviolett 6B*, *Brillantgrün*, *Neufuchsin*, *Benzopurpurin 4B*, *Kongorot*, *Nerol* (*Naphthylaminschwarz*) u. *Sulfocyanin* in W.-A.-Gemischen variierender Zus. aus. Die *Diffusionsgeschwindigkeiten* werden nach der für Farbstoffe besonders geeigneten Versuchsanordnung von R. AUERBACH, welche genau beschrieben ist, gemessen. Aus den daraus errechneten Diffusionskoeffizienten wird die Teilchengröße nach der von EINSTEIN abgeleiteten Beziehung zwischen Teilchengröße u. Diffusionskoeffizient berechnet; es werden dazu außerdem die *Viscositäten* der angewandten W.-A.-Gemische im Capillarviscosimeter nochmals bestimmt u. in guter Übereinstimmung mit den nach LANDOLT-BÖRNSTEIN extrapolierten Werten gefunden. Es wird darauf hingewiesen, daß für sehr hohe Dispersitätsgrade die EINSTEINsche Formel nicht mehr anwendbar ist u. die berechneten Teilchengrößen somit nur relative Werte sind. — Alle untersuchten Farbstoffe zeigten trotz großer chem. Verschiedenheit ein ausgesprochenes Maximum der Diffusionsgeschwindigkeit bei 40—60 Gew.-% A. im Lösungsm. Bei den in W. typ. kolloiden Farbstoffen *Benzopurpurin* u. *Kongorot* ist das Maximum (bei 40,7 bzw. 53% A.) ganz ungewöhnlich hoch u. wird dem Diffusionsvermögen von z. B. *Harnstoff* gleich. — Wie in reinem W. nimmt auch in wss.-alkoh.

Lsg. das Diffusionsvermögen der Farbstofflsgg. mit der Verd. zu, u. zwar bei den meisten Farbstoffen erheblich mehr als in W. — Vff. weisen darauf hin, daß Diffusionsmaximum u. Viscositätsmaximum bei gleicher Zus. des Lösungsgemisches liegen. — Konform mit dem Maximum des Diffusionsvermögens trat allgemein ein Minimum der Teilchengröße bei mittleren W.-A.-Gemischen auf, u. zwar ergaben sich Verkleinerungen der Teilchenradien im Verhältnis von 100:1 u. mehr. Die konzentrierteren Lsgg. ergaben unter Anwendung der EINSTEIN'schen Gleichung immer größere Teilchenradien als die verdünnteren. Weiter wurde bei allen untersuchten Farbstoffen ein Wiederanstieg der Teilchengröße in konzentrierterem A. beobachtet; *Krystallviolett* u. *Neufuchsin* insbesondere waren in A. sogar weniger dispers als in reinem W. (Kolloid-Ztschr. 48. 83—95. Mai.)

COHN.

A. Dumanski und S. Djatschkowski, *Die Weinsäuremethode zur Herstellung negativ geladener Sole*. V. *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der weinsäuren Wolframkolloide*. (IV. vgl. C. 1929. I. 2960.) Vff. zeigen, wie sich bei Rkk. von Natriumwolframat mit Weinsäure über eine Reihe von Übergangsverb. die Kolloidteilchen eines Wolframsäurehydrosols bilden. Es werden 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. d-Weinsäure mit äquivalent steigenden Mengen von Na-Wolframat versetzt u. die entstehenden Lsgg. auf Lösungsdichte, Teilchendichte, Viscosität, Drehungswinkel u. Leitfähigkeit untersucht. Werden die spezif. Drehung u. die Viscosität als Funktionen der Konz. in ein Diagramm eingetragen, so ergibt sich in beiden Fällen ein Maximum beim Verhältnis Weinsäure:Wolframat = 1:1, während die Teilchendichte als Funktion der Konz. einem Höchstwert zustrebt, der wahrscheinlich der D. vom Anhydrid WO_3 entspricht. Bei größeren Zusätzen von Wolframat zur Weinsäure (1:2, 3, 4 oder 5) tritt Mutarotation auf. Es wird im Ultramikroskop ein immer stärker werdender TYNDALL-Kegel sichtbar. — Durch Lösen von 1,65 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ in 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Weinsäure u. Eindampfen bei 100° wurde mittels Elementaranalyse eine Verb. vom Typus $[Na_2WO_3]_4C_4H_2O_6 \cdot 2H_2O$ isoliert. Aus einer $\frac{1}{10}$ -mol. Lsg. von Wolframat u. Weinsäure wurde nach Trocknen im Exsiccator über H_2SO_4 ein *Monowolframat* der angenäherten Zus. $Na_2(WO_3) \cdot C_4H_4O_6$ mit dem Mol.-Gew. 426 nachgewiesen. Das Kryoskop. gefundene Mol.-Gew. 705,1 deutet auf ein Polymeres dieser Verb. mit merklicher Dissoziation in verd. Lsg. hin. Werden in ähnlicher Weise die durch Eintragen wachsender Mengen von Na-Wolframat in $\frac{1}{10}$ -n. Weinsäure dargestellten Di-, Tri- u. Tetrawolframate untersucht, so beobachtet man bei steigendem Dissoziationsgrad eine Abnahme des Mol.-Gew., die nur durch hydrolyt. Komplexzerfall bedingt sein kann. Der weiter beobachtete TYNDALL-Effekt rührt von der hydrolyt. gebildeten Wolframsäure her. Es gelang nicht, Di-, Tri- oder Tetrawolframate zu kristallisieren. — Vff. versuchten ferner eine möglichst große Anreicherung der Weinsäure mit WO_3 auf Kosten von Na_2O . Hierzu wurden durch Eintragen einer entsprechenden Menge einer gut dialysierten WO_3 -Suspension in $\frac{1}{10}$ -mol. Lsg. von $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ u. späteres Auskristallisieren der filtrierten Lsg. im Exsiccator über Schwefelsäure die *polymeren Salze* $2Na_2O \cdot 5WO_3 \cdot 12H_2O$ u. $Na_2O(WO_3)_2 \cdot 2H_2O$ isoliert. Durch Zusatz steigender Mengen dieser Salze in Weinsäure wurden Systeme mit den Verhältnissen von Weinsäure zu WO_3 : 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 hergestellt. In diesen Systemen wurden Polarisationswinkel, Teilchendichte, Brechungsvermögen u. im Ultramikroskop die Dispersionseigg. untersucht. Es wurde dabei beobachtet, daß die allmähliche Komplexation der Weinsäurekomplexe durch wachsenden Eintritt von WO_3 über grobdisperse Systeme zu hochdispersen Kolloiden führt. Und zwar kann der Prozeß der Teilchensynthese sowie alle im System vorgehenden chem. Rkk. durch die auftretende opt. Mutarotation verfolgt werden. Nur bei den Systemen 1:3 u. 1:4, wo wir bereits zu beständigen Kolloidsystemen übergehen, tritt keine Mutarotation mehr auf, der Drehungswinkel bleibt konstant u. die Leitfähigkeit ändert sich nicht mehr mit der Verd., während bei den WO_3 -ärmeren Systemen eine starke Zunahme der Hydrolyse mit der Verd. gemessen wurde. Von dem Verhältnis 1:1 an gelatinierten die Systeme u. besitzen dann thixotrope Eigg. Die Gele sind photochem. empfindlich. — Aus dem System 1:4 konnten durch Abkühlung Krystalle abgeschieden werden, die dem trigonalen System rhomboedr. Klasse mit (0221)-Flächen in Kombination mit Flächen des Prisma 2. Stellung angehören. Sie hatten nach Analyse die wahrscheinliche Zus.: $3Na_2O(WO_3)_4 \cdot C_4H_2Na_2O_6 \cdot 8H_2O$. (Kolloid-Ztschr. 48. 49—57. Mai. Woronesch, Kolloidchem. Lab. d. Landwirtschaftl. Inst.)

COHN.

S. Liepatow, *Über Synärese*. In Beantwortung der Ausführungen von A. KUHN

(C. 1929. I. 1548) weist Vf. darauf hin, daß die von ihm früher (C. 1928. I. 2703) angegebenen Kurven der Fl.-Abscheidung in Abhängigkeit von der Gallertkonz. kinet. Kurven sind, die nur bei konz. Gallerten, wo das Gleichgewicht schnell eintritt, auch den Gleichgewichtszustand ausdrücken. (Kolloid-Ztschr. 48. 62—63. Mai. Iwanowo-Wosnessensk.)

COHN.

E. A. Hauser, *Über die Thixotropie von Dispersionen geringer Konzentration.* I. Mitt. In Übereinstimmung mit den bereits von H. FREUNDLICH (C. 1929. I. 2149) gemachten Beobachtungen findet Vf. bei Unterss. der thixotropen Eigg. von *Natur-bentonitsuspensionen* die Abhängigkeit der Erstarrungszeiten von der Weite der Vers.-Gefäße u. den angewandten Voll- bzw. Konz. Vf. bestätigt weiter, daß durch Dialyse die thixotropen Eigg. der Bentonitdispersionen verloren gehen, aber durch geeignete Elektrolytzusätze (von denen als qualitativ am wirksamsten sich KCl erwies) wieder hervorgerufen u. ziemlich willkürlich in der Weise beeinflußt werden können, daß durch Änderung der zugesetzten Elektrolytmengen die von der Verschiedenheit der Größe der Versuchsgefäße herrührenden Unterschiede in den Erstarrungszeiten kompensiert werden können. — Mittels eines neuartigen LEITZschen Spaltultramikroskops werden die in der Dispersion beim Elektrolytzusatz auftretenden Veränderungen untersucht. Durch Zusatz steigender Elektrolytmengen kann man in Bentonitdispersionen von 1—0,05% Trockensubstanz sukzessive die translator. u. die Rotationskomponente der Brownschen Bewegung zum Stillstand bringen, ferner Teilchenaggregation u. schließlich Flockung hervorrufen. Dabei kann durch Schütteln in den ersten drei Stadien sowohl die translator. u. die Rotationsbewegung wieder erzeugt, wie auch die Verdichtung der Teilchen beliebig oft rückgängig gemacht werden. Erst nach der Flockung ist die Dispersion selbst durch stärkste Bewegung nicht mehr restlos reversibel zu gestalten. — Dieselben Beeinflussungen durch Elektrolytzusätze ließen sich auch an thixotropen Eisenoxysolen zeigen. — Da bei all diesen Erscheinungen, besonders in verd. Konz., die Dispersionen abgesehen von einem schwachen TYNDALL-Phänomen makroskop. vollkommen fl. sind, schlägt Vf. für diese Systeme die Bezeichnung „*thixotrope Sole*“ vor. — Vf. nimmt mit FREUNDLICH an, daß in den untersuchten kleinen Konz. keine Teilchenannäherung im Gebiet der thixotropen Effekte auftritt. Die Erscheinungen werden auf die Hydratation u. die Ausldg. einer steigenden Anzahl von orientierten Moll. des Dispersionsmittels an der Teilchenoberfläche (Lyosphären) zurückgeführt, u. es wird schemat. gezeigt, wie bei der durch Hydratation u. durch Ausldg. orientierter Mol.-Lagen quasi wachsenden Teilchengröße erst die translator. u. dann die Rotationsbewegung verloren gehen müssen. (Kolloid-Ztschr. 48. 57—62. Mai. Frankfurt a. M., Kolloidchem. Lab. d. Metallges. A.-G.)

COHN.

I. Shukow und M. Sokolowa, *Über die Beeinflussung einiger kolloidchemischer Eigenschaften von Kaolin durch mehrwertige Kationen.* An Suspensionen der südruss. *Gluchow-* u. *Gluchowetzkaoline* werden der Zusammenhang zwischen Stabilität u. Elektrolytadsorption sowie einige capillarelekt. Erscheinungen untersucht. Bei den *Gluchow-Kaolinsuspensionen* verläuft die *Adsorption von Fe⁺⁺⁺ u. Th⁺⁺⁺*, welche in Form von FeCl₃ bzw. Th(NO₃)₄ zugesetzt wurden, in der Weise, daß die adsorbierte Th⁺⁺⁺- bzw. Fe⁺⁺⁺-Menge zunächst regelmäßig bis zu einem Maximum ansteigt, beim Th⁺⁺⁺ dann konstant bleibt, beim Fe⁺⁺⁺ dagegen wieder schwach sinkt. Ansäuerung der zu adsorbierenden Th(NO₃)₄-Lsg. mit HNO₃ bzw. der FeCl₃-Lsg. mit HCl vermindert die Adsorption an Th⁺⁺⁺ bzw. Fe⁺⁺⁺. Dasselbe Bild ergeben die Adsorptionsverss. an *Gluchowetzkaolin*; doch ist dessen Adsorptionsvermögen für beide Salze viel schwächer, u. sowohl beim Th⁺⁺⁺ wie beim Fe⁺⁺⁺ fällt die Adsorptionskurve nach Erreichen des Maximums bei weiter steigender Elektrolytkonz. schwach ab. Vff. nehmen mit FODOR u. ROSENBERG (C. 1929 I 31) an, daß dieser „anomale“ Verlauf der Adsorptionskurven darauf beruht, daß nur hydrolyt. abgespaltenes u. kolloid gel. gebliebenes Fe-Hydroxyd bzw. Th-Hydroxyd bei der Adsorption an Kaolin den Träger der Adsorption darstellt, u. erklären so die Abnahme der Adsorption bei Säurezusatz bzw. bei steigender Konz. der FeCl₃- bzw. Th(NO₃)₄-Lsg. durch Hydrolysehemmung. — Vff. bestimmen ferner durch Kataphorese- u. Elektroosmoseverss. die Th(NO₃)₄- u. FeCl₃-Konz., welche gerade die untersuchten Kaoline umzuladen vermögen. Dabei liegen die umladenden Konz. beider Salze, in Normalitäten ausgedrückt, einander sehr nahe. Jedoch werden zur Umladung des auch viel stärker adsorbierenden *Gluchowkaolins* viel größere Salzkonz. als zur Umladung des schwach adsorbierenden *Gluchowetzkaolins* gebraucht. Beide Erscheinungen, Umladung u.

Adsorption, werden in Zusammenhang gebracht. Vff. beobachten außerdem eine starke Diskrepanz bei der Best. des isoelekt. Punktes durch kataphoret. u. elektrosmot. Verss., u. zwar ergaben die kataphoret. Bestst. immer höhere umladende Konz. als die elektrosmot. — Vff. zeigen, daß das Stabilisierungsmaximum angenähert dem Adsorptionsmaximum der Suspension entspricht u. im Gebiet der positiven Suspensionsumladung liegt. Die höhere Stabilität des Gluchowkaolins stimmt dabei gut mit seinen höheren Adsorptions- u. Umladungswerten überein. Durch Koagulationsverss. konnte für FeCl₃ gezeigt werden, daß die Koagulation ein Maximum im Gebiet des isoelekt. Punktes erreicht. In der Nähe des isoelekt. Punktes wurde ebenfalls die größte Filtrationsgeschwindigkeit gemessen, welche bei zunehmenden FeCl₃-Konz. wieder sank. Vff. weisen auf einen möglichen Zusammenhang zwischen Stabilität u. Filtrationsgeschwindigkeit hin, indem die Filtrationsgeschwindigkeit um so kleiner wird, je stabiler eine Suspension ist. (Kolloid-Ztschr. 48. 71—78. Mai. Leningrad, Kolloidchem. Lab. d. Univ.)

Samuel Sugden und Henry Wilkins, Parachor und chemische Konstitution. XII. *Geschmolzene Metalle und Salze.* (XI. vgl. C. 1929. II. 988.) Der Parachor von Salzen muß theoret. die Konstante für die polare Bindung enthalten, welche früher gleich der Konstante für die semipolare Doppelbindung zu —1,6 Einheiten gefunden wurde. In Tabelle I zeigen die ersten sechs Salze eine befriedigende Übereinstimmung mit dieser Forderung (vgl. auch WALDEN, ULICH u. BIRR, C. 1928. I. 1136), während die übrigen Differenzen vom berechneten u. gefundenen Wert über die Versuchsfehler hinausgehen. Aus dem Atomparachor von Hg (68,7), Th (65,5), Al (38,6), Sn (56,5), Pb (76,2) u. Sb (66,0) (vgl. frühere Mitt.) u. dem Wert —1,6 für die polare Bindung sind in Tabelle II die Parachore für eine Reihe von Salzen u. die geschmolzenen Metalle berechnet. (Die verschiedenen Werte für ein u. dasselbe Metall sind auf Grund von Daten verschiedener Autoren berechnet; vgl. im Original.) Auch hier gehen die Differenzen in den meisten Fällen über die Versuchsfehler hinaus. Schließlich wurden aus den Messungen von JAEGER (Ztschr. anorg. allg. Chem. 101 [1917]. 1) an Salzen der Alkalimetalle die Parachore derselben berechnet, wobei sich zeigte, daß im allgemeinen die Bromide u. Jodide die höchsten Werte geben, die Fluoride dagegen die

Tabelle I.

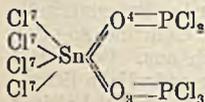
Tabelle II.

Substanz	Gef.	Diff.	Substanz	Gef.	Diff.
Methylanilinhydrochlorid . . .	348,6	+3,1	Thalloformiat . . .	150,3	+4,5
Äthylanilinhydrochlorid . . .	381,9	—2,6	Thalloacetat . . .	183,5	—0,9
Dimethylammoniumnitrat . . .	249,7	—1,7	Thallonitrat . . .	177,3	+19,3
Diäthylammoniumnitrat . . .	324,8	—4,6	Stannoehlorid . . .	183,8	+18,7
Dimethylanilinbisulfat . . .	469,5	—2,8	Bleichlorid . . .	194,5	+9,7
Tetrapropylammoniumjodid . . .	931,8	+3,5	Quecksilber . . .	69,0	+0,3
Äthylammoniumnitrat . . .	239,2	—12,2	Aluminium . . .	55,0	+16,4
Dimethylanilinhydrobromid . . .	412,8	+14,6	Zinn	83,8	+27,3
Triisooamylammoniumthiocyanat . . .	761,6	—14,8	Blei	93,5	+17,3
Tetraisoamylammoniumjodid . . .	895,5	—54,8	Antimon	82,0	+16,0

niedrigsten. So berechnet sich für Natrium aus NaF 58,6, aus NaJ 81,4 u. aus den Messungen von POINDEXTER (Physical Rev. 27 [1926]. 820) an metall. Na 97,4.

Versuche. *Methylanilinhydrochlorid*, aus Bzl.-Chlf. F. 122,5—123°, P = 348,5; *Äthylanilinhydrochlorid*, F. 178,5°, P = 381,9; *Tetrapropylammoniumjodid*, aus Essigester, F. 252°, P = 931,8; *Äthylammoniumnitrat*, F. 8°, P = 239,2; *Dimethylanilinhydrobromid*, F. 84,5—85,5°, P = 412,8; *Dimethylanilinbisulfat*, F. 88—89°, P = 469,5. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1291—98. Juni.)

Frederick Basil Garner und Samuel Sugden, Parachor und chemische Konstitution. XIII. *Einige Verbindungen des Titans und Zinns.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Messungen an SnCl₄, SnBr₄, Sn(C₂H₅)₄ u. TiCl₄ gaben für den Parachor von Zinn den Wert 56,7, für Titan 45,3. Der Wert für Sn wurde zur Unters. der Konst. der CASSELMANNschen Verb. SnCl₄, POCl₃ (LIEBIGS Ann. 91 [1854]. 242.



98 [1856]. 217) benutzt. Die Verb. besitzt tatsächlich nicht die ursprünglich angegebene Zus., sondern entspricht SnCl₄, 2 POCl₃, Kp.₇₆₀ 118—119°, F. 54°. Aus der Parachorbest. der Verb. konnte die nebenst. Formel wahrscheinlich gemacht

werden, die Differenz der gefundenen u. berechneten Werte beruht vermutlich auf einer Dissoziation der Verb. in die Komponenten.

Versuche. *Stannichlorid*, $P = 272,8$; *Stannibromid*, $P = 325,8$; *Zinntrihydyl*, $P = 441,1$. 1 Mol. Stannichlorid u. 2 Moll. Phosphoroxchlorid reagieren beim Mischen unter starker Erwärmung miteinander. Die Verb. wird vorteilhaft durch Dest. bei 100 mm Druck gereinigt, $Kp_{760} 118-119^{\circ}$, $Kp_{100} 70^{\circ}$, $F. 54,5^{\circ}$, $P = 691,6$; *Titantetrachlorid*, $P = 262,5$. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1298—1302. Juni. London, Univ., Birkbeck Coll.)

TAUBE.

Rafael Garriga, *Die Phänomene der Oberflächenspannung und ihre praktische Bedeutung*. Die Oberflächenspannung erschwert die gleichmäßige Ausbreitung kolloidaler Lsgg. auf einer Unterlage, sie kann jedoch herabgesetzt werden durch Zugabe von A., Saponinen u. anderen Stoffen. Zur Kontrolle der Verminderung der Oberflächenspannung empfiehlt Vf. das Stalagmometer von TRAUBE. Die Lsg. läßt sich dann leicht ausbreiten, wenn sie im Stalagmometer 25—35% mehr Tropfen gibt als das gleiche Vol. W. Der Zusatz von Saponinen erhöht häufig, aber nicht immer, die Neigung zur Schaumbldg. (Science Ind. photographiques 9. Informat. cinématograph. photograph. 85—86. Aug.)

LEISTNER.

A. v. Buzágh, *Über Beziehungen zwischen elektrokinetischer Wanderungsgeschwindigkeit, Peptisation und Stabilität grobdisperser Systeme*. Vf. untersucht die Frage, ob bei variierender Bodenkörpermenge eine Variation des ζ -Potentials aufzufinden ist, u. ob bei der Peptisation ein Parallelismus zwischen der Änderung des ζ -Potentials u. dem Peptisationseffekt besteht. Dazu werden die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeiten u von Tierkohle in Pikrinsäurelsgg. u. von Kaolin- u. Bentonitlsgg. in NaOH-Lsgg. sowohl bei variierender Konz. der betreffenden Elektrolyte als Peptisatoren wie auch bei variierender Bodenkörpermenge gemessen. Sowohl die u - c -Kurven (c = Elektrolytkonz.) wie die u - m -Kurven (m = Bodenkörpermenge) zeigen ein Maximum bei mittleren Werten von c u. m . Dagegen ist in reinem W. die Wanderungsgeschwindigkeit u unabhängig von der angesetzten Bodenkörpermenge. Die bei verschiedenen Peptisatorkonz. u. verschiedenen Bodenkörpermengen gefundenen Maximalwerte von u sind prakt. gleich, so daß gefolgert werden kann, daß die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit von der pro 1 g adsorbierten Elektrolytmenge x/m abhängig ist u. jedem x/m -Wert ein bestimmter u -Wert zukommt. — Vf. zeigt ferner, daß auch der Peptisationsgrad l'_{clm} , wo l'_c die unter vergleichbaren Bedingungen noch nicht sedimentierte Menge ist, mit steigender Bodenkörpermenge bis zu einem Maximum zunimmt, u. zwar sind die l'_{clm} - m -Kurven den entsprechenden u - m -Kurven für verschiedene Peptisatorkonz. sehr ähnlich. Bei einem Maximum der elektr. Aufladung wird auch relativ die größte Bodenkörpermenge peptisiert. Dagegen verhält sich in reinem W. die l'_{clm} - m -Kurve anders; u. zwar ist bei kleinen Bodenkörpermengen der Peptisationsgrad analog der Unabhängigkeit von u von der Bodenkörpermenge in reinem W., prakt. konstant, sinkt dann aber mit wachsendem m . — Vf. zeigt, daß die Abnahme des Peptisationsgrades bei größeren Bodenkörpermengen auf der stärkeren Zunahme der orthokinet. Koagulation beruht. Letztere ist auch bei Ggw. von Peptisatoren als wirksamer Faktor für die Abnahme des Peptisationsgrades bei größeren Bodenkörpermengen neben der Verminderung der Teilchenaufladung zu berücksichtigen. (Kolloid-Ztschr. 48. 33—43. Mai. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. u. Elektrochem.)

COHN.

M. Dunin und F. Schemjakin, *Über die Reaktion zwischen Silbernitrat und Kaliumferrocyanid in Gelatine sowie zwischen Kupfersulfat und Kaliumferrocyanid*. (Vgl. C. 1929. II. 975.) Vff. studieren die Rkk. zwischen $AgNO_3$ bzw. $CuSO_4$ u. $K_4Fe(CN)_6$. Es wurden unter Anwendung eines 5 bzw. 10% Gelatinegels (Photou. Speisegelatine „Tege“) mehrere Plattenvers.-Reihen ausgeführt, bei denen die Elektrolytkonz. in der Gelatine variiert wurde. Dabei befand sich $K_4Fe(CN)_6$, $AgNO_3$ oder $CuSO_4$ abwechselnd in der Gelatine, während ein Tropfen einer gesätt. Lsg. des anderen Elektrolyten von außen hinzugefügt wurde. Es zeigte sich, daß bei $K_4Fe(CN)_6$ Konz. von 0,05—0,01-molar (äußerer Elektrolyt $AgNO_3$) im Diffusionsfeld eine eigentümliche strahlenförmige Struktur auftritt. Bei höheren Konz. wurden konzentrische Schichten unterhalb des Tropfens beobachtet. — War $AgNO_3$ in der Gelatine, so blieb bei Zutropfen einer gesätt. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ der Effekt gänzlich aus. Verss. mit $CuSO_4$ als äußerem Elektrolyten ergaben ähnliche Resultate. — Eigentümliche Strukturen zeigte ein nach Abschluß der Arbeit ausgeführter Vers. mit $Ca(NO_3)_2$ -haltiger

Gelatine u. K_3PO_4 -Lsg. — Interessante photograph. Aufnahmen zeigen die erhaltenen Effekte. — Vff. glauben den Effekt durch eine Synerese der Gelatine erklären zu können. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 575—86.) GURIAN.

P. Happel, R. Ed. Liesegang und O. Mastbaum, Elektrolyse in Gallerten. I. Mitt. Werden zwei $AgNO_3$ -Tropfen auf eine $NaCl$ -haltige Gelatinegallerte in einigen cm Abstand voneinander aufgesetzt, so wachsen die $AgCl$ -Ablagerungen viel rascher aufeinander zu, als nach irgendeiner anderen Richtung. Dies Phänomen der scheinbaren Fernwrkg. wird von Vff. dadurch erklärt, daß die zentrifugale Diffusion der Ag -Ionen indirekt eine zentripetale Diffusion der Chlorionen der Umgebung veranlaßt; so finden infolge einer nach einiger Zeit eintretenden Verarmung an Cl -Ionen in dem Raum zwischen beiden Tropfen die Ag -Ionen weniger Widerstand u. dringen rascher vor. — Analog wandern auch bei der Gleichstromelektrolyse in einer mit $NaCl$ u. Lackmus getränkten Gallerte die blauen u. roten Bezirke viel schneller aufeinander zu, als sie sich in irgendeiner anderen Richtung ausbreiten. Ein Zusammenhang dieses Effektes mit dem Verlauf der Stromlinien wird kurz diskutiert. — Vff. beschreiben ferner folgendes Phänomen: Durch Säure- u. Alkaliaufstrich auf einer Gallerte erzeugte Streifen, die senkrecht zu den Stromlinien sind, werden bei der Elektrolyse nach den Elektroden hin verbreitert, während die mittlere neutrale Zone in ursprünglicher Breite unversehrt bleibt. Vff. geben eine schemat. Deutung dieses Vorganges nach A. v. BROCHOWSKI. (Kolloid-Ztschr. 48. 80—82. Mai. Frankfurt a. M., Univ.) COHN.

N. R. Dhar und S. Ghosh, Einfluß von Elektrolyten auf die Viscosität von Kolloiden. Vff. zeigt an mehr als 30 hydrophoben u. hydrophilen Solen von anorgan. u. organ. Stoffen, daß durch geringe Elektrolytzusätze die Viscosität gegenüber dem reinen Sol stets abnimmt, wenn Ionen gleicher Ladung wie der des Sols adsorbiert werden. Die Viscositätsabnahme u. die damit verbundene Aufladung der Sole ist um so größer, je höherwertiger die aus der Elektrolytsg. adsorbierten Ionen sind. Damit konform geht die an Solen von V_2O_5 , $Ce(OH)_3$, $Zr(OH)_4$, $Cr(OH)_3$ gemachte Beobachtung, daß mit zunehmender Reinigung der Sole (durch Dialyse) die Viscosität steigt u. die Sole leichter koagulierbar werden. Aus allen wiedergegebenen Versuchsdaten ziehen Vff. den Schluß, daß hohe Reinheit u. damit geringere Ladung eines Sols größere Viscosität, höhere Hydratation u. geringere Stabilität bedingen. Vff. betonen besonders, an Hand eine Reihe älterer Beispiele, daß stärkere Hydratation eines Kolloids nicht von erhöhter Stabilität notwendig begleitet sein müsse, u. stellen sich damit in einen Gegensatz zu H. R. KRUYT u. W. OSTWALD. Nach Anschauung der Vff. ist allein die elektr. Ladung der wesentliche Stabilisierungsfaktor. Die hohe Stabilität der nur geringe Ladung tragenden Protein-, Agar-, Stärke-, SiO_2 - u. a. Sole wird nicht auf ihre starke Hydratation, sondern auf die minimale Oberflächenspannung zwischen Teilchenoberfläche u. Dispersionsmittel, welche die Zerteilung begünstigt u. die Koagulation selbst bei elektr. neutraler Rk. erschwert, zurückgeführt. (Kolloid-Ztschr. 48. 43—49. Mai. Allahabad, Univ.) COHN.

J. H. de Boer und C. Zwicker, Adsorption als Folge von Polarisation. Die Adsorptionsisotherme. Vff. erklären den oft beobachteten starken Anstieg der Adsorptionsisotherme bei Näherung an den Sättigungsdruck, indem sie die Adsorption als Folge einer Polarisation des adsorbierten Stoffes unter Berücksichtigung der gegenseitigen Polarisation der Atome auffassen. Die Annahme einer mehrmolekularen Adsorption ist mit dieser Hypothese gut vereinbar. Vff. leiten für diesen Fall der mehrmolekularen Adsorption von Dämpfen in der Nähe des Sättigungsdruckes die Dreikonstantenformel für die Adsorptionsisotherme ab: $\ln \pi / K_3 \pi_0 = K_2 K_1^n$, wo π der Dampfdruck, π_0 der gesätt. Dampfdruck, n die Zahl der adsorbierten Schichten bedeutet. Der Einfluß der 3 Konstanten auf die Form der Isotherme wird diskutiert. Für den experimentell oft bestätigten Fall, daß K_3 sehr nahe gleich 1 ist, kann die Adsorption durch die Zweikonstantenformel $\ln \pi / \pi_0 = K_2 K_1^n$ wiedergegeben werden, wie z. B. bei Adsorption von Jod an CaF_2 . (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 3. 407—18. Juni. Eindhoven, Natuurk. Lab. d. N. V. PHILIPS Gloeilampenfabr.) COHN.

M. Dubinin, Über die Kohle als Adsorbens. II. (I. vgl. C. 1929. I. 980.) Die Abhängigkeit der Adsorptionseigg. der Kohle von ihrer Erzeugungstemp. soll über den Zustand des C Aufschluß geben. Daher wurde eine Saccharose im Quarzbecher verkohlt u. dann bei verschiedenen Temp. in einem elektr. Ofen mit Luft aktiviert. Die Adsorptionseigg. der Kohlen wurden festgestellt, indem sie mit einigen anorgan. bzw. organ. Säuren bzw. Jod in Berührung gebracht u. die Lsgg. danach titriert wurden. Es zeigte sich, daß die Adsorptionsfähigkeit einer bei 500° aktivierten Kohle bei den anorgan.

Säuren von den einbas. zu den dreibas. wächst, für organ. Säuren der Capillaraktivität symbath geht. Bei 800° aktivierte Kohle zeigt entgegengesetzte Resultate. Im Einklang mit Ergebnissen früherer Forscher erklärt Vf. diesen Unterschied damit, daß bei 500° die Zers. des Zuckerkokes von der Bldg. amorphen C begleitet wird, während bei 800° eine krystalline Modifikation entsteht. Kohle, die nach einer anderen Methode aktiviert wurde, z. B. mit Salpetersäure, zeigt dasselbe Verh. — Kohlen, die sowohl amorph als auch krystallinen C u. keine adsorbierte CO_2 enthalten, besitzen keine Adsorptionsfähigkeit für Basen. — Durch Glühen einer Holzkohle unter bestimmten Bedingungen wurde eine akt. Kohle erhalten mit den Adsorptionseigg. der graphit. Modifikation. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 587—94. Abt. f. phys. Ch. d. Assoziation v. wissensch. Unterss. Inst. am I. M. G. U.) GURIAN.

Wolfgang Pauli und Emerich Valkó, Elektrochemie der Kolloide. Wien: J. Springer 1929. (XII, 647 S.) gr. 8°. M. 66.—; Lw. M. 68.—.

B. Anorganische Chemie.

W. Plotnikow und S. Jakubson, *Über die Verbindung von Phosphorpentachlorid mit Brom.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 1513—15. 1928. — C. 1929. I. 3079.) RÖLL.

I. Grebentschikow und T. Faworskaja, *Über die elektrometrische Titration der Borsäure.* Reine Borsäure wurde bei Ggw. von Glycerin u. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. NaCl mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bzw. NaOH titriert. Es wurden 4 Vers.-Reihen ausgeführt, die den Einfluß der Aufbewahrungszeit, der Temp., u. der Natur der beiden Basen klarstellen sollten. Die erhaltenen Kurven sind verschieden je nach der Aufbewahrungszeit der Borsäurelsg. Die einzelnen Knickpunkte entsprechen der Bldg. verschiedener Hydrate von H_3BO_3 . — Die Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß das Borsäuremol. in wss. Lsg. nicht der Formel H_3BO_3 entspricht, sich mit der Zeit verändert u. zu einem Gleichgewicht kommt, das verschieden stark hydratisierte Molekülararten umfaßt. Das allmähliche Sinken des F. weist ebenfalls daraufhin, daß die molekulare Zus. sich ändert. — Verss. ohne Glycerin verliefen ganz ähnlich u. zeigten somit, daß dieses für die Umwandlung der Borsäure wirkungslos ist. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 561—74. Lab. f. opt. Gläser des staatl. Inst. f. Optik.) GURIAN.

Eugène Cornec und Henri Krombach, *Das ternäre System Wasser, Natriumnitrat und Kaliumnitrat.* (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 788—90. 11/3. — C. 1929. I. 1430.) BLOCH.

D. Balarew, *Eine neuartige Entwässerung.* Experimenteller Teil mit R. Kaischew. Vf. untersucht die *Entwässerung des Halbhydrats* $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es werden zwei Formen der Entwässerung unterschieden. Die erste Form, „*hydrat.*“ *Entwässerung*, erfolgt nach VAN'T HOFF (Ztschr. physikal. Chem. 45 [1903]. 257) bei spontanem Zerfall des Halbhydrats unter Bldg. des vollkommen wasserfreien chem. wohl definierten „*Anhydrits*“ CaSO_4 . Die zweite Form wird als „*halbhydrat.*“ *Entwässerung* bezeichnet u. führt bei längerem Erhitzen auf $96,5 \pm 0,2^\circ$ zu einem entwässerten Halbhydrat, das noch 0,5—0,4% W. enthält. Diese halbhydrat. Entwässerung sieht Vf. als eine kombinierte hydrat.-zeolith. Entwässerung an. Einmal geht sie wie bei der hydrat. Entwässerung von einer definierten chem. Verb. aus, u. das System ist bei der weiteren Entwässerung monovariant (die Dampfdruck/Zus.-Kurve verläuft parallel zur Zus.-Achse); andererseits entsteht wie bei der zeolith. Entwässerung im reversiblen Gebiet keine neue Phase, u. die umkehrbare Entwässerung kann nicht bis zu Ende geführt werden, da bei Abgabe des Restwassers spontan Änderung sämtlicher Bigg. stattfindet. Vf. vergleicht seine Resultate mit den Ergebnissen von VAN'T HOFF u. der röntgenograph. Unters. der Entwässerung des Halbhydrats von LINCK u. JUNG (C. 1924. II. 1450). Die sich ergebenden Widersprüche werden aus den spezif. Eig. der neuen Entwässerungsform erklärt. (Kolloid-Ztschr. 48. 63—70. Mai. Sofia, Inst. f. anorgan. Chem. d. Univ.) COHN.

A. Travers und Schnoutka, *Über die Existenz des Monocalciumaluminats in Lösung.* Behandelt man die Lsg. irgendeines *Al-Salzes* mit *Kalkwasser*, so lassen sich bei der eintretenden Rk. drei Phasen unterscheiden: 1. Zuerst bildet sich ein gelatinöser Nd. von $\text{Al}(\text{OH})_3$; die Fällung ist quantitativ, wenn man 3 CaO zu 1 Al_2O_3 , also etwa 2 Moll. Nitrat zugießt. 2. Setzt man dann $\frac{1}{4}$ Mol. Kalkwasser zu, so verschwindet der Nd. sofort; ebenso ist es mit *Barytwasser*. Aus Analogiegründen

zu den Lsgg. des Al in den Alkalien, darf man annehmen, daß die Lsg. von 1 Mol. Al-Hydroxyd in 1 Mol. Kalk- oder Barytwasser die betreffenden Monoaluminat, die sich von der Säure AlO_2H ableiten, enthält. Es ist aber nicht möglich, das hydratisierte *Monocalciumaluminat* krystallisiert zu erhalten, da es sich beim Eindampfen der Lsg. im Vakuum oder mit A. zers. 3. Fügt man zu der Lsg. nach 2. überschüssiges Kalkwasser, erhält man Krystalle von *Polycalciumaluminaten*, deren Form mit dem p_H der Lsg. variiert. Die Unmöglichkeit, Monocalciumaluminat ohne Zers. zu konzentrieren, ist die Folge des niedrigen Löslichkeitsprod. der Polycalciumaluminat, die aus der Monocalciumverb. durch Einw. von durch Hydrolyse daraus in Freiheit gesetztem Kalk entstehen. Die Monocalciumverb. ist nicht nur sehr II., sondern bildet auch übersätt. Lsgg. (noch leichter das *Monobariumaluminat*). Man erhält solche, wenn man geschmolzenen Zement mit W. schüttelt. Dieser enthält etwas Dicalciumsilicat, aus dem Kalk in Freiheit gesetzt wird; die so an Kalk angereicherte Lsg. läßt bald hexagonale Schuppen von Polycalciumaluminaten ausfallen. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 182—83. 22/7.) BLOCH.

V. Čupr, *Hydrolyse einiger Berylliumsalze starker Säuren*. Lsgg. von Be-Salzen (*Be-Sulfat*, -Nitrat, -Chlorid, -Bromid, -Chlorat u. -Perchlorat), teils durch Auflösen reiner Proben in zweimal dest. W., teils (besonders Perchlorat u. Bromid) durch Umsetzung von Be-Sulfatlsgg. mit Lsgg. des betreffenden Ba-Salzes erhalten, wurden bei 20° in Konz. von 1-n. bis 1-millin. auf die durch Hydrolyse verursachte Acidität untersucht. Die p_H -Best. erfolgte sowohl potentiomet. unter Anwendung der Chinchidon- u. Hydrochinonelektrode, als auch colorimet. mit Glykokoll- $1/10$ -n. HCl-, bzw. $1/5$ -n. Na-Acetatessigsäurelsgg. von bekannter p_H u. Thymolblau oder Bromphenolblau mit Methylrot als Indicator, wobei sich in konzentrierteren Lsgg. zwischen beiden Methoden merbliche Unterschiede ergaben. Die Verss. zeigten, daß die Beziehung $[H^+]/C$ mit der Verdünnung für alle untersuchten Salze sich in gleicher Weise ändert; nur das Sulfat in seinen konz. Lsgg. fällt aus der Reihe heraus. $[H^+]/C$ fällt beträchtlich mit der Verdünnung von molaren auf dezimolare Lsgg., steigt bei weiterer Verdünnung langsam an u. wird zuletzt unabhängig davon. Die Hydrolyse schreitet also nicht nach dem einfachen Schema $Be^{++} + H_2O = BeOH^+ + H^+$ fort, u. Be-Salze zeigen demnach ein von den üblichen Ansichten abweichendes Verh. — *Ba-Perchlorat* hat entgegen anderslautenden Angaben 3 Moll. Krystallwasser. (Collect. trav. chim. Tchecoslovaquie 1. 377—86. Juli. Brünn-Bрно, MASARYK-Univ., Inst. f. anorgan. Chem.) BLOCH.

G. A. Barbieri, *Über einen neuen Salztypus der seltenen Erden*. Die Ferrocyanide der seltenen Erden (ohne Ce) u. die Kobaltcyanide der gemischten seltenen Erden eignen sich zur Herst. der entsprechenden Ba-Salze durch Umsetzung mit $Ba(OH)_2$. — Während die anderen 3-wertigen Metalle (Al, Cr, Fe) keine Argento- u. Aurocyanide bilden, können solche von den seltenen Erden der Ce-Gruppe, sowie von Leukosalzen von Co, Cr u. Rh krystallisiert erhalten werden. — *Ceroargentocyanid*, $Ce[Ag(CN)_2]_3 \cdot 3H_2O$ aus neutraler $10^0/10$ ig. $Ce(NO_3)_3$ -Lsg. durch Fällung mit $10^0/10$ ig. $KAg(CN)_2$ -Lsg., Nd. nach 2 Stdn. vollständig, weißes lichtbeständiges krystallines Pulver, das analog hergestellte *La-Salz* ist ebenfalls weiß, das *Nd-Salz* schwach rosa, das *Luteo-Co-Salz* (wasserfrei) orangegelb, wohlausgebildete Prismen. — *Ceroaurocyanid*, $Ce[Au(CN)_2]_3 \cdot 3H_2O$ durch Fällung mit konz. $KAu(CN)_2$ -Lsg., schweres weißes krystallines Pulver, ebenso das analoge *La-Salz*, das *Luteo-Co-Salz* (wasserfrei) bildet orangegelbe Schuppen. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 906—09. 19/5. Bologna, Landw. Hochsch., Chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

J. Huggett, *Anwendung der thermomagnetischen Analyse zur Untersuchung der Eisenoxyde und -erze*. (Vgl. C. 1928. II. 626. 1816.) Durch thermomagnet. Analyse werden in dem System Fe_2O_3 - Fe_3O_4 , ausgehend von einem Reduktionsgrad von 0,6%, zwei magnet. Umwandlungspunkte gefunden bei 660° (entsprechend der gesätt. festen Lsg. von Fe_3O_4 in Fe_2O_3) u. bei 570° (entsprechend dem freien magnet. Oxyd). Beim Schmelzen im O_2 -Strom entsteht sowohl aus dem magnet. Oxyd wie aus gewöhnlichem Fe_2O_3 ein Gemisch von Magnetit u. gesätt. fester Lsg. von Fe_3O_4 in Fe_2O_3 . — Im System Fe_3O_4 - FeO wird der magnet. Umwandlungspunkt des Magnetits gefunden. Besonders deutlich zeigt sich die Disproportionierungsrk. $4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$. — Das System FeO - Fe zeigt den Umwandlungspunkt des Fe (765°). Durch Red. von Fe_2O_3 mit dem im Gleichgewicht mit Fe_3O_4 stehenden H_2 -Wasserdampfgemisch wird magnet. Oxyd erhalten, das durch Oxydation das „Malaguti-Oxyd“ ergibt; damit

bezeichnet Vf. die instabile Form des Fe_2O_3 , die vom Magneten angezogen wird. Es wird der Zusammenhang der Stabilität dieses Oxyds mit der Reinheit des als Ausgangsstoff verwendeten Fe_2O_3 u. der Herstellungsweise des Fe_3O_4 gezeigt. Der Übergang des Malaguti-Oxyds in gewöhnliches Fe_2O_3 erfolgt unter Wärmeentw. Auch bei dem Malaguti-Oxyd zeigt sich der Magnetitumwandlungspunkt bei 570° . Fe_3O_4 befindet sich darin in fester Lsg. — *Magnetit* selbst zeigt neben dem Umwandlungspunkt bei 570° noch eine Anomalie bei 300° , die auf oberflächliche Bldg. von Malaguti-Oxyd zurückgeführt wird. *Martit* u. *Roteisenstein* enthalten immer kleine Mengen magnet. Oxyd. *Goethit* u. *Lepidokrokit* ergeben nach Entwässerung etwas Malaguti-Oxyd. Untersucht wurden ferner *Ilvait* u. *Ilmenit*. Die thermomagnet. Kurve von *Rost* gleicht der von *Lepidokrokit* u. *Goethit*. Durch Eintauchen von Fe in lufthaltiges W. erhält man ein Gemisch von *Magnetit* u. *Rost*. (Ann. Chim. [10] 11. 447—510. Mai-Juni.)

R. K. MÜLLER.

G. Malcolm Dyson, *Silber in Chemie und Pharmazie*. I. *Geschichte und Vorkommen des Elements*. Kurze geschichtliche Angaben, sowie solche über das Vork., Gewinnung u. Verwendung des Ag. (Pharmac. Journ. 123. 117—18. 3/8.) A. MÜLLER.

I. Plaksine, *Das System Gold-Quecksilber*. Die vorliegenden Arbeiten werden besprochen; App. u. Methoden, welche zur therm. Analyse u. mikrograph. Unters. des Systems Au-Hg dienen, werden angeführt. — Aus den erhaltenen Ergebnissen wird die Existenz der Verbb. Au_2Hg u. AuHg_2 gefolgert, wobei letztere bis 310° beständig ist u. oberhalb dieser Temp. Hg abgibt unter Bldg. von Au_2Hg . Bei 420° setzt die Dissoziation von Au_2Hg ein. Beide Verbb. zeigen Polymorphie (Hg_2Au bei 122° u. -36° , HgAu_2 bei 402°). — Hg gibt mit Au feste Lsgg., die bis zu 16 Atom-% Hg u. 84 Atom-% Au enthalten. Der eutekt. Punkt liegt unweit von der Ordinate des reinen Hg u. fällt beinahe mit dem F. des reinen Hg zusammen. — 23 Mikroaufnahmen zeigen die Ergebnisse der bei verschiedenen Temp. vorgenommenen Unterss. der Au-Hg-Schmelzen. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 521—34. Chem. Inst. d. Akad. d. Wissensch. u. Lab. f. allg. physik. u. techn. Chemie an d. Univ. d. fernen Ostens.) GUR.

J. A. M. van Liempt, *Die Reduktion von Alkaliwolframat mit Wasserstoff*. Vf. überprüfte die Angaben von SPITZIN (C. 1929. I. 1029), daß bei Red. von Na_2WO_4 durch H_2 freies Na entsteht. Es konnte festgestellt werden, daß das Na-Wolframat erst bei 1100°C . quantitativ nach der Gleichung: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ verläuft. K_2WO_4 wird von H_2 nicht reduziert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 181. 425—26. 20/7. Eindhoven [Holland].) KLEVER.

Horacio Damianovich, *Einwirkung von Helium auf Platin*. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 790—92. — C. 1929. II. 1388.) BLOCH.

H. Damianovich und **J.-J. Trillat**, *Untersuchungen über die Einwirkung von Helium auf Platin*. Vf. untersuchen nach der DEBYE-SCHERERER-Methode die Prodd. der Einw. von He auf Pt (vgl. vorst. Ref.). Die Aufnahmen zeigen: Alle Prodd. sind mikrokrystallin (zum kleineren Teil vielleicht amorph). Die Diagramme sind für alle unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Prodd. wie auch für reines Pt gleich. In einem Falle wurde außerdem noch ein sehr feiner Ring gefunden. Vf. schreiben diesen Ring einer He-Pt-Verb. zu. Der größte Teil des aufgenommenen He ist jedenfalls nur adsorbiert. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 991—92. 8/4.) LORENZ.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

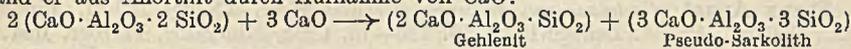
Karl Mahl, *Zur Morphologie des Bittersalzes*. Die Wachstumsverhältnisse des Bittersalzes werden an künstlichen Wachstumskörpern von der Kugel als Ausgangskörper bis zum fertigen Krystall untersucht. Das Bittersalz krystallisiert rhomb. sphenoid. hemiedr., wobei Rechts- u. Linksformen zu erwarten sind, welche auch tatsächlich gefunden wurden. Die Trennung der beiden Formen geschah durch Krystallisation aus boraxhaltiger Lsg. Die einzelnen Formen wurden durch nochmalige Krystallisation „gereinigt“. Dabei scheiden sich beim Fraktionieren der Rechtskrystalle erst mehr, dann weniger Linkskristalle, u. zuletzt nur noch Rechtskrystalle aus. Der Zusatz von H_2SO_4 hebt die Wrkg. des Borax auf. Die Kugel führt zu einem Endkörper, der beim Weiterwachsen nur größer wird, ohne seine Form zu ändern, u. welcher charakterist. ist für Krystallart, Lösungsm., Temp. u. Einfluß von Lösungsgenossen. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage-Band 59. 273 bis 296.) ENSZLIN.

B. Sander, E. Felkel und F. K. Drescher, Festigkeit und Gefügeregel am Beispiele eines Marmors. Angaben von Gefügeanalysen u. Druckproben in verschiedenen Richtungen eines Marmors vom Geschöb Bölo im Spertental. Man erhält dabei Lamellendiagramme. Die Fläche (0112) ist Korngleitfläche, sie liegt in dem untersuchten Beispiel nicht regellos, sondern in einer statist. meßbaren Mehrzahl in der Gesteinsfläche *s*. Man erhält nun bei den Druckvers. um so geringere Werte, je näher *s* den beim Druckvers. mit festigkeitsisotropen Würfeln zu erwartenden Scherflächen (*sch*) kommt. In diesem Fall reichten die durch Einmessung aller sichtbaren (0112)-Flächen erhaltenen *s*-Flächen hin, um die Festigkeitsanisotropie des Gesteins zu erklären. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage-Band 59. 1—26.) ENSZLIN.

J. G. Fairchild, Basenaustausch in künstlichen Autuniten. Die Autunite der Zus. $\text{CaO} \cdot 2 \text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ermöglichen einen weitgehenden Basenaustausch in ihrem Molekül. Synthet. Autunit läßt sich aus Uranylnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. H_3PO_4 durch Diffusion der beiden ersteren in wss. Lsg. gegen die verd. Lsg. von H_3PO_4 darstellen. Schön tafelig ausgebildete Krystalle können durch das Aussalzverf. erhalten werden. Wird als aussalzendes Agens eine konz. Lsg. von NaCl verwendet, so erhält man Krystalle von *Ca-Na-Autunit* mit $\frac{5}{6}$ Na u. $\frac{1}{6}$ Ca u. 6,5 H_2O mit der Lichtbrechung $\omega = 1,605$. Verwendet man zum Aussalzen andere Chloride, so tritt das Kation jeweils an die Stelle des Ca im Autunitmolekül. Reinen *Ca-Autunit* erhält man mit CaCl_2 ; er enthält 6,7 Moll. H_2O u. hat die Lichtbrechung $\omega = 1,600$ u. $\epsilon = 1,590$. Reiner *Na-Autunit* durch zweimalige Umsetzung des Na-Ca-Autunits enthält 6,5 H_2O mit $\omega = 1,582$ u. $\epsilon = 1,562$. Weiter wurde eine *anomale Na-Verb.* hergestellt, welche nur $\frac{1}{3}$ Na_2O u. 7,8 Moll. W. enthielt. Diese hatte die Lichtbrechung $\omega = 1,580$. Sie scheint einen Übergang zu der freien Säure $\text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ darzustellen. Die *K-Verb.* hat die Lichtbrechung $\omega = 1,575$, $\epsilon = 1,553$ (nicht analysiert!). Die *Ba-Verb.* besitzt 6,1 Moll. W. u. hat die Lichtbrechung $\omega = 1,613$ u. $\epsilon = 1,604$. *Mn-Verb.* hat 6,7 Moll. W. u. $\omega = 1,60$. *Cu-Verb.* 10,6 Moll. W. u. $\omega = 1,608$. *Pb-Verb.* 8,4 Moll. W. u. $\omega = 1,625$, u. *Mg-Verb.* 8,1 Moll. W. u. $\omega = 1,58$. Weiter lassen sich noch Ni u. Co-Verbb. herstellen. Die Krystalle haben alle die typ. Form der Autunittäfelchen. (Amer. Mineralogist 14. 265—75. Juli. U. S. Geol. Survey.) ENSZLIN.

O. Zedlitz, Trachtstudien an Kupferlasurkrystallen verschiedener Paragenesen der Tsumebmine, Südwestafrika. An den untersuchten Krystallen wurden 5 verschiedene Trachttypen festgestellt, u. die für die einzelnen Trachten charakterist. Formen angegeben mit Nennung der Persistenzwerte u. der Paragenesen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallogometr., Kristallphysik, Kristallechem. 71. 1—43. Juli. Freiburg. Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

C. E. Tilley, Über Melilith als Produkt der Umsetzung von Kalk mit einem basaltischen Magma. Der *Melilith* ist das Prod. der Einw. eines dolerit. Magmas auf einen Kalk. Er ist tafelig nach 001 ausgebildet, einachsigt negativ. $\omega = 1,647$, $\epsilon = 1,636$ für Na-Licht u. wird von k. HCl langsam zers. Er gehört mit einer Zus. von 15 Gehlenit, 47 Äkermanit u. 38 Pseudosarkolith zur Gruppe der Humboldite. Wahrscheinlich entstand er aus Anorthit durch Aufnahme von CaO :



(Geological Magazine 66. 347—53. Aug.)

ENSZLIN.

Felix Machatschki, Algodonit und Whitneyit. Mit Hilfe von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen wird gezeigt, daß in den Mineralien *Algodonit* u. *Whitneyit* von Michigan Gemenge einer regulär flächenzentrierten Krystallart u. einer Krystallart mit hexagonal dichtester Kugelpackung in verschiedenen Verhältnissen vorliegen, was durch Unters. in Anschluß durch Feststellung der Inhomogenität der Mineralien bestätigt wurde. In dem untersuchten *Whitneyit*mineral herrscht die reguläre Krystallart vor (ca. 60%), im *Algodonit* die hexagonale (ca. 80%). Die reguläre ist wahrscheinlich metall. Cu mit geringer Beimengung von As, wodurch die Gitterkonstante etwas größer wird. Sie beträgt $a = 3,647$ — $3,651$ Å. Die hexagonale Krystallart ist ärmer an Cu als der Formel Cu_6As entspricht, u. die Achsenlängen ihrer Elementarzelle betragen: 1. $a = 2,599$ Å, $c = 4,215$ Å. D. 8,71. 2. $a = 2,598$ Å, $c = 4,213$ Å. D. 8,72. Der Atomradius des As in Zwölferkoordinaten wird mit Hilfe der Überlegungen von V. M. GOLDSCHMIDT zu 1,40 Å berechnet. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage-Band 59. 137—58. Oslo, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

Paul Stecher, Über Azurit. Das Formensystem des *Azurits* wird durch eigene Messungen ergänzt, u. die Formen nach Größe, Häufigkeit u. Formenentw. geordnet.

Die gefundenen Akzessorien sind sämtlich Wachstumsgebilde. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage-Band 59. 159—204. Heidelberg.) ENSZLIN.

H. Nieland, *Carbonatphosphate (Dahlit, Quercyit usw.) vom Katzenbuckel im Odewald*. In dem Alkalibasalt des Katzenbuckel ist eine Zone pneumatolyt. hydrothermaler Tätigkeit vorhanden, welche sich in weißlichen Kluffüllungen, deren Mineralien Kohlensäure-Kalkphosphate darstellen, zu erkennen gibt. Mkr. kann *Bänderdahlit* in einer äußeren Zone neben untergeordnetem *Kollophan* beobachtet werden. Nach innen hin treten feinfaserige *Dahlit-Phosphorit-Sphärolithe* auf, deren Zwischenräume von isotropem *Kollophan* erfüllt sind. Daneben tritt in den Sphärolithen noch ein unbenanntes Mineral auf mit der Lichtbrechung $1,520 \pm 0,015$ u. der Doppelbrechung $0,009 \pm 0,001$. Die Licht- u. Doppelbrechung beträgt für *Kollophan* 1,51 bis 1,62 (—), für *Kollophan* im Umstehen 1,54—1,63 (—), für *Bänderdahlit* u. verzerrte *Bändersphärolithe* $1,625 \pm 0,015$ ($0,005 \pm 0,001$), für *Dahlit* körnig $1,630 \pm 0,005$ ($0,005 \pm 0,001$) u. für faserige *Dahlit*-(*Staffelit*-) *Sphärolithe* $1,63 \pm 0,01$ ($0,006 \pm 0,001$). Das Gestein enthält nach der Analyse 76,62% *Dahlit*, 19,15% F-Apatit u. 4,23% CaO an SiO₂ u. Al₂O₃ aus anderen Gesteinsresten. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage-Band 59. 205—22. Heidelberg, Mineralog. petrogr. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

Gudrun Koch, *Phosgenit von Monteponi (Sardinien)*. Von 71 Phosgeniten konnten 7 Ausbildungstypen festgestellt werden, welche näher beschrieben sind. Die Akzessorien sind Wachstumsgebilde. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage-Band 59. 97—136. Karlsruhe.) ENSZLIN.

Nora Senn, *Über Topas (Formen und Akzessorien)*. Diskussion der bereits an *Topas* beschriebenen Formen u. Beschreibung u. Abbildung der *Topase* von Rukuba nebst ihren Akzessorien. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage-Band 59. 369—415. Heidelberg, Mineralog. Krystallogr. Inst.) ENSZLIN.

August Götze, *Die Kieselerzlagerstätten bei Sparneck im Fichtelgebirge unter besonderer Berücksichtigung ihrer Genesis*. Histor. u. genet. Beschreibung der kupferhaltigen Schwefelkieslagerstätten bei Sparneck. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage-Band 59. 65—96. Clausthal.) ENSZLIN.

Karl Barth, *Etwas über das Bleierzvorkommen bei Türnitz in Niederösterreich*. Die Bleierzze wurden früher abgebaut. Seit 1805 liegt der Bergbau still. Die vorhandene Halde ist noch ziemlich reich an Bleiglanz u. Gelbbleierz, so daß sich ein Abbau vielleicht lohnen wird. (Montan. Rdsch. 21. 295. 1/8. St. Pölten.) ENSZLIN.

Ant. Chlupsa, *Das Zinnvorkommen im böhmischen Erzgebirge*. Beschreibung der geschichtlichen Entw. des Zinnbergbaues im böhm. Erzgebirge. (Montan. Rdsch. 21. 317—24. 16/8. Hirschenstand b. Neudek, Č.S.R.) ENSZLIN.

A. Raistrick, *Die Petrologie einiger sandiger Tone von Yorkshire*. Beschreibung des qualitativen Mineralbestandes der Tone mit Häufigkeitsangaben für die einzelnen Mineralien. In den Tönen überwiegen Zirkon, Granat u. Hornblende; nebenbei treten noch Rutil, Turmalin, Augit, Ilmenit, Epidot u. andere in merkbaren Mengen auf. (Geological Magazine 66. 337—44. Aug.) ENSZLIN.

Franz Angel, *Gesteine vom südlichen Großvenediger*. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage-Band 59. 223—72. Graz, Mineralog. Petrogr. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

Peter Tschirwinsky, *Zur Kenntnis der Antiperthite*. Ein Antiperthit aus dem Biotithornblendesyenit von Marblehead, Mass., enthielt 75,35% Plagioklas neben 24,65% Orthoklas, während das ganze Gestein aus 94,68% Feldspäten, 3,19 Biotit, 0,68 Hornblende, 1,33 Magnetit u. 0,12 Apatit zusammengesetzt war. Ein Andesin-antiperthit aus der Pyrochlorgrube bei Tscheremschanka, Ilmgebirge, hat einen Mikroklingeh. von 5,95%. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallechem. 71. 136—40. Juli. Nowotsherkassk.) ENSZLIN.

Austin F. Rogers, *Polysynthetische Zwillinge von Dolomit*. (Amer. Mineralogist 14. 245—50. Juli. Stanford Univ.) ENSZLIN.

H. P. Cornelius und **E. Dittler**, *Zur Kenntnis des Sapphirin-vorkommens von Alpe Brasciadega in Val Codera (Italien, Prov. Sondrio)*. Es treten zwei Sapphiringesteine auf, ein n. mit den Mineralien Granat in großen blutroten bis himbeerroten runden Krystallen, Biotit, Hypersthen, farbloser bis schön violetter Cordierit, Sapphirin u. gelblichweißer Orthoklas. Das anormale Gestein enthält rhomb. Amphibole, vorwiegend Biotit, graugrüne, zum Teil feinfaserige Partien von Sapphirin, weißen Cordierit u. einzelne Granaten. Als Akzessorien treten in beiden Typen Zirkon, Magnetit u.

Apatit auf. Der Sapphirin ist himmelblau bis schwarzblau. Lichtbrechung 1,711 mit starkem Pleochroismus. Das Mineral wurde aus dem Gestein durch h. H_2SO_4 u. H_2F_2 isoliert, u. ergab bei der Analyse 15,19 SiO_2 , 0,25 TiO_2 , 61,69 Al_2O_3 , 4,31 FeO , 0,12 MnO , 0,49 CaO , 16,23 MgO , 1,60 H_2O + u. 0,19 H_2O — entsprechend der Formel $Mg(Fe, Mn, Ca, H_2)_{11}Al_{21}Si_5O_{57}$. Der Granat besteht nach der Analyse aus den Teilmoll. 52,99 Pyrop, 40,73 Almandin, 5,91 Grossular u. 0,37 Spessartin. Vergleich der Paragenesen aller bekannten Sapphirinvorkk. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage-Band 59. 27—64. Wien, Geolog. Bundesanst. u. Min. Inst. d. Univ.)

ENSLZIN.

P. Balavoine, Beobachtungen über das Eis. Die Zurückführung der Undurchsichtigkeit des Eises auf die im W. gel. Gase ist unbefriedigend. Am W. des Genfer Sees gemachte Beobachtungen bestätigen, daß der durchsichtige Teil des Eises fast frei von mineral. Stoffen (3 mg im l) ist, u. ergeben, daß die undurchsichtigen u. anscheinend vollkommen erstarrten Teile eine zwischen 25 u. 150 mg schwankende Menge von Mineralsalzen enthalten u. beim Schmelzen einen leichten Schlamm absetzen. Daraus ist zu schließen, daß dieser veränderliche Anteil ein unvollständiges Gefrieren anzeigt u. daß die Undurchsichtigkeit auch, sei es auf kleine mit Salzen gesätt. W.-Bläschen, sei es auf unl. mineral. Teilchen zurückzuführen ist. — Die Analyse des Schmelzwassers zeigt an, daß im Lauf des Gefrierens die Carbonate zuerst krystallisieren, aber nicht vollständig, bevor nicht die Sulfate krystallisieren. Nach vollkommenstem Gefrieren waren im l Schmelzwasser 15 mg Carbonate u. 10 mg Sulfate gel. geblieben. Die natürliche langsame Bldg. einer Eisdecke an Seen hat also die Wrkg., sei es eine Anreicherung des W. an Mineralsalzen, sei es einen lehmigen Absatz hervorzurufen. Der in Lsg. gebliebene Teil der Mineralsalze könnte zur annähernden Berechnung der Menge wirklich gebildeten Eises herangezogen werden. Von der Forderung der Hygiene, als Mindestbedingung für die Reinheit des Eises zu verlangen, daß das Schmelzwasser klar sei, sollte man abgehen. — Eis kondensiert energ. auf seiner Oberfläche kleine Mengen NH_3 der Atmosphäre oder der Laboratoriumsluft, wovon man sich beim Schmelzen an der Luft u. im geschlossenen Gefäß überzeugen kann. Daher findet man im Schmelzwasser des Eises oft viel mehr NH_3 , als im W., aus dem das Eis hervorgegangen ist. Das ist auch der Grund, warum der Schnee beim Fall mehr oder minder stark mit NH_3 beladen auf dem Erdboden ankommt, viel mehr als die die Atmosphäre durchsetzenden Wassertropfen des Regens. Bei achttägigem Liegen reichert sich NH_3 im Schmelzwasser von 1 auf 5 mg an. Auf diesen Tatsachen beruht die fruchtbarkeitsfördernde Wrkg. des Schnees. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 11. März/April-Heft. 47—48.)

BLOCH.

Patrick Heffernan, Siliciumdioxid in Heilquellen. Zunächst wird das Vork. von SiO_2 in der anorgan. u. organ. Welt u. seine chem. Eigg. besprochen u. eine Tabelle für den SiO_2 -Geh. der Si-haltigen Quellen gegeben. Aus der Tatsache, daß „Kieselsäure“ keine echte Lsg. bildet, wird gefolgert, daß SiO_2 in Si-haltigen Wässern sich ebenfalls in kolloidalem Zustand befindet u. dafür die Formel $SiO_2 \cdot n \cdot H_2O$ vorgeschlagen, anstatt der sonst üblichen Formeln für Kieselsäure. Die SiO_2 -haltigen Quellen, deren Wrkg. auf Atemwege u. Haut besonders bekannt sind, haben antitox. Eigg., wie das in Verss. von BILLARD, SAMENTO, KOPACZEWSKI u. a. gezeigt wurde. Diese Wrkg. führt Vf. auf die selektiv adsorbierenden Eigg. des Hydrosols zurück u. mißt dem Si-Ion an sich keine Bedeutung zu. (Arch. med. Hydrology 7. 208—10. Mai. Buxton, Devonshire Hospital.)

v. TROSSEL.

W. Alexandrow, Die russischen Schlammäder, ihre Technik und Indication. Es wird die geolog. Entstehung der Salzseen bei Odessa u. ihrer Schlammablagerungen beschrieben u. ihre chem. Zus. angegeben. Weiter werden die Indicationen für die therapeut. Verwendung der Schlammäder, ihre Wrkg., Erfolge u. die Technik ihrer Anwendung besprochen. (Arch. med. Hydrology 7. 195—96. Mai. Moskau, Zentralinstitut f. Balneologie.)

v. TROSSEL.

D. Organische Chemie.

Wallace H. Carothers, Untersuchungen über Polymerisation und Ringbildung.
I. Eine Einführung zur allgemeinen Theorie von Kondensationspolymeren. Zur Zeit geht die Definition des Ausdrucks Polymerisation dahin, daß ein Polymeres u. ein Monomeres dieselben Atome im selben Verhältnis enthalten müssen (HESS, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928. S. 577; MEERWEIN, HOUBEN-WEYL, Die Methoden

der organ. Chemie Leipzig 1923. 2. Aufl., 3. Bd., S. 1013; STAUDINGER, C. 1920. III. 230). Die Polyoxymethylene, die allgemein als Polymere des Formaldehyds angesehen werden, genügen aber dieser Bedingung nicht. Um den gewöhnlichen Gebrauch u. die wesentlichen Tatsachen in Einklang zu bringen, definiert Vf. *Polymerisation* als die chem. Vereinigung vieler gleicher Moll. entweder 1. ohne, oder 2. mit Elimination von einfacheren Moll. (H_2O , HCl , $NaCl$, NH_3 usw.). Lineare Polymere entsprechen dem Typus $-R-R-R-R-R-$, der durch eine wiederkehrende Struktureinheit charakterisiert ist. Die Struktureinheit $-R-$ ist ein zweiwertiges Radikal, das im allgemeinen selbständiger Existenz nicht fähig ist. Die Definitionen unter 1. u. 2. entsprechen 2 Typen von Polymeren: 1. *Additionspolymere* wie Paraldehyd, Kautschuk, Polystyrol u. Polyoxymethylene, bei denen das polymere Mol. durch Thermolyse in das Monomere verwandelt wird, dessen Molekularformel mit der Struktureinheit ident. ist, oder das Polymere spontan oder infolge Einw. von Katalysatoren durch die Addition einer Anzahl solcher Monomeren entsteht. 2. *Kondensationspolymere*, zu denen wahrscheinlich die Polyäthylenglykole, Cellulose u. Seidenfibroin gehören, bei denen das polymere Mol. durch Hydrolyse oder deren Äquivalent in ein Monomeres verwandelt wird, das in der Zus. von der Struktureinheit um ein H_2O (oder HCl , NH_3 usw.) abweicht, also z. B. die Formel $H-R-OH$ aufweist, oder das polymere Mol. sich aus einer Anzahl der Monomeren durch polyintermolekulare Kondensation, also z. B. unter H_2O -Abspaltung, bildet. Unter Kondensation ist hier jede Rk. verstanden, die zur Bldg. einer neuen Bindung zwischen vorher noch nicht verbundenen Atomen führt, nicht nur die Neuknüpfung einer C-C-Bindung. Polyintermolekulare Kondensation erfordert als Ausgangsmaterialien Verbb., die mindestens 2 funktionelle Gruppen im Mol. enthalten, so können z. B. Oxysäuren $HORCOOH$ zu Polyestern $HORCOORCOORCOORCO-$ führen.

Von Verbb., die mehr als eine funktionelle Gruppe enthalten, werden die vom Typus $x-R-x$ u. $x-R-y$ bifunktionell genannt. In diesen Formeln bezeichnet $-R-$ ein zweiwertiges Radikal u. x u. y funktionelle Gruppen, die miteinander in bekannter Weise zu reagieren vermögen unter Bldg. der neuen funktionellen Gruppe z. Dementsprechend verläuft $x-R-y \rightarrow -R-z-$, worin $-R-z-$ eine Struktureinheit darstellt, die im Rk.-Prod. erscheint u. 1, 2, 3 bis n -mal vorhanden sein kann. Rkk. von diesem Typus werden als bifunktionell bezeichnet, ungeachtet der Zahl der beteiligten Moll. Rkk. des Typus $x-R-x + y-R'-y \rightarrow -z-R-z-R'-$ werden bi-bifunktionell genannt. — *Bifunktionelle Rkk.* können nach 2 Richtungen, nämlich intramolekular u. intermolekular, verlaufen. Hierbei sind die strukturellen u. stereochem. Verhältnisse weit ausschlaggebender als alle anderen wie z. B. Temp. oder Katalysatoren. Bifunktionelle Rkk. verlaufen dann intramolekular u. führen

zu dem monomeren Prod. $R \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} z$, wenn dieses ein 5- oder 6-Ring sein kann. Diese Tatsache ist die Grundlage der Existenz der Mehrzahl der bekannten 5- u. 6-Ringe. Ist durch die Natur der reagierenden Materialien die Bldg. von 5- oder 6-Ringen ausgeschlossen u. müßte ein größerer als ein 6-Ring entstehen, so verlaufen die bifunktionellen Rkk. im allgemeinen intermolekular u. das Rk.-Prod. ist ein Polymeres vom Typus $-R-z-R-z-R-z-$ usw. Da derartige Polymere wenig zur Unters. einladende Eigg. zu haben pflegen, sind sie in der Literatur noch wenig vertreten. — An zahlreichen Beispielen der Literatur wird die Gültigkeit obiger Regeln belegt. Von nur vielleicht 2 Dutzend Fällen ist bekannt, daß eine bifunktionelle Rk. glatt unter Bldg. eines größeren als eines 6-Rings verläuft. Diese Fälle enthalten mehr 7-gliedrige als andere Ringe u. mehr arom. als aliph. Verbb. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2548 bis 2560. Aug.)

BEHRLE.

Wallace H. Carothers und J. A. Arvin, *Untersuchungen über Polymerisation und Ringbildung*. II. *Polyester*. (I. vgl. vorst. Ref.) Ein Beispiel einer bi-bifunktionellen Rk. ist die Rk. zwischen einer zweibas. Säure u. einem zweiwertigen Alkohol, $HOOC-R'-COOH + HO-R''-OH$, die bei Inanspruchnahme beider funktionellen Gruppen jedes Moleküls zu einem Ester von der Struktureinheit $R = -OC-R'-CO-O-R''-O-$ führen muß. Nach den Regeln der vorst. referierten Arbeit sind die derart gebildeten Ester polymer, solange nicht die Zahl der Atome in der Kette der Struktureinheit kleiner als 7 ist. Es wurden hergestellt die Ester mit 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 18 u. 22 Atomen in der Kette der Struktureinheit, die alle hochpolymer waren, u. von denen keinerlei monomere Form isoliert werden konnte.

Zur Darst. der Ester wurde die zweibas. Säure mit einem 5₀/ig. Überschuß des Glykols in eine mit Kühler u. Auffanggefaß versehene CLAISEN-Flasche getan u. im Metallbad erhitzt. Bei etwa 160° Badtemp. setzte Rk. ein, bei 175—185° destillierte W. ab, dessen Menge um so mehr der berechneten nahe kam, je größer die verwendete Probe war (60—90%). Nach 3 Stdn. wurde das Empfangsgefaß gewechselt, die Flasche mit einer sehr feinen Capillare versehen u. bei einem Vakuum meist unter 0,2 mm ungefähr 3 Stdn. auf 200—250° erhitzt. Es dest. meist nichts über u. der schwach dunkel gefärbte u. bei 150° mehr oder weniger viscose Rückstand, dessen Menge dem auf die Säure berechneten Wert entsprach, wurde aus der Flasche ausgegossen u. die entstandenen Ester durch Krystallisation gereinigt. Auf diese Art u. Weise wurde auch *Malonsäureäthylester* aus Malonsäurediäthylester u. Glykol hergestellt, wobei bei 240° etwas Zers. (Gasentw.) auftrat. Der entstehende Sirup krystallisierte nicht u. wurde in Aceton gel., filtriert u. einige Stdn. auf 175—190° erhitzt. — Die Mol.-Gew.-Bestst., die teils mittels Kp.-Erhöhung, teils mittels Gefrierpunktserniedrigung durchgeführt wurden, lieferten Werte zwischen 2300 u. 5000. Das Mittel aller Bestst. ist 3200 u. zur Vereinfachung der Rechnung ist das Mol.-Gew. jeden Esters zu rund 3000 angenommen worden, was einen Wert von 8—20 (je nach der Kettenlänge der Struktureinheit) für *n* in der allgemeinen Formel $-(\text{CO}\cdot\text{R}'\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{R}''\cdot\text{O})_n-$ entspricht. Die Valenzverhältnisse am Ende der Ketten sind noch nicht endgültig geklärt. Eine cycl. Struktur ist nach den früheren Überlegungen (s. vorst. Ref.) unwahrscheinlich. Obgleich Verss. zum Nachweis von Hydroxylgruppen bisher noch nicht gegliedert sind, neigen Vff. zu der Ansicht, daß am Ende jeder Kette Hydroxylgruppen stehen, was auf der Ggw. von 1 Mol. Glykol mehr als Säure beruht: $\text{HO}\cdot\text{R}''\cdot\text{O}\cdot(\text{CO}\cdot\text{R}'\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{R}''\cdot\text{O})_n\cdot\text{H}$. Mit letzterer Formulierung stimmen die analyt. Werte besser als mit einer cycl. Formel. Bei einem Mol.-Gew. von 3000 enthalten die Ketten 170—200 Atome u. ihre Längen liegen zwischen 240 u. 280 Å. Die nach den Angaben von K. H. MEYER (C. 1928. II. 1871. 2546) berechneten Molkohäsionen liegen zwischen 250 000 u. 300 000 cal.

Alle Ester des Typus $(\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_x\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_y\cdot\text{O})_n$ außer Äthylmalonat sind krystalline feste Körper, alle daraufhin untersuchten gaben scharfe Röntgenogramme. Nichtkrystallin sind Fumarsäureäthylester wie auch Phthalsäureäthyl-, -trimethylen-, -hexamethylen- u. -dekamethylester. Bernsteinsäureäthylester kommt aus verd. A. in mkr. Nadeln, stimmt aber in den Eigg. nicht in allem zu dem von VORLÄNDER (LIEBIGS Ann. 280 [1894]. 167) erhaltenen Prod. wie auch die Eigg. der Malein- u. Fumarsäureäthylester von Vff. bzw. von VORLÄNDER nicht übereinstimmen. — Die FF. der festen Ester sind nicht sehr scharf u. hängen von der Art u. Weise des Erhitzens ab, was sich besonders beim Äthylsuccinat zeigt, bei dem genaue Einzelheiten gegeben sind. Die später angegebenen FF. sind die höchsten für vollkommenes Schmelzen erhaltenen u. gewöhnlich innerhalb 5° vom niedrigsten beobachteten. Der Schmelzbereich war gewöhnlich kleiner als 2°. Im geschmolzenen Zustand sind alle Ester sehr viscos u. die, die nicht krystallisieren, werden beim Abkühlen hart, zähe u. glasig. Keiner der Ester ist flüchtig, alle können im Vakuum auf 200° erhitzt werden ohne zu dest. Sie sind fast oder ganz unl. in W., A., PaE. u. Ä. Der wenigst l. der gesätt. aliph. Ester, der Bernsteinsäureäthylester, krystallisiert aus h. Essigester, Eg., Acetanhydrid u. Aceton u. ist unl. in Bzl. u. wenigstens mäßig l. in Aceton, Essigester u. Eg., welche Lsgg. bei stärkerer Konz. (über 10%) viscos werden. Obgleich unl. in W., sind alle Ester etwas hygroskop. u. besonders das Trocknen der nicht krystallisierenden harzartigen Polyester erwies sich als sehr schwierig.

Die hinter den nachfolgend aufgeführten Estern stehende Formel der Struktureinheit R ist, wie schon oben ausgeführt, nach den Analysenzahlen wahrscheinlich nicht die mit *n* zu multiplizierende Grundlage für die Bruttoformeln. Es wurden nach dem anfangs gegebenen Verf. dargestellt: *Malonsäureäthylester*, $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdot$, fl.; *Bernsteinsäureäthylester*, $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdot$, F. 108°; *Bernsteinsäuretrimethylester*, $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}\cdot$, F. 52°; *Adipinsäureäthylester*, $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdot$, F. 50°; *Adipinsäuretrimethylester*, $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}\cdot$, F. 45°; *Bernsteinsäurehexamethylester*, $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}\cdot$, F. 57°; *Adipinsäurehexamethylester*, $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}\cdot$, F. 56°; *Sebacinsäureäthylester*, $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdot$, F. 79°; *Sebacinsäuretrimethylester*, $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}\cdot$, F. 56°; *Bernsteinsäuredekamethylester*, $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}\cdot$, F. 68°; *Sebacinsäurehexamethylester*, $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}\cdot$, F. 67°; *Adipinsäuredekamethylester*, $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}\cdot$, F. 77° u. *Sebacinsäuredekamethylester*,

$\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}\cdot$, F. 74°. — Von *Phthalsäureäthylenester* wurden 4 Präparate mit verschiedenen Eigg. u. Mol.-Gew. dargestellt aus Äthylenglykol: 1. u. $\frac{1}{2}$ Mol. Phthalsäureanhydrid (I), 2. u. 20% Überschuß an I, 3. u. Phthalsäurediäthylester, 4. u. Phthalylchlorid. Hydrolyse mit HBr lieferte Äthylenbromid u. Phthalsäure in ungefähr den berechneten Mengen. — *Phthalsäuretrimethylenester*, aus I u. Trimethylenglykol bei 250°, etwa von der Mol.-Größe $\text{C}_{168}\text{H}_{158}\text{O}_{62}$. — *Phthalsäurehexamethylenester*, aus I u. Hexamethylenglykol bei 180—190°, dann unter 5 mm bei 250°, etwa von der Mol.-Größe $\text{C}_{184}\text{H}_{126}\text{O}_{30}$. — *Phthalsäuredekamethylenester*, aus I u. Dekamethylenglykol bei 190—200°, dann unter 5 mm bei 210—220°, etwa von der Mol.-Größe $\text{C}_{134}\text{H}_{190}\text{O}_{30}$. — *Fumarsäureäthylenester*, aus Fumarsäurediäthylester u. Äthylenglykol bei 190—230° u. zum Schluß unter 4 mm, gelbe zähe M., unl. in Lösungsm. — *Maleinsäureäthylenester*, aus Maleinsäureanhydrid u. Glykol bei etwa 200°. Weißes Pulver, schmolz in der Hauptsache zwischen 88 u. 95°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2560—70. Aug. Wilmington [Del.], Du Pont de Nemours and Co.)

BEHRLE.

Vivian Ernest Saunders Mitchell und **James Riddick Partington**, *Der Einfluß von Äthyläther und von Dimethylpyron auf die Verfügbarkeit von Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung*. Vff. untersuchen den Einfluß von A., Dimethylpyron u. W. auf die Veresterung von *Phenyllessigsäure* durch A. in Ggw. von HCl. Die Veresterung wird durch geringe Mengen Ä. beschleunigt, durch geringe Mengen W. oder Dimethylpyron verzögert. Betrachtet man Dimethylpyron als zweibas., so übt es einen ähnlichen Einfluß aus wie W. Nimmt man an, daß die katalyt. Veresterung durch „Hydrion“ (vgl. LAPWORTH u. PARTINGTON, Journ. chem. Soc., London 97 [1910]. 19) bewirkt wird u. die Verzögerung dieser Rk. auf der Bldg. von Verbb. mit „Hydrion“ beruht, so kommt man zu dem Schluß, daß sich 1 Mol. W. mit 1 Mol. „Hydrion“, 1 Mol. Dimethylpyron mit 2 Moll. „Hydrion“ verbindet. Die beschleunigende Wrkg. des Ä. beruht wahrscheinlich auf seinem Verh. als Lösungsm.; es ist anzunehmen, daß Ä. unter den angewandten Bedingungen sich nicht als Base verhält. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1562—68. Juli. London, Univ., East London Coll.)

E. Briner, **P. Schnorf** und **R. Meier**, *Über die Ozonisation gasförmiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. C. 1929. I. 1798. II. 1150.) Bei der Ozonisation in Ggw. von W. oder W.-Dampf, wobei jede Explosionsgefahr ausgeschlossen ist, werden unter den günstigsten Bedingungen 50—80% des *KW-stoffs* umgewandelt in Säuren, Aldehyde u. Ketone. Bis zu 90% wird der im Ozon enthaltene Sauerstoff zur Wrkg. gebracht, was beweist, daß dieses Oxydationsmittel hierbei mit seinen drei O-Atomen reagiert. Äthylen fixiert sogar 4 O-Atome auf 1 Mol. Ozon durch Zuhilfenahme eines Atoms O aus einem W.-Mol. Diese Rk., welche von einer H_2 -Entw. begleitet ist, erklärt sich aus der Umwandlung des Ozonids in Formaldehydperoxyd. Auch bei der Ozonisation von Propylen u. Butylen werden Peroxyde (Acetaldehyd- u. Acetonperoxyde) gebildet. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 11. März/April-Heft. 68—69.)

BLOCH.

William G. Young, **Robert T. Dillon** und **Howard J. Lucas**, *Die Synthese der isomeren 2-Butene*. Die beiden stereoisomeren β -Butylene wurden mit Verbesserungen nach dem Verf. von WISLICENUS, TALBOT, HENZE u. SCHMIDT (LIEBIGS Ann. 313 [1919]. 207) ausgehend von *Methyläthylketon* dargestellt. Bei der Einw. von NaHSO_3 + NaCN auf dieses Keton erhält man die besten Resultate an α -*Methyl- α -oxybuttersäurenitril*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CN}$, bei Verwendung einer möglichst kleinen Menge W., bei Zugabe von NaHSO_3 zum Keton + NaCN in W. u. bei Innehaltung einer Temp. von 35°. Die Hydrolyse des Nitrils ist unterhalb von 90° durchzuführen, da die entstehende α -*Methyl- α -oxybuttersäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, F. 72,5° (korr.), Kp.₁₃ 118°, bei Temp. über 90° rasch wegsublimiert. Durch eine einzige Dest. unter vermindertem Druck konnte eine sehr reine halogenfreie Säure gewonnen werden, deshalb wichtig, weil bei Anwesenheit von Spuren HCl die Ausbeute an Angelicasäure sehr klein wird (BLAISE, Ann. chim. phys. [8] 11 [1907]. 116). Die therm. Zers. der Oxyssäure verläuft am günstigsten, wenn die niedrigsd. Zers.-Prodd. so rasch entfernt werden, als sie sich bilden. Der Einfluß der Temp. auf die Schnelligkeit, mit der Angelica- in Tiglinsäure übergeht, erfordert bei der Trennung der Rk.-Prodd. die Dest. unter vermindertem Druck von kleinen Mengen Material. Durch eine Kombination von fraktionierter Krystallisation u. fraktionierter Dest. bei 12 mm wurden *Angelicasäure*, F. 45—45,5°, Kp.₁₂₋₁₃ 85,5—87,5°, u. *Tiglinsäure*, F. 63,5—64°, Kp._{11,5} 95,0 bis 96,6°, von hoher Reinheit in je 20% Ausbeute erhalten. Daneben wurde in 11% Ausbeute die als Prod. dieser Zers. bisher noch nicht bekannte α -*Athylacrylsäure*,

$\text{CH}_2 : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$, F. -16° , isoliert. Die Addition von HJ in Chlf. an Tiglinsäure zu *Tiglinsäurehydrojodid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, verlief befriedigend, bei der HJ-Anlagerung an Angelicasäure machte sich störend geltend, daß die Additionsverb. sich langsam zu Tiglinsäurehydrojodid isomerisiert, was durch Auftreten von J bei der Additionsrk. noch beschleunigt wird. Durch Zugabe von etwas molarem Ag wurde das J beseitigt u. höhere Ausbeuten an *Angelicasäurehydrojodid* erzielt. — Die Zers. der beiden Jodsäuren zu den isomeren 2-Butenen wurde in Sodalsg. ausgeführt. Nach Mischung der Materialien bei 5° verlief die Gasentw. (CO_2 u. Butylene) in 3 Stadien u. bei 60° vertrieb die aus NaHCO_3 sich entwickelnde CO_2 alles Butylen aus dem App. Eine schnelle Temp.-Erhöhung bei der Zers. von Angelicasäurehydrojodid erhöhte die Ausbeute um 20% über die früher angegebene. Aus Angelicasäure wurde das höhersd. Isomere erhalten, das in Übereinstimmung mit der Strukturbezeichnung von PFEIFFER (Ztschr. physikal. Chem. 48 [1904]. 58) u. im Gegensatz zu WISLICENUS u. Mitarbeitern (l. c.) als *cis- β -Butylen*, Kp.₇₄₆ $+2,95-3,05^\circ$, angenommen wurde. — *trans- β -Butylen* aus Tiglinsäure hat Kp.₇₄₄ $+0,3-0,4^\circ$. — Durch Zugabe der berechneten Menge Brom entstand aus *cis- β -Butylen* das *rac. 2,3-Dibrombutan*, Kp.₅₀ $75,6-75,8^\circ$, D.₂₀¹ 1,7916; n_D²⁰ = 1,5147 u. aus *trans- β -Butylen* das *Meso-2,3-dibrombutan*, Kp.₅₀ $72,7-72,9^\circ$; D.₂₀¹ 1,7829; n_D²⁰ = 1,5116. Aus der Tatsache, daß das Mesoisomere bei der Rk. mit KJ in CH_3OH die höhere Rk.-Geschwindigkeit hat, wie auch aus Analogiegründen, haben Vff. vorläufig das höher sd. Isomere als *rac.* u. das niedriger sd. als *Mesoform* bezeichnet. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2528—34. Aug. Pasadena [Cal.], Cal. Inst. of Techn.)

BEHRLE.

William Earl Messer, *Die Reaktionen gewisser hochmolekularer Olefine mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und mit Luft*. Um das Verh. von hochmolekularen Olefinen gegen H_2SO_4 , HCl u. Luft-O zu untersuchen, wurden 3 Typen von ungesätt. KW-stoffen synthetisiert. *Ceten (Hexadecen-1)* (I). Durch Dest. von Spermacetiöl bei 300—400 mm. Kp.₃ 123° , Kp.₂₁ 163° , F. 4° , D.₂₅ 0,779. — *Heptadecen-8* (II). Durch Dest. von N-Oleat u. Na-Äthylat. Kp.₃₅ 136° , Kp.₁₈ 173° . E. -50° , D.₂₅ 0,795. — Ein Gemisch von trisubstituierten Äthylenen wurde durch Dehydratation eines Gemisches von tert. Alkoholen, die aus $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ u. dem Methyl ester von Stearinsäure hergestellt wurden, erhalten. Das Gemisch enthielt 35% $\text{C}_{22}\text{H}_{44}$ u. 65% $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$, Kp.₂ $152-159^\circ$, Kp.₁₃ $193-213^\circ$. — *2-Methylnonadecen-1* (III). Durch Dehydratation von Dimethylheptadecylcarbinol (aus CH_3MgBr u. Stearinsäuremethylester) mit wasserfreier Oxalsäure. Kp._{2,2} 146° , Kp.₁₀ 189° , F. $11-12^\circ$, D.₂₂ 0,795. — Bei Einw. von konz. HCl wurden I u. II nicht merklich angegriffen. Durch Schütteln von HCl mit Dimethylheptadecylcarbinol ließ sich *2-Chlor-2-methylnonadecan* isolieren. F. $19,6-20^\circ$. — Zur Prüfung der Einw. von H_2SO_4 wurden die Olefine mit H_2SO_4 verschiedener Konz. geschüttelt u. nach einigem Stehen die Säure- u. Olefinschichten analysiert. Dabei bildeten die Olefine mit verzweigter Kette im Vergleich zu den Olefinen mit gerader Kette sehr geringe Mengen Alkylschwefelsäuren. Die Alkylschwefelsäuren aus I u. II wurden in Form ihrer Ba-Salze isoliert, die bei Behandlung mit einer äth. Lsg. von H_2SO_4 die freien Säuren lieferten. Die freien Säuren wurden leicht, sogar durch die Luftfeuchtigkeit, unter Bldg. von Alkoholen hydrolysiert. Der aus I erhaltene Alkohol (größtenteils *Hexadecanol-2*) schmolz bei $41,5^\circ$, das Gemisch von *Heptadecanol-8* u. *Heptadecanol-9* aus den Schwefelsäuren von II bei 34° . Der aus III mit $85-95,5\%$ ig. H_2SO_4 erhaltene feste Alkohol schmolz bei ca. 45° . — Bei der Einw. von Luft-O wurde III bei Zimmertemp. am leichtesten oxydiert, bei 100° u. 156° wurden sämtliche Olefine unter Aufspaltung der Kette u. Bldg. von Säuren oxydiert. Die dabei gebildeten Prodd. waren viscose Teere von ranzigem Geruch. (Chem. News 138. 292—93. 10/5. Massachusetts, Inst. of Technology.)

POETSCH.

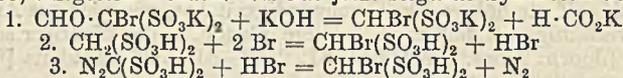
J. Savard, *Über die ultravioletten Absorptionskurven der Semiterpenalkohole*. (Vgl. C. 1928. II. 2555.) Die ultraviolette Absorption von *Linalool*, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ (I), *Geraniol*, $(\text{CH}_2)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (II), *Rhodinol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (III) u. *Citronellol*, $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3) : [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (IV), in Hexanls. wird quantitativ untersucht. Unter Berücksichtigung der früheren Befunde, daß Annäherung von Doppelbindung u. OH das Absorptionsband der Doppelbindung gegen Rot verschiebt, läßt sich aussagen, daß die Konst.-Formeln I u. II mit den spektralanalyt. Daten in Einklang sind, während die Formeln III u. IV (GRIGNARD, DOEUVRE u. ESCOURROU, C. 1924. I. 750) damit in Widerspruch stehen. Das experimentelle Material reicht jedoch noch nicht aus, um der spektralanalyt. oder der chem. Methode

den Vorzug zu geben. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 398—402. Mai. Zürich, Univ.) OSTERTAG.

E. Schilow, *Die Gewinnung von 2-Chloräthanol (Glykolchlorhydrin)*. Untersuchte wurde die Bldg. von Glykolchlorhydrin aus Äthylen u. unterchloriger Säure. Die Anlagerung von HOCl, hergestellt nach $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} = \text{HOCl} + \text{NaCl}$, gibt Ausbeuten von 82% auf Cl_2 berechnet, die Umsetzung mit Hypochloriten unter gleichzeitigem Einleiten von Äthylen u. CO_2 gab unbefriedigende Resultate. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 5. 1273—76. 1928.) TAUBE.

G. R. Levi und A. Baroni, *Diäthylpentasulfide*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1929. II. 1393.) Das isomere Diäthylpentasulfid II. (Kp.₂₆ 130°) wird beim längeren Erhitzen von Di-, Tri- oder Tetrasulfid mit S auf 200° im geschlossenen Rohr erhalten, D.¹⁶ 1,1620, $n_D^{13} = 1,59783$. Durch Erhitzen über 200° geht es in das Diäthylpentasulfid I. (Kp.₂₆ 119°) über. Die Mol.-Gewichte (in Bromoformlsg. bestimmt) entsprechen bei beiden Isomeren den einfachen Moll. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 903—06. 19/5.) R. K. MÜLLER.

H. J. Backer, *Einige Synthesen der Brommethionsäure*. Die Bldg. der *Brommethionsäure* durch Sulfonierung der Bromessigsäure u. Bromsulfoessigsäure ist schon früher (C. 1926. I. 1133) mitgeteilt worden. Vf. hat jetzt folgende Synthesen durchgeführt:



Die Umsetzung von $\text{CHBr}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$ mit K_2SO_3 eignet sich nicht, weil die Hauptmenge unter Bldg. von HBr reduziert wird. Das 1. Verf. ist das beste. Brommethionsäure bildet ein gut kristallisiertes *Strychninsalz*, welches sich zu ihrer Reinigung u. zur Darst. anderer Salze gut eignet. Die Säure u. ihre Salze sind in W. viel löslicher als Methionsäure u. ihre Salze.

Versuche. 1. Verf.: 37,7 g K-Formylbrommethionat (dieses vgl. C. 1929. II. 1522) mit 30 ccm W., 20 ccm 5-n. KOH u. Spur Phenolphthalein behandeln, schließlich bis zur Lsg. erwärmen, mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisieren, nach Erkalten unter Rühren langsam 50 ccm absol. A. zugeben. Man erhält 30 g *K-Brommethionat*, $\text{CHO}_6\text{BrS}_2\text{K}_2$, Nadelchen aus W. + A., aus W. allein bald wasserfrei, bald mit 1 H_2O . 100 g W. von 25° lösen 40,8 g wasserfreies Salz. Analog erhält man das Ba-Salz aus Ba-Formylbrommethionat mit konz. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. — 2. Verf.: 0,05 g-Mol. Methionsäure, gel. in 10 ccm W., mit 9 g Br u. 5 ccm gesätt. HBr im Rohr 5 Stdn. auf 250° erhitzen, im Vakuum stark einengen, mit W. verd., mit Ag_2CO_3 sättigen, mit H_2S zers., nach Entfärbung mit Kohle mit BaCO_3 neutralisieren. Ausbeute an Ba-Salz (dieses vgl. unten) 27%. — 3. Verf.: 14,8 g K-Diazomethionat (vgl. v. PECHMANN u. MANCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28 [1895]. 2377) allmählich bei 0° in 40 ccm konz. HBr eintragen, auf W.-Bad, dann im Exsiccator über KOH verdampfen, in W. lösen, Pb- u. etwas Ag-Acetat u. schließlich wss. Strychninacetatlg. zugeben. Ausbeute an Strychninsalz 70%. — *Strychninbrommethionat*, $\text{CH}_3\text{O}_6\text{BrS}_2, 2\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$, wird einfacher erhalten, wenn man 38 g K-Formylbrommethionat mit 100 ccm n. KOH zers. u. die noch w. Lsg. zu einer Lsg. von 66,8 g Strychnin in 1 l W. u. 20 ccm Eg. gibt. Nadelchen aus W. Ausbeute 75%. — *Ba-Salz*, $\text{CHO}_6\text{BrS}_2\text{Ba} + 4$ oder $4,5 \text{H}_2\text{O}$. Voriges mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zers., Filtrat mit Chlf. extrahieren, einengen. 100 g W. von 25° lösen 22,8 g wasserfreies Salz. — *Brommethionsäure*, $\text{CH}_2\text{O}_6\text{BrS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Aus vorigem mit H_2SO_4 . Über P_2O_5 Prismen, F. 125—126°. 100 g W. von 25° lösen 344,8 g wasserfreie Säure. — *Na-Salz*, $\text{CHO}_6\text{BrS}_2\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, große monokline Krystalle ($a:b:c = 0,9719:1:0,9457$), sil. in W. — *Tl-Salz*, $\text{CHO}_6\text{BrS}_2\text{Tl}_2$, monokline Krystalle aus W. ($a:b:c = 1,3572:1:1,8728$). 100 g W. von 25° lösen 16,7 g. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 616—21. 15/6. Groningen, Univ.) LINDENBAUM.

Julius v. Braun, Wilhelm Teuffert und Karl Weißbach, *Über den Zerfall quartärer Ammonium- und Sulfoniumhydroxyde*. IV. (III. vgl. C. 1924. II. 651.) Es wird die von HANHART u. INGOLD (C. 1927. II. 681) u. INGOLD u. VASS (C. 1929. I. 1208) aufgestellte Theorie des Zerfalls quartärer Ammoniumbasen, deren Kernpunkt richtig erscheint, besprochen u. ergänzt. — Zusammenfassend glauben Vf., daß die HOFMANNsche Spaltung sich aus 2 ganz verschiedenen Rkk. zusammensetzt: die eine stellt einen molekularen Zerfall dar, die andere spielt sich nach INGOLD zwischen NH_4 - u. OH-Ionen ab; die eine wird in ihrem Umfang u. ihrer Richtung von der Haftfestigkeit der am N befindlichen 4 C-haltigen Reste, die andere von der Bindungsfestigkeit

des oder der zu N β -ständigen H-Atome abhängen. — Die eine oder andere der zwei Teilrkk. kann durch äußere Bedingungen gefördert werden. — Was für quartäre Ammoniumhydroxyde gilt, sollte auch für andere Oniumverbb. gelten. Vff. haben die Verss. der N-Reihe auf die S-Reihe übertragen. In der Sulfoniumreihe tritt die Sulfidbildg. gegenüber der Olefinbildg. in den Vordergrund. Eine Ursache dieser Erscheinung wäre (nach brieflichem Hinweis von INGOLD), daß das S-Atom infolge seines im Vergleich zum N-Atom viel größeren Volumens weniger stark anziehend auf das durch Weggang des β -Protons zurückbleibende Elektron wirkt.

Versuche. Die unter Ausschluß der CO_2 der Luft auf ihre Spaltung untersuchten Oniumbasen wurden durch Eindampfen ihrer wss. Lsgg. im Vakuum bei tiefer Temp. dargestellt. Bei den Zerfallsprodd. wurden nur die gemischten tertiären Amine bzw. Sulfide u. Olefine isoliert, nicht aber Trimethylamin, Dimethylsulfid u. CH_3OH . — 1. Einfluß der CO_2 auf den Zerfall quartärer Ammoniumbasen. Der Einfluß der aus der Luft beim Eindampfen der wss. Lsgg. aufgenommenen CO_2 wurde am Beispiel des $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ u. des $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ untersucht. Die in einer Tabelle zusammengestellten Resultate zeigen, wie stark die CO_2 die Bldg. der gesätt. tertiären Base gegenüber der ungesätt. Verb. vermehrt. Das ist verhältnismäßig am geringsten bei der Piperidiniumbase (noch geringer beim *Dimethyl- α -pipercoliniumhydroxyd*). — *n-Butyltrimethylammoniumhydroxyd*: *n-Butyldimethylamin* wurde als solches frei gemacht, das Butylen als 1,2-Dibrombutan gefaßt. — *n-Decyltrimethylammoniumhydroxyd*: *Decyldimethylamin* wird mit HCl ausgezogen. *Decylen*, Kp. 170—172°; mit Ä.-Dampf etwas flüchtig. Enthält etwas *Decylalkohol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$, Kp. 230—240°; wird vermutlich direkt bei der Spaltung gebildet. — *Dimethyldecylamin*, Kp. 233—235°. — *Chlorhydrat*, F. 183°. — *Jodmethylat*, F. 191°. — *Dokosyltrimethylammoniumhydroxyd* (von E. R. Buchman). *Dokosylalkohol*, aus Erucasäure, gibt bei 100° mit rauchender HBr *Dokosylbromid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{Br}$; F. 44° (aus Aceton), Kp. 0,6 225°. — Gibt mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ in Bzl. bei 100° *Dokosyltrimethylammoniumbromid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{NBr}$, Zers. bei ca. 240°. — Spaltprodd. der quartären Base: $\Delta_{1,2}$ -*Dokosylen*, $\text{C}_{22}\text{H}_{44}$; Kp. 0,6 174—178°; F. 41°. — *Dokosyldimethylamin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{53}\text{N}$; Kp. 0,6 ca. 190°; F. 41°. — *Chlorhydrat*, F. 180°. — *Pikrat*, Nadeln, aus A., F. 84°. — *N-Dimethylpiperidiniumhydroxyd*: *Pentenyldimethylamin* gibt in Chlf. + 1 Mol. Br ein Dibromid, das unter intramolekularem Ringschluß das α -*Bromomethyl-N-dimethylpyrrolidiniumbromid* gibt. Mit Hilfe dieser Rk. konnte nachgewiesen werden, daß das unter CO_2 -Ausschluß aus *Dimethylpiperidiniumhydroxyd* entstehende bas. Destillat (Kp. 117—118°) aus so gut wie reiner ungesätt. Base besteht. — 2. Einfluß des Glycerinzusatzes auf den Zerfall quartärer Ammoniumbasen: Mit seiner Hilfe wird die Bldg. des ungesätt. Spaltprod. sehr stark eingeschränkt. — 3. Einfluß des Alkalizusatzes auf den Zerfall quartärer Ammoniumbasen: Beim Erhitzen der NH_4 -Basen in Ggw. eine konz. wss. KOH-Lsg. trat besonders in der Decylreihe Zunahme des KW-stoffs u. Abnahme der Base ein. — 4. Zerfall quartärer Ammoniumbasen in verd. wss. Lsg. Die Verss. mit der decylhaltigen Base $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ergaben, daß, während im zers. Teil des Hydroxyds das Verhältnis des Decylens zum Decyldimethylamin ein konstantes, von der Verdünnung unabhängiges war, die absol. Menge des gespaltenen Teils von kleiner zu größerer Verdünnung abnahm, u. zwar so, daß in 16%ig. Lsg. nach 10 Stdn. nur etwas über 19%, in 8%ig. 23%, in 6%ig. 31,2%, in 4%ig. 51,5% u. in 2%ig. 73% ungespalten zurückblieben. — 5. Verss. mit Sulfoniumbasen. *Hexylester der Dithiocarbaminsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NS}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$, aus *n-Hexylbromid* + dithiocarbaminsaurem Ammonium; farblose Blättchen, aus PAe., F. 50°. — Gibt mit w. wss. KOH *n-Hexylmercaptan*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$; Kp. 152—153°. — Gibt 1 Atom Na in CH_3OH u. 1 Mol. CH_3J *Hexylmethylsulfid*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}$; Kp. 15 61—62°; farblos, riecht nicht unangenehm. — Gibt mit CH_3J *Hexyldimethylsulfoniumjodid*, $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{JS}$; farblose Krystalle, aus A. + Ä., F. 68°. — Das Hydroxyd gibt beim Eindampfen seiner wss. Lsg. unter CO_2 -Ausschluß im Vakuum u. Dest. nach Lösen des Rückstandes in Glycerin *Hexylen* (7,2%) n. *Methylhexylsulfid* (85,5%). Der KW-stoff wurde als 1,2-Dibromhexan, Kp. 15 83—85°, identifiziert. — Das Hydroxyd gibt beim Einengen seiner Lsg. im Vakuum u. Dest. mit einer 50%ig. Lsg. von KOH 19,0% Hexen u. 77,5% *Methylhexylsulfid*. — *Dithiourethan* $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NS}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, aus *n-Decylbromid* u. Ammoniumdithiocarbamat; Schuppen, aus verd. A., F. 76°. — Gibt bei der Spaltung mit wss. Alkali *n-Decylmercaptan*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}$; Kp. 13 114—115°; farblos, riecht schwach. — Gibt mit Na-Methylat u. CH_3J das *n-Decylmethylsulfid*,

$C_{11}H_{21}S$; Kp.₁₃ 125°; riecht schwach, nicht unangenehm. — Gibt mit CH_3J *Decyldimethylsulfoniumjodid*, $C_{12}H_{27}JS$, sehr hygroskop. — Die Sulfoniumbase gibt beim Eindampfen der unter CO_2 -Ausschluß hergestellten Lsg. im Vakuum u. Dest. unter gewöhnlichem Druck 21,5% *Decylen* u. 68,5% *Methyldecylsulfid*, bei der Dest. nach Zusatz von Glycerin 3% *Decylen* u. 94,0% *Methyldecylsulfid* u. bei der Dest. nach Zusatz von 50%ig. KOH 27% *Decylen* u. 64% *Methyldecylsulfid*. — *Phenyläthylmethylsulfid*, $C_6H_{12}S$, aus Phenyläthylmercaptan mit $NaOCH_3$ u. JCH_3 ; Kp.₁₂ 111°; farblos, riecht nicht unangenehm. Gibt mit JCH_3 *Phenyläthylmethylsulfoniumjodid*, $C_{10}H_{15}JS$; aus A., F. 130°. Die freie Base gibt beim Eindampfen u. Dest. *Styrol*. — 6. Verss. in der Selenreihe. *Decylselenmercaptan*, $C_{10}H_{21}SeH$, aus Na-Hydro-selenid + 1 Mol. $C_{10}H_{21}Br$, in einer H_2 -Atmosphäre; Kp.₁₃ 128—129°; Rückstand: *Didecylselenid* (?). — Das Decylhydro-selenid riecht unangenehm, nach verbrannten Haaren, verändert sich schnell an der Luft (Gelbfärbung); gibt in A. mit 1 Mol. Alkali u. CH_3J *Decylmethylselenid*, $C_{10}H_{21}SeCH_3$; Kp.₁₄ 137—138°. — Gibt mit CH_3J eine in A. unl. M.; aus w. A. + Ä. erhält man *Trimethylselenoniumjodid*, $(CH_3)_3SeJ$; F. 173° (Zers.). — Die bei quartären NH_4 -Salzen nur selten auftretende Dismutation, die auf einer leicht erfolgenden Dissoziation beruht, scheint also für Selenoniumverb. als Zeichen ihres durch die metallischere Natur des Se bedingten viel weniger festen Gefüges charakteristischer zu sein. (LIEBIGS Ann. 472. 121—42. 16/7. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

Charles A. Kraus und Arthur M. Neal, *Untersuchungen über Methylzinn-derivate I. Einleitung. II. Einwirkung von Zinn auf Trimethylzinnbromid. III. Trimethylzinnphenolat. IV. Dekamethylstannobutan*. Zur Einführung von organ. Zinngruppen in verschiedene Verb. eignen sich die in fl. NH_3 verwendeten Verb. des Typus $NaSnR_3$ oder Na_2SnR_2 , insbesondere wurde $NaSn(CH_3)_3$ von KRAUS u. GREER (C. 1926. I. 872) viel gebraucht. — Das Hauptprod. der Einw. von Zn-Streifen auf *Trimethylzinnbromid* in wss. Lsg. ist *Tetramethylzinn* neben *Trimethylzinnhydroxyd* u. metall. Sn, während sich nach FRANKLAND (Ann. Chem. Pharm. 85 [1835]. 329) aus $(C_2H_5)_3SnCl$ u. Zn Triäthylzinn bildet. — Beim Zugeben von Trimethylzinnbromid zu einer Lsg. von Na-Phenolat in fl. NH_3 fällt sofort *Trimethylzinnphenolat*, $C_6H_5OSn(CH_3)_3$, Kp.₈ 109°; Kp. 223—224° (geringe Zers.). Ist in reinem Zustand am Licht beständig, färbt sich an der Sonne. Mit 2 Atomen Na in fl. NH_3 liefert es $NaSn(CH_3)_3$ u. C_6H_5ONa , mit 1 Atom Na *Trimethylzinn*, $[(CH_3)_3Sn]_2$, u. C_6H_5ONa . — *Dinatriumtetramethylstannoäthan*, $Na(CH_3)_2Sn \cdot Sn(CH_3)_2Na$, liefert mit 2 Moll. $(CH_3)_3SnBr$ in fl. NH_3 *Dekamethylstannobutan*, $(CH_3)_{10}Sn_4 = (CH_3)_3Sn \cdot Sn(CH_3)_2 \cdot Sn(CH_3)_2 \cdot Sn(CH_3)_3$, farblose etwas viscose Fl., die sich leicht unter Bldg. einer festen weißen Substanz oxydiert. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2403—07. Aug. Providence, Rhode Island, Brown Univ.) BEHRLE.

Paul E. Weston und Homer Adkins, *Die Reaktionen von Allylkohol über Aluminium- und Zinkoxydkatalysatoren*. Bei 330° wird *Allylkohol* (I) über Al_2O_3 in guter Ausbeute in *Propionaldehyd* (II) umgewandelt u. zwar offensichtlich durch intramolekulare Umlagerung nach dem von CONSTABLE (C. 1927. I. 1119) bereits für Cu gegebenen Schema: $CH_2 : CH \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$. Im Gegensatz hierzu beruht die Umwandlung von I in II über ZnO (vgl. C. 1923. II. 871) mindestens zum Teil auf der Red. von *Acrolein* durch ein Mol. I. Die Aktivität von Al_2O_3 für die Umwandlung von I in II wurde durch Zugabe von 1% H_3BO_3 , CrO_3 , NaOH oder H_2SO_4 vermindert. Alle diese Substanzen mit Ausnahme von H_2SO_4 erhöhten die Aktivität von ZnO gegen I. An 13 verschiedenen ZnO-Katalysatoren wurde die Wrkg. der Modifikationen von ZnO bei 330° auf die relativen Beträge an aus I gebildetem *Acrolein* oder II untersucht, wobei sich die Vorgeschichte des ZnO als bestimmend für seine selektive Wrkg. gegen die beiden Rkk. von I erwies. Z. B. gab ZnO aus Zinkoxalat einen höheren Prozentsatz an *Acrolein* als ZnO aus $Zn(OH)_2$. Das ZnO aus Zinkoxalat ließ sich leicht reproduzieren, das aus $Zn(OH)_2$ nicht. Die Einführung von je 1% an Verstärkersubstanzen wie H_3BO_3 , CrO_3 , H_2WO_4 , NaOH u. H_2SO_4 in das ZnO ergab eine selektive Aktivierung für die eine oder die andere der beiden Rkk. (intramol. Umlagerung von I zu II bzw. Red. des entstandenen *Acroleins* durch I), aber die Wrkg. scheint für die betreffende Substanz spezif. zu sein u. nicht von ihrem sauren oder bas. Charakter abzuhängen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2430—36. Aug. Madison, Univ. of Wisconsin.)

BEHRLE.

Homer Adkins und Paul E. Millington, *Verstärkerwirkung mit Oxydkatalysatoren für die Zersetzung von Alkoholen*. Der Theorie der *Katalysatorwrkg.* von ADKINS (vgl. ADKINS u. LAZIER, C. 1926. II. 859), wonach die Schwankungen im Verhältnis von

gleichzeitigen Rkk. teilweise eine Funktion der räumlichen Beziehungen der akt. Zentren der Katalysatoren sind, wodurch die Verstärkerwrkg. sehr spezif. wird u. außer Zusammenhang mit den sauren u. bas. Eigg. der zugefügten Verb. kommt, stellte H. S. TAYLOR (C. 1928. II. 855) in Diskussion der Ergebnisse von ADKINS die Auffassung gegenüber, daß Oxyde zweifache Katalysatoren sind, in denen der Metallteil (Metallion) dehydrierend u. der Sauerstoffteil (Oxydionen) dehydratisierend wirkt, so daß die selektive Wrkg. von Katalysatoren auf dem relativen Vork. der beiden Arten von Ionen auf u. selektiver Vergiftung der einen oder anderen Ionenart beruht. In ausgedehnten Unters. über die quantitative Aufspaltung von A. zu C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 , CO , CO_2 u. H_2 über Zinkoxyd, Eisenoxyd aus Ferrooxalat, Titanoxyd u. Aluminiumoxyd verschiedener Darst.-Arten wie auch von Propylalkohol, Isopropylalkohol u. Isobutylalkohol an ZnO mit u. ohne Ggw. von Verstärkern zeigen Vff., daß die auf Grund der TAYLORSchen Theorie gemachten Voraussagen über Wrkg. eines bestimmten Katalysators nicht zutreffen. So erhöhen z. B. zwei so ungleiche Verstärker wie H_2SO_4 u. NaOH bei der katalyt. Zers. von A. die Ausbeute an C_2H_4 , während sie sie bei Isopropylalkohol herabsetzen. Es ergab sich allgemein, 1. daß die Richtung der Verschiebung im Verhältnis von 2 konkurrierenden Rkk. nicht von der Acidität oder Basizität des Verstärkers abhängt, 2. daß sowohl Richtung als auch Betrag der Änderung im Verhältnis der 2 Rkk. für den Alkohol u. den Katalysator spezif. ist u. 3. daß das Verhältnis von konkurrierenden Rkk. auch durch andere Mittel als durch Zusatz oder Entfernung eines Verb. zum bzw. vom Katalysator geändert werden kann.

Bei allen Katalysatoren, die reproduzierbare Verhältnisse ergaben, stimmten die Gasanalysen der Rk.-Prodd. innerhalb weniger als 1% miteinander überein. Die durch Zusätze beeinflussten (promoted) Katalysatoren sind qualitativ aber nicht quantitativ reproduzierbar, so waren z. B. durch Cr_2O_3 aktivierte Katalysatoren stets wirksamer in bezug auf Dehydratation als mit B_2O_3 beeinflusste, obgleich die exakten Werte schwankten. — Als leicht reproduzierbarer Standardkatalysator erwies sich anscheinend ZnO, das durch therm. Zers. von Zinkoxalat erhalten war, während gefälltes ZnO je nach der exakten Methode der Fällung u. dem Auswaschen verschiedene Ausbeuten an C_2H_4 aus A. ergab (Tabelle). Das Verhältnis von C_2H_4 zu H_2 ist hierbei immer kleiner als bei ZnO ex Oxalat. Die Menge des aus A. gebildeten C_2H_4 wird bei ZnO ex Oxalat durch Zusatz von 1% Cr_2O_3 , B_2O_3 oder WO_3 stark erhöht, oft bis zu 40% vom Wert des reinen ZnO, während MoO_3 u. V_2O_5 geringen Einfluß haben u. Zusatz von H_2SO_4 bzw. NaOH die Dehydratation des A. herabsetzt. — Daß die Wrkg. eines gegebenen Aktivators weder qualitativ noch quantitativ konstant, sondern für einen gegebenen Alkohol spezif. ist, wurde an Messungen des Prozentsatzes des gebildeten Alkylens bei Zers. von A., Propyl-, Isopropyl- u. Isobutylalkohol bei 400° an ZnO-Katalysatoren verschiedener Herkunft wie auch bei Zusatz von WO_3 , H_2SO_4 , CrO_3 , NaOH u. H_2SO_4 gezeigt. — Kleine Beträge von H_2SO_4 , NaOH, B_2O_3 u. CrO_3 in Eisenoxyd vermindern die Bldg. von CO_2 aus A., während allein B_2O_3 die C_2H_4 - u. C_2H_6 -Bldg. auf Kosten des Dehydrierung erhöht. — B_2O_3 hat wenig Wrkg. auf Titanoxyd, aber NaOH vermehrt bei der Zers. von A. C_2H_6 auf Kosten von C_2H_4 . — Um zu erweisen, daß das Verhältnis zweier konkurrierender Rkk. ohne Einfluß eines Verstärkers geändert werden kann, haben Vff. Titanoxyde durch Hydrolyse von reinstem Tetraäthyl- u. Tetrabutylorthotitanat hergestellt u. sie als Katalysatoren gegen A. benutzt. Es ergab sich, daß die beiden Titanoxyde verschiedener Herkunft beträchtlich im Verhältnis des gebildeten C_2H_4 u. C_2H_6 differieren, aber fast gleiche Prozentsätze an CH_4 u. H_2 geben. — Verss. über die Wrkg. eines Katalysators aus gefälligem ZnO vor u. nach Erhitzen in trockener Luft bei 400° u. mehrmalige Wiederholung dieser Reaktivierung, die immer die C_2H_4 -Bldg. um etwa 1% vermehrte, woraufhin sie wieder etwas abnahm, zeigten, daß der Hydratationsgrad des ZnO-Katalysators das Verhältnis der Dehydrierung zu Dehydratisierung bei A. beeinflusst. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2449—60. Aug. Madison, Univ. of Wisconsin.)

BEHRLE.

F. Schoofs und M. Bohet, *Das Acetonperoxyd: Die Bedingungen seiner Bildung; seine Eigenschaften.* Vff. studieren die Bedingungen der Bldg. von Acetonperoxyd. Bei Mischung gleicher Voll. Aceton u. reinem, säurefreien Perhydrol bilden sich vereinzelt Krystalle erst nach mehreren Wochen, während bei Zugabe von Säure solche in kürzerer Zeit u. in größerer Menge sich abscheiden. Die Verss. der Vff. erstrecken sich auf Variierung der einzelnen Komponenten, besonders der Konz. der Säure (H_2SO_4), verschiedener Säuren, Wrkg. von Stoffen, die dem H_2O_2 zwecks Konservierung zugesetzt werden. Die Ergebnisse sind in vier Tabellen zusammengestellt. — Physikal.

Eigg.: Prismen oder feine Krystallnadeln, unl. in W., l. in den meisten organ. Lösungsmitteln, wl. in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Glycerin; F. 92—97°; bei vorsichtigem Erhitzen vollständig flüchtig, desgleichen mit strömendem Dampf. Tabellar. Zusammenfassung über Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temp. unter wechselnden Bedingungen. Durch Schlag u. plötzliches Erhitzen erfolgt Detonation. Besondere chem. Eigg. vgl. Original; im übrigen zeigen die Krystalle die gleichen Eigg. wie H_2O_2 . Der Geh. an akt. O_2 wird zu etwa 21% bestimmt (Tabelle). (Journ. Pharmac. Belg. 11. 465—69. 14/7. Lüttich, Univ.)

A. MÜLLER.

Heinrich Rheinboldt, Otto König und Reinhard Otten, *Organische Molekülverbindungen mit Koordinationszentren. II. Die Koordinationszahl der Fettsäurealkylester in den Choleinsäuren.* (I. vgl. C. 1927. I. 1569.) Choleinsäuren können als Koordinationsverb. aufgefaßt werden, in denen um ein Zentralmol. n Mole Desoxycholsäure (oder Apocholsäure) gelagert sind. Bei den Fettsäuren treten die KZ. [= Koordinationszahlen] 1, 3, 4, 6 u. 8 auf. Vorliegende Mitt. befaßt sich mit den analogen Verb. der Fettsäurealkylester. Die Alkylester sind mit den höheren Fettsäuren isomer. Für die KZ. der Alkylester ist im allgemeinen die der ihnen zugrunde liegenden Carbonsäure maßgebend. Übertrifft aber der Alkoholrest den Säurerest an C-Zahl, so besitzt der Alkylester eine höhere KZ. als die freie Säure, u. zwar die KZ. des Alkoholrestes. Ferner hat sich ergeben, daß entgegen früheren Anschauungen für die KZ. der Fettsäuren nicht die gesamte C-Zahl, entsprechend $C_nH_{2n}O_2$, sondern nur die Anzahl der CH_3 - u. CH_2 -Gruppen nach $C_mH_{2m+1}CO_2H$ maßgebend ist (vgl. WIELAND u. SORGE, C. 1917. I. 601); für die KZ. der Ameisensäurealkylester kommt der Rest HCO_2 ebensowenig in Betracht wie die Gruppe CO_2H für die der Fettsäuren. In einem Ester RCO_2R , dessen Reste R gleich sind, wirken diese Reste additiv. — Auch gesätt. aliph. KW-stoffe bilden Choleinsäuren.

Versuche. Darst. der Choleinsäuren durch Krystallisation der Komponenten aus absol. A. Best. der Zus. durch Titration mit auf Palmitin-, Stearin- oder Desoxycholsäure eingestellten Laugen. Im folgenden bedeutet Ch.-S. = Choleinsäure, Dch. = Desoxycholsäure, $C_{24}H_{40}O_4$. — Ameisensäure-n-hexylester. Ch.-S. $C_7H_{14}O_2$ + 4 Dch. F. 167,5°. — Ameisensäure-n-heptylester. Ch.-S. $C_8H_{16}O_2$ + 4 Dch. F. 168 bis 169°. — Ameisensäure-n-octylester. Ch.-S. $C_9H_{18}O_2$ + 6 Dch. F. 170,5—171°. — Ameisensäure-n-dodecylester. $C_{13}H_{26}O_2$. Kp.₁₅ 145—146°. Ch.-S. $C_{13}H_{26}O_2$ + 6 Dch. F. 179°. — Ameisensäure-n-tetradecylester, $C_{15}H_{30}O_2$. Kp.₁₇ 166°. Ch.-S. $C_{15}H_{30}O_2$ + 8 Dch. F. 185°. — Ameisensäure-n-hexadecylester, $C_{17}H_{34}O_2$. Kp.₁₇ 188°. Ch.-S. $C_{17}H_{34}O_2$ + 8 Dch. F. 187,5°. — Essigsäuremethylester. Ch.-S. $C_5H_{10}O_2$ + 3 Dch. F. ca. 145° (Zers.). — Essigsäureäthylester. Ch.-S. $C_4H_8O_2$ + 3 Dch. F. 140—145° (Zers.). — Essigsäurepropylester. Ch.-S. $C_5H_{10}O_2$ + 4 Dch. F. 142—146° (Zers.). — Essigsäure-n-hexylester. Ch.-S. $C_8H_{16}O_2$ + 4 Dch. F. 168—169°. — Essigsäure-n-heptylester. Ch.-S. $C_9H_{18}O_2$ + 4 Dch. F. 169°. — Essigsäure-n-octylester. Ch.-S. $C_{10}H_{20}O_2$ + 6 Dch. F. 172—173°. — Essigsäure-n-dodecylester. Ch.-S. $C_{14}H_{28}O_2$ + 6 Dch. F. 180,5°. — Essigsäure-n-tetradecylester. Ch.-S. $C_{16}H_{32}O_2$ + 8 Dch. F. 185,5—186°. — Essigsäure-n-hexadecylester. Ch.-S. $C_{18}H_{36}O_2$ + 8 Dch. F. 189° Verb. mit 8 Mol. Apocholsäure. F. 187—188°. — Propionsäuremethylester. Ch.-S. $C_4H_8O_2$ + 3 Dch. F. 144—148° (Zers.). — Propionsäureäthylester. Ch.-S. $C_5H_{10}O_2$ + 4 Dch. F. 145—149° (Zers.). — Propionsäure-n-octylester. Ch.-S. $C_{10}H_{20}O_2$ + 4 Dch. F. 170—171°. — Propionsäure-n-dodecylester. Ch.-S. $C_{14}H_{28}O_2$ + 6 Dch. F. 173,5—174,5°. — Propionsäure-n-hexadecylester, $C_{18}H_{36}O_2$. Kp.₂₀ 166—168°. Ch.-S. $C_{15}H_{30}O_2$ + 6 Dch. F. 182°. — Propionsäure-n-hexadecylester, $C_{19}H_{38}O_2$. Kp.₁₈ 211—212°. Ch.-S. $C_{19}H_{38}O_2$ + 8 Dch. F. 187°. — Buttersäuremethylester. Ch.-S. $C_4H_8O_2$ + 4 Dch. F. ca. 148—152° (Zers.). — Buttersäure-n-octylester. Ch.-S. $C_{12}H_{24}O_2$ + 6 Dch. F. 176—176,5°. — Buttersäure-n-dodecylester, $C_{16}H_{32}O_2$. Kp.₁₀ 177—178°. Ch.-S. $C_{16}H_{32}O_2$ + 6 Dch. F. 183,5°. — Buttersäure-n-hexadecylester. Ch.-S. $C_{20}H_{40}O_2$ + 8 Dch. F. 189°. — n-Valeriansäurebutylester. Ch.-S. $C_9H_{18}O_2$ + 6 Dch. F. 169—170°. — n-Valeriansäure-n-octylester. Ch.-S. $C_{13}H_{26}O_2$ + 6 Dch. F. 176—177°. — n-Caprinsäure-n-amylester. Ch.-S. $C_{11}H_{22}O_2$ + 6 Dch. F. 173,5°. — n-Caprinsäure-n-octylester. Ch.-S. $C_{14}H_{28}O_2$ + 6 Dch. F. 181 bis 181,5°. — n-Heptylsäuremethylester. Ch.-S. $C_6H_{12}O_2$ + 4 Dch. F. 169—170°. — n-Heptylsäure-n-hexylester, $C_{13}H_{26}O_2$. Kp.₁₉ 137°. Ch.-S. $C_{13}H_{26}O_2$ + 6 Dch. F. 177 bis 177,5°. — n-Heptylsäure-n-octylester. Ch.-S. $C_{15}H_{30}O_2$ + 6 Dch. F. 182°. — n-Caprilsäuremethylester. Ch.-S. $C_9H_{18}O_2$ + 4 Dch. F. 169—170°. — n-Caprilsäure-n-heptylester. Ch.-S. $C_{15}H_{30}O_2$ + 6 Dch. F. 180,5—181°. — n-Caprilsäure-n-octylester. Ch.-S. $C_{16}H_{32}O_2$ + 6 Dch. F. 181—181,5°. — Pelargonsäuremethylester. Ch.-S. $C_{10}H_{20}O_2$ +

6 Dch. F. 174—175°. — *Pelargonsäure-n-heptylester*, $C_{16}H_{32}O_2$. Kp.₇₅ 210°. Ch.-S.- $C_{10}H_{20}O_2$ + 6 Dch. F. 182,5—183°. — *Pelargonsäure-n-octylester*, $C_{17}H_{34}O_2$. Kp.₂₁ 138°. Ch.-S. $C_{17}H_{34}O_2$ + 8 Dch. F. 185°. — *Caprinsäure-n-nonylester*, $C_{16}H_{32}O_2$. Kp.₂₀ 210,5 bis 211,5°. Ch.-S. $C_{19}H_{38}O_2$ + 8 Dch. F. 186,5—187°. — *Laurinsäuremethylester*. Ch.-S. $C_{18}H_{36}O_2$ + 6 Dch. F. 180°. — *Laurinsäureäthylester*. Ch.-S. $C_{14}H_{28}O_2$ + 6 Dch. F. 182°. — *Laurinsäurepropylester*, $C_{15}H_{30}O_2$. Kp.₁₈ 155—156°. Ch.-S. $C_{15}H_{30}O_2$ + 6 Dch. F. 183,5—184°. — *Laurinsäurebutylester*, $C_{16}H_{32}O_2$. Kp.₁₈ 180°. Ch.-S. $C_{16}H_{32}O_2$ + 6 Dch. F. 184—184,5°. — *Laurinsäure-n-hexylester*, $C_{18}H_{36}O_2$. Kp.₁₀ 199°. Ch.-S. $C_{18}H_{36}O_2$ + 6 Dch. F. 185,5°. — *Laurinsäure-n-octylester*, $C_{20}H_{40}O_2$. Kp.₁₇ 204—205°. Ch.-S. $C_{20}H_{40}O_2$ + 6 Dch. F. 186°. — *Myristinsäuremethylester*. Ch.-S. $C_{15}H_{30}O_2$ + 6 Dch. F. 181,5—182°. — *Myristinsäureäthylester*. Ch.-S. $C_{16}H_{32}O_2$ + 6 Dch. F. 183,5°. — *Myristinsäurebutylester*, $C_{18}H_{36}O_2$. Kp.₁₈ 195°. Ch.-S. $C_{18}H_{36}O_2$ + 6 Dch. F. 186°. — *Myristinsäure-n-hexylester*, $C_{20}H_{40}O_2$. Kp.₁₇ 215°. Ch.-S. $C_{20}H_{40}O_2$ + 6 Dch. F. 188°. — *Myristinsäure-n-tetradecylester*, $C_{25}H_{50}O_2$. Schuppen aus A. F. 43°. Ch.-S. $C_{25}H_{50}O_2$ + 8 Dch. F. 194,5—195,5°. — *Myristinsäure-n-hexadecylester*, $C_{30}H_{60}O_2$. Krystalle aus A. F. 47°. Ch.-S. $C_{30}H_{60}O_2$ + 8 Dch. F. 197—198°. — *n-Pentadecylsäuremethylester*. Ch.-S. $C_{10}H_{20}O_2$ + 8 Dch. F. 184,5—185°. — *n-Octylalkohol*. Ch.-S. $C_8H_{18}O$ + 6 Dch. F. 169,5—170°. — *n-Tetradecylalkohol*. Darst. nach BOUVEAULT u. BLANC. F. 38°. Kp.₁₅ 167°. Ch.-S. $C_{14}H_{30}O$ + 8 Dch. F. 183,5—184,5°. (LIEBIGS Ann. 473. 249—59. 20/8. Bonn, Univ.) OSTERTAG.

Franz Pabst, *Beiträge zur Kenntnis der Abkömmlinge der Cyanmalonsäure*. Vf. stellte eine Anzahl von Deriv. der Cyanmalonsäure her, die aus dem von FRERICHS u. HARTWIG (Journ. prakt. Chem. 72 [1905]. 489; Chem.-Ztg. 37 [1913]. 74) hergestellten Cyanmalonsäureäthylesteramid u. ferner aus dem von MICHAEL u. COBB (C. 1908. II. 1723) synthetisierten Cyanmalonsäureäthylesteranilid erhalten wurden. Das durch Erhitzen von Cyanessigsäuremethylester u. Kaliumisocyanat gewonnene Cyanmalonsäuremethylesteramid stimmte in seinen Eigw. vollkommen mit dem von FRERICHS (l. c.) aus Harnstoff u. Cyanessigsäuremethylester dargestelltem Deriv. überein. Durch Einw. von Benzylchlorid auf verschiedene Cyanmalonsäureverb. wurden Abkömmlinge der Benzylcyanmalonsäure erhalten, so das Benzylcyanmalonsäureäthylesteramid, -methyl- u. -äthylesteranilid. Die durch Schmelzen aus Harnstoff u. Cyanessigsäureäthylester von FRERICHS (l. c.) erhaltene Verb. $C_8H_7O_3N_3$ erwies sich als Dicyanmalonsäureäthylesteramidimid, $(C_2H_5OOC)(NC)CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot (CONH_2)$; ebenso konnte durch Erhitzen des Methylsteramids über seinen F. das entsprechende Methylsteramidimid erhalten werden, das der Äthylverb. in seinem Verh. durchaus ähnlich war. Beim Erhitzen des Äthylesteramids mit Benzylalkohol hatte FRERICHS (l. c.) eine Verb. isoliert, die vom Vf. als Cyanmalonsäurebenzylesteramid identifiziert wurde. Bei dieser Rk. entstand durch Austausch der Äthyl- u. NH₂-Gruppe gegen die Benzylgruppe als zweites Prod. Cyanmalonsäurebenzylester, der sich infolge der verschiedenen Löslichkeit der Na-Salze leicht von vorigem trennen ließ. Bei Einw. von Anilin auf das Äthylesteramid hatte FRERICHS neben Diphenylharnstoff eine Verb. der Zus. $C_{30}H_{23}O_3N_6$ vom F. 195° erhalten, die Vf. als Cyanmalonsäuredianilid, $C_{16}H_{13}O_2N_3$ (F. 192°), erkannte. Letzteres konnte ebenfalls aus Cyanmalonsäureäthylesteranilid durch Schmelzen oder Erhitzen mit Anilin u. weiter durch Einw. von Phenylisocyanat auf die Na-Verb. des Cyanacetanilids gewonnen werden. Außer dem Dianilid wurden durch Erhitzen von Cyanmalonsäureäthylesteramid mit dem entsprechenden Aminen das Di-m-toluidid, Di-p-toluidid, Di-p-anisidid u. Di-[monomethylanilid] hergestellt.

Versuche. Cyanmalonsäureäthylesteramid, $C_6H_8O_3N_2 = NC \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot (CONH_2)$. Nach FRERICHS (l. c.) aus Cyanessigsäureäthylester u. K-Cyanat bei 140 bis 145°. Aus W. lange Nadeln. F. 162—163° (Zers.). Zl. in h. W., A. u. Essigäther, swl. in k. W., ll. in Alkalien. Beim Kochen mit W. Verseifung zu Cyanmalonsäuremonoamid u. bei folgender CO₂-Abspaltung Bldg. von Cyanacetamid. — Cyanmalonsäuremethylesteramid. Analog aus dem Methylster. Aus W. mit 1/2 Mol. Krystallwasser F. 116—117°, wasserfrei F. 128° (Zers.). Sehr ll. in h. W., A., Ä. u. Essigester. — Cyanmalonsäureäthylesteranilid, $C_{12}H_{12}O_3N_2$. Nach MICHAEL u. COBB (l. c.) aus Cyanessigsäureäthylester u. Phenylisocyanat. Aus A. derbe Krystalle, F. 145°. Fast unl. in W., ll. in A. u. Ä. Mit Alkalien Salze. Ag-Salz, $C_{12}H_{11}O_3N_2Ag$. Glänzende Schüppchen. — Benzylcyanmalonsäureäthylesteramid, $C_{13}H_{14}O_3N_2$. Aus dem K-Salz des Äthylesteramids mit Benzylchlorid. Aus A.-W. F. 86°, swl. in W., ll. in A. u. Ä., unl. in Alkali. — Di-[cyanmalonsäure]-äthylesteramidimid, $C_{10}H_{10}O_5N_4$. Durch Erhitzen des Äthylesteramids

auf 170° unter Abspaltung von NH_3 u. A. Beim Erhitzen allmähliche Zers., in Alkalien unter Bldg. von Salzen l. *Ag-Salz*. Weiße Flocken. *Ba-Salz*. Nadeln. — *Di-[cyanmalonsäure]-methylesteramidimid*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$. Aus dem Methylesteramid bei 140°. Bei ca. 220° langsame Zers., unl. in A. u. Ä., fast unl. in h. W., ll. in Alkalien. — *Cyanmalonsäurebenzylesteramid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus dem Äthylesteramid u. Benzylalkohol. Krystalle vom F. 148°, ll. in A. u. Ä., schwerer l. in W. *Ag-Salz*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}$. Seidenglänzende Flocken. — *Cyanmalonsäuredibenzylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$. Neben vorigem als *Na-Salz* (F. 267°). Schwach rötliche Krystalle, F. 73—74°, in k. W. fast unl., swl. in h. W., sehr ll. in A. u. Ä. *K-Salz*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NK}$. Feine Blättchen. *Ag-Salz*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NAg}$. Glänzende Krystallflocken. — *Benzylcyanmalonsäureäthylesteramid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus Cyanmalonsäureäthylesteranilid u. Benzylchlorid. Aus A. prismat. Krystalle, F. 104,5°. Swl. in W., ll. in A. u. Ä., unl. in Alkalien. — *Cyanmalonsäuremethylesteranilid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus Cyanessigsäuremethylester u. Phenylisocyanat. Aus A. derbe Prismen, F. 146°. L. in h. W., ll. in A. u. Ä. Mit Alkalien wasserlösliche Salze. *Ag-Salz*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}$. Glänzende Plättchen. — *Benzylcyanmalonsäuremethylesteranilid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus vorigem mit Benzylchlorid u. KOH. Aus A. Prismen oder Nadeln, F. 103°. Swl. in W., ll. in A. u. Ä., unl. in Alkali. — *Cyanmalonsäuredianilid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$. 1. Aus dem Äthylesteramid u. Anilin durch Erhitzen. 2. Aus dem Äthylesteranilid durch Schmelzen bei 145° oder durch Erhitzen mit Anilin bis zur Gasentw. (als Nebenprod. Bldg. von *Diphenylharnstoff*, F. 235°). 3. Aus Cyanacetanilid u. Anilin bei 160—170°. Tafelchen oder Nadeln, F. 192°, unl. in W. u. Ä., swl. in k. u. ll. in h. A. In Alkalien l. unter Bldg. von Salzen. *Ag-Salz*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{Ag}$. Glänzende Krystallflocken. *Fe-Salz*, $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3)_3\text{Fe}$. — *Benzylcyanmalonsäuredianilid*, $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Farblose Nadeln, F. 215°. Fast unl. in k. W., A. u. Ä., zl. in h. A. u. Eg. — *Cyanmalonsäuredi-[methyl-anilid]*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$. Aus dem Äthylesteramid u. Methylanilin. Aus A. glänzende Krystalle vom F. 178°, ll. in h. W., A. u. Ä. Mit Alkalien Bldg. von Salzen. — *Di-p-anisidid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Mit p-Anisidin. F. 215°, unl. in W., swl. in h. A. u. Ä. Als Nebenprod. *Di-p-anisylharnstoff* (derbe Prismen, F. 234°). *Ag-Salz*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_3\text{Ag}$. Seidenglänzende Krystalle. — *Di-m-toluidid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$. Mit m-Toluidin. Als Nebenprod. *Di-m-tolylharnstoff* (F. 116°) u. *m-Tolylharnstoff* (F. 142°). F. 186°, unl. in W., ll. in h. A. u. Eg. Mit Alkalien Salzbdg. — *Di-p-toluidid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$. Mit p-Toluidin Blättchen, F. 221°, unl. in W., swl. in k. A. u. Ä., ll. in Alkalien. Als Nebenprod. *p-Tolylharnstoff*. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 325—52. Mai. Bonn, Univ.)

POETSCH.

C. S. Hudson und **H. S. Isbell**, *Verbesserungen in der Darstellung von Aldonsäuren*. Die übliche Oxydation von Aldosen durch Bromwasser wird durch Zusatz eines Salzes einer schwachen organ. Säure erheblich verbessert. Das Salz wirkt als Puffer, indem es durch die gebildete HBr zers. wird u. die organ. Säure die $[\text{H}^+]$ niedrig hält. Dadurch wird die Oxydationsgeschwindigkeit stark erhöht u. die Hydrolyse von Disacchariden u. anderen zusammengesetzten Aldosen verhindert. Sehr geeignete Salze sind Ba- u. Ca-Benzoat. — Beispiel: Eiskalte Lsg. von 18 g Glykose u. 60 g Ba-Benzoat in 750 ccm W. mit 6 ccm Br versetzen, 36 Stdn. bei Raumtemp. im Dunkeln stehen lassen, Br durch Luftstrom entfernen, Ba mit ca. 60 ccm 5-n. H_2SO_4 genau ausfällen, nach Zusatz von 10 g Kohle absaugen, HBr mit 27 g PbCO_3 u. 5 g Ag-Benzoat oder schneller mit 28 g Ag_2CO_3 , gel. Metallsalze mit H_2S ausfällen, im Vakuum auf 200 ccm einengen, Benzoesäure mit Chlf. ausschütteln, mit CaCO_3 neutralisieren, auf 75 ccm einengen, 10 Voll. A. zugeben, Nd. aus W. wenig A. umkrystallisieren. Ausbeute an reinem *Ca-Glykonat* 20,2 g = 96%. $[\alpha]_D^{20} = +8,5^\circ$ in W. — Ebenso wurde d-Xylose oxidiert, nach Entfernung des Ba u. Ausschütteln mit Chlf. mit CdCO_3 gekocht, Filtrat zum Sirup eingengt, A. zugesetzt. Erhalten das Doppelsalz *Cd-Xylonat-CdBr*, Krystalle, $[\alpha]_D^{20} = +8,8^\circ$ in W. Ausbeute 90%. — Die Oxydation der α -Lactose wurde so durchgeführt wie die der Glykose. Schließlich wurde mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ das bas. Ca-Lactobionat gefällt, dieses in wss. Suspension mit CO_2 neutralisiert, durch die h. Lsg. Luft geblasen, Filtrat eingengt, mit A. verrieben. Ausbeute an *neutralem Ca-Lactobionat* 96%. — Hydrolyse der Lactobionsäure: 9 g Ca-Salz mit 100 ccm 7,5%ig. H_2SO_4 3 Stdn. auf Dampfbad erhitzen, mit CaCO_3 neutralisieren, mit Kohle entfärben, Filtrat auf 30 ccm einengen, 70 ccm h. CH_3OH zugeben. Ca-Glykonat fällt als schwerer Sirup aus, Galaktose bleibt gel. Der Sirup wird mehrfach mit h. CH_3OH ausgezogen u. liefert aus W. + A. (bis eben zur Trübung) krystallisiertes Ca-Glykonat. Aus den methylalkoh. Lsgg. wird Galaktose isoliert. (Bureau Standards Journ. Res. 3. 57—62. Juli. Washington.)

LINDENBAUM.

Richard F. Jackson und Sylvia M. Goergen, *Über ein kristallinisches Difuctoseanhydrid aus hydrolysiertem Inulin*. Sorgfältig gereinigtes Inulin wurde mit verd. H_2SO_4 aus verschiedener Konz. bei gewöhnlicher oder höherer Temp. oder auch mit sd. Weinsäurelsg. hydrolysiert. Das Resultat war immer das gleiche. Es entstanden Lsgg., welche auf 100⁰/₀ Trockensubstanz im Mittel nur 91,8⁰/₀ Fructose u. 94,8⁰/₀ reduzierenden Zucker enthielten. Die Differenz von 3⁰/₀ ist wahrscheinlich eine Aldose. Es blieb ein nicht reduzierender u. nicht vergärbbarer Rest von 5,2⁰/₀. Nach Entfernung der reduzierenden Zucker zeigte die Lsg. eine spezif. Drehung von +55⁰ u. gab einen Mol.-Gew.-Wert, welcher auf ein Disaccharid schließen ließ. Dieses erwies sich als sehr schwer hydrolysierbar, wobei die Lsg. starke Linksdrehung annahm, u. gab als einziges Hydrolysenprod. Fructose. Bei der Acetylierung nach verschiedenen Verff. lieferte es unter Erhöhung des Drehwertes um ca. 10⁰/₀ ein viscoses Acetatgemisch, aus welchem ca. 30⁰/₀ eines kristallisierten Prod. isoliert wurden. Dieses erwies sich als *Hexaacetat* eines Disaccharids $C_{12}H_{20}O_{10}$ mit der geringen Drehung +0,54⁰. Aber seine Mutterlaugen zeigten eine Drehung von +31⁰ u. gaben einen auf ein Hexaacetat von gleicher Zus. stimmenden Mol.-Gew.-Wert. Obiges Acetatgemisch enthielt demnach 2 oder mehrere Isomere. Verseifung des kristallisierten Hexaacetats ergab den freien kristallisierten Zucker $C_{12}H_{20}O_{10}$, welcher als *Difuctoseanhydrid I* bezeichnet wird u. eine Drehung von +27⁰ zeigte. Die ursprüngliche Lsg. (+55⁰) mußte also mindestens 2 Disaccharide enthalten. Das neue Disaccharid ist gegen verd. H_2SO_4 ca. 25-mal stabiler als der übrige Teil des Inulinmol. u. ca. 325-mal stabiler als Rohrzucker. Über seinen Ursprung kann noch nichts gesagt werden. Es ist wahrscheinlich kein integrierender Bestandteil des Inulinmol.

Versuche. Das Inulin wurde aus Dahliensaft isoliert u. mehrfach aus W. umkristallisiert. Nach der Hydrolyse mit H_2SO_4 wurde mit $Ba(OH)_2$ genau neutralisiert, filtriert u. der Geh. der Lsgg. durch genaue Best. der D. bei 20⁰ ermittelt, wobei die unbekannt Substanzen ebenfalls als Fructose gerechnet wurden. Best. der Fructose mittels $CuCO_3$ bei 49⁰ (vgl. NYNS, C. 1925. I. 1463). Prüfung auf Aldosen mit J in Ggw. von Soda (vgl. CAJORI, C. 1923. II. 223). — Isolierung des nicht reduzierenden Restes: Fructose als Ca-Verb. gefällt, Filtrat in Oxalsäurelsg. gegossen, mit $Ca(OH)_2$ neutralisiert, Filtrat auf ca. 15⁰/₀ feste Prodd. eingengt, reduzierende Zucker mit Hefe vergoren, nach Klärung mit Kohle verdampft, A. zugesetzt. Eine Probe zeigte nach Entfernung des A. im Vakuum unter W.-Zusatz $[\alpha]_D^{20} = +55^0$, Mol.-Gew. (kryoskop.) 253. Hydrolyse mit 0,4-n. H_2SO_4 bei 100⁰ lieferte Fructose. — *Difuctoseanhydridhexaacetat*, $C_{12}H_{22}O_{16}$. Alkoh. Lsg. des Disaccharids im Vakuum verdampft, Acetanhydrid zugegeben, dieses zur Entfernung des A. teilweise abdest., Rest nach Zusatz von Pyridin kurz auf 60—70⁰ erwärmt, nach Stehen in Eiswasser gegossen usw. Viscosos Prod. kristallisierte in 5—6 Wochen teilweise. Krystalle mit A. isoliert. Nadeln aus A., Sintern bei 125⁰, F. 137⁰, $[\alpha]_D^{20} = +0,54^0$ in Chlf. — *Difuctoseanhydrid I*, $C_{12}H_{20}O_{10}$. Voriges mit $Ba(OH)_2$ bis zur Lsg. erwärmt, stehen gelassen, mit H_2SO_4 genau ausgefällt, Filtrat im Vakuum verdampft, absol. A. zugesetzt, mit Kohle filtriert, stark eingengt. Mkr. rechtwinklige Platten aus absol. A., $[\alpha]_D^{20} = +26,9^0$ in W. Hydrolyse mit 0,2-n. H_2SO_4 bei 100⁰ erfolgte mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 0,009. — Fructose wird durch 0,0732-n. H_2SO_4 bei 48,6⁰ nicht kondensiert, d. h. unter Bedingungen, unter denen Inulin hydrolysiert wird. (Bureau Standards Journ. Res. 3. 27—38. Juli. Washington.)

LINDENBAUM.

N. Iwanowski, *Zur Frage über die „Salzhydrolyse“ der Stärke*. Vf. stellte mit verschiedenen Stärkepräparaten Hydrolyseverss. an. Weder durch $NaCl$ -Lsg., noch in Ggw. von Hämoglobin, Hämin bzw. ausgewaschenen hämolysierten Erythrocyten konnte vom Vf., im Gegensatz zu den Befunden von BIEDERMANN (C. 1923. III. 663), eine Hydrolyse der Stärke beobachtet werden. (Journ. exp. Biologie u. Med. [russ.] 1928. 292—94. Ssaratow, Lab. f. biolog. Chem. d. Univ. Ser.)

GOINKIS.

Tadashi Nakashima und Ichiro Sakurada, *Über die selektive Wirkung der drei Hydroxylgruppen der Cellulose*. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 33—35. April. — C. 1929. I. 1678.)

MICHEEL.

Tadashi Nakashima, *Benzyläther der Cellulose*. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 31. April. — C. 1929. I. 1678.)

MICHEEL.

Ichiro Sakurada, *Über Celluloseamin und Celluloseanilin*. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 31—33. April. — C. 1929. I. 1678.)

MICHEEL.

F. D. Miles und J. Craik, *Der Aufbau der nitrirten Cellulose*. Untersucht wurden röntgenograph. Serien von Prodd. nitrirter Ramie, die mit in weiten Grenzen dif-

ferierenden Säuremischungen erhalten wurden, sowie deren Denitrierungsprod. Man kann drei Gruppen unterscheiden: Das Diagramm von Nitroramie von weniger als 7,5% N zeigt dieselben Abmessungen als das seines Denitrierungsprod., aber andere relative Intensitäten. Dieses Diagramm (B) kann dem der unveränderten Cellulose (A) gegenübergestellt werden. Es gleicht dem der völlig mercerisierten Cellulose, die Schärfe u. die Intensität der Interferenzen sind anders. Die für Trinitrat charakterist. Interferenzen treten nicht auf, obwohl man diese erhält, wenn man unnitrierte Ramie zusammen mit relativ kleinen Mengen hochnitrierter Faser aufnimmt. In der zweiten Gruppe (7,5—10,5%) verliert das nitrierte Material mehr oder weniger die Faserstruktur, aber das denitrierte Prod. zeigt noch Diagramm B u. gibt scharfe Linien. Bei der dritten Gruppe — Nitrierung mit Säuren techn. Zus. — verändern sich gewisse Abstände; bisweilen zeigen die Diagramme im Äquator eine Interferenz, die der Lage nach dem Punkt A 4 der Cellulose entspricht. Das Denitrierungsprod. des hochnitrierten Materials ist prakt. nicht von dem reinen Cellulose (Typus A) zu unterscheiden, aber wenn der N-Geh. unter 12% sinkt, beginnt der Übergang in Typus B mehr oder weniger schrittweise entsprechend den anderen Bedingungen, die bei der Nitrierung eingehalten werden. (Nature 123. 82. 19/1.) NOETHLING.

Walter Fuchs und Otto Horn, *Zur Kenntnis des genuinen Lignins*. III. *Einwirkung von Diazomethan auf Fichtenholz*. (II. vgl. C. 1928. II. 2550.) Bei wiederholter Methylierung von Fichtenholz mit äth. Diazomethanlsg. erhalten Vff. ein Prod. mit 15,8% Methoxyl, das unveränderte Holzstruktur zeigt, farblos ist u. keine Ligninrk. gibt. Die Cellulose liegt darin wahrscheinlich als Monomethylcellulose mit 17,6% Methoxyl vor, die aber beim Aufschluß Methoxylverlust erleidet. *Baumwolle* u. *Filterpapier* lassen sich mit Diazomethan schwer, *Glucose* gar nicht methylieren. Bei der Hydrolyse des Methylholzes erhält man ein *Lignin* (I) mit 19,7% Methoxyl, das ursprünglich nach KALB u. LIESER hergestellte I enthält nur 15,4% OCH₃; nimmt man an, daß mindestens eine freie OH-Gruppe durch Diazomethan methyliert wird, so folgt daraus ein Mindest-Mol.-Gew. von I im Holz von rund 800. Die Methylierung von WILLSTÄTTER-Lignin gab in 8 Tagen ein Präparat mit 20,8% OCH₃. Zwischen genuinem u. isliertem I besteht also kein wesentlicher Unterschied.

Versuche. 10 g lufttrockenes, mit Bzl.-A. (1:1) extrahiertes Fichtenholzsägemehl werden mit 2 g frisch hergestelltem *Diazomethan* in abscl. Ä. übergossen u. ab u. zu umgeschüttelt. Die 8-malige Behandlung dauert etwa 6 Wochen. Bei den 2 letzten Behandlungen steigt der Methoxylgeh. des jetzt fast farblosen Sägemehls kaum noch. Eiswasser löst nur 3% Substanz aus dem Methylholz. Absolut trockenes Methylholz nimmt aus einer etwas Jod enthaltenden Br-Lsg. in CCl₄ nur wenig Br auf, das es beim Behandeln mit wss. Natriumacetatlsg. wieder fast vollständig abgibt. Bei Aufschluß von 4 g Methylholz nach IRVINE u. HIRST gingen 2 g in Lsg., aus der mit W. nichts gefällt werden konnte. Die ungel. 2 g enthielten 22% Lignin. — Bei der Zerlegung des methylierten Holzes in seine Bestandteile gelang die Isolierung von *Cellulose* mit Chlordioxyd; 56% Cellulose mit rund 7,8% OCH₃-Gehalt. Zur Isolierung des *Lignins* wurden nach KALB u. LIESER 20 g lufttrockenes Methylholz mit 400 ccm HCl (D. 1,222) bei 0° übergossen: 2 Stdn. unter Schütteln bei Raumtemp. stehen lassen; das farblose Methylholz wurde erst gelblich, dann grünlich. Nach 2 Stdn. mit 130 ccm W. verdünnt, 10 Stdn. stehen lassen, nochmals 130 ccm W. hinzu u. über Baumwollstoff abgesaugt. Mit 400 ccm W. ausgekocht, Fl. durch Sodazusatz neutral gehalten, Ausbeute 4,6 g. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1691—93. 10/7. Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Kohlenforsch.) MICH.

Karl Freudenberg, Hans Zocher und Walter Dürr, *Weitere Versuche mit Lignin*. (XI. Mitt. über Lignin und Cellulose.) (X. vgl. C. 1929. II. 554.) Da Vff. durch die mildere Aufschließung des Holzes, abwechselnde Behandlung mit kochender 1%ig. H₂SO₄ u. SCHWEIZER-Lsg. *Lignin*- (I) -Präparate mit mehr als 16% Methoxyl u. über 1% Formaldehyd erhalten, mußten an diesem Material frühere Verss. nachgeprüft werden. I setzt sich mit *p-Toluolsulfochlorid* (vgl. FREUDENBERG u. HESS, C. 1926. II. 881) so um, daß zu jedem Methoxyl etwas mehr als eine Toluolsulfonylgruppe eintritt. Bei der Umsetzung mit Hydrazin reagierten mit 5 oder 6 Toluolsulfonylgruppen die meisten wie sek. aliph. Ester der Toluolsulfonsäure, während sich kaum eine Toluolsulfonylgruppe unter Bldg. von Toluolsulfinsäure nach dem Schema eines Phenolesters umsetzte. Als jetzt das Holz, das nach der Extraktion mit A.-Bzl. mit HCl u. Phosphorsäure aufgeschlossen wurde, noch mit k. Alkali behandelt wurde, verlief die Toluolsulfonierung ebenso, aber mit Hydrazin erhielt

man keine Sulfinsäure mehr. Ein I, das nach der folgenden Vorschrift dargestellt wurde, reagiert ebenso, Phenolgruppen sind also darin nicht nachzuweisen. — Darst. von I. Das wie üblich hergestellte Mehl aus einem gesunden, geschälten Fichtenstamm wird 48 Stdn. mit Bzl.-A. (1:1) h. extrahiert. 2-mal je 24 Stdn. wird unter Umschütteln mit 5% k. NaOH behandelt, mit viel W., verd. Essigsäure u. wieder W. gewaschen. Durch Aufschlänmen in W. u. Abhebern werden die größeren Teilchen abgetrennt. Zur Entfernung der Pentosane u. Hemicellulosen wird 3—4 Stdn. mit 1% H_2SO_4 gekocht, abgesaugt, gewaschen u. an der Luft getrocknet. Jetzt wird das Mehl 12 Stdn. mit SCHWEIZER-Lsg. auf der Maschine geschüttelt, nach dem Abzentrifugieren mit SCHWEIZER-Lsg. u. Ammoniak gewaschen, mit verd. HCl angesäuert u. mit W. gewaschen. Die Behandlung wird noch 2—3-mal wiederholt, wobei man ein I von hellgelbbrauner Farbe mit 16% Methoxyl erhält, der Methoxylgeh. kann durch Methylieren auf 32% gesteigert werden. Nach 5-std. Behandlung von I mit einem Gemisch von 3 Voll. konz. HCl u. 1 Vol. sirupöser Phosphorsäure erhält man ein Prod. mit 17% OCH_3 . — Da isoliertes I schwerer von schwefliger Säure angegriffen wird als im Holz vorhandenes, wollten Vff. zeigen, in welchem Abschnitt der Aufarbeitung die Rk.-Fähigkeit von I vermindert wird. Es wurde 1. unverändertes Holz, 2. solches, das 2-mal 12 Stdn. mit 5% NaOH bei Zimmertemp. behandelt war, 3. Holz, das wie das von 2. vorbehandelt, noch 4 Stdn. mit 1% H_2SO_4 ausgekocht war, bei 138° mit der 10-fachen Menge Sulfitlauge aufgeschlossen, die 1% CaO u. 4% Gesamtschwefeldioxyd enthielt. Die in einer Tabelle zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß sowohl die Alkalibehandlung als auch die nachfolgende Säureverkochnung ungünstig einwirken.

An Frühjahrs- u. Herbstholz wird gezeigt, daß kein chem. Unterschied von I aus Verdickungsschicht u. Mittellamelle besteht, wohl aber ein großer morpholog. — Zur mkr. Unters. werden aus in Glycerin aufgeweichtem Fichtenholz mit dem Mikrotom 60 μ dicke Querschnitte u. radiale Längsschnitte hergestellt, u. diese wie Holzmehl auf I verarbeitet. Die Struktur der Zelle u. die morpholog. Eigentümlichkeiten (Hoftüpfel) bleiben erhalten. Bei der Feststellung, welches Vol. das isolierte I einnimmt, ergab sich ein Verhältnis von 100 (Holz) zu 60 (Lignin). Bei den Längsschnitt-aufnahmen betrug das Verhältnis 100:70. — In W. eingebettete I-Querschnitte zeigen zwischen gekreuzten Nicols Doppelbrechung, die in den Mittellamellen, vor allem der Wände, die zu den Markstrahlen senkrecht stehen, ziemlich stark ist. I zeigt jedoch keine Eigen-, sondern Formdoppelbrechung (positive), hervorgerufen durch längliche Hohlräume in Richtung der Faserachse. Der ungefähre Brechungsexponent von I (bestimmt nach dem Immersionsverf.) liegt bei 1,61. Nach Besprechung dieser Unterss. geben Vff. wiederum zwei Formelschemata an, nach denen man sich das Lignin aufgebaut denken könnte u. die aus den früher gegebenen Formulierungen hervorgegangen sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1814—23. 10/7. Heidelberg, Univ.) MICHEL.

John Mc Arthur Harris jr., *Synthese von Isoamylcyclopentan.* *Isoamylcyclopentanol.* Aus Cyclopentanon u. $C_5H_{11}MgBr$. Angenehm riechendes Öl. Kp_{17} 101°. D_4^{26} 0,8848. $n_D^{26} = 1,4549$. Gibt mit p-Toluolsulfonsäure *Isoamylcyclopentan.*, Fl. von Petroleumgeruch, Kp_{760} 168—170°; D_4^{25} 0,8010; $n_D^{25} = 1,4467$, das durch H in Ggw. von Pt in *Isoamylcyclopentan* übergeführt wird. Fl. von Petroleumgeruch, Kp_{760} 168—170°, D_4^{25} 0,7837, $n_D^{25} = 1,4321$. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2591. Aug. Lyon, Univ.) OSTERTAG.

Irving E. Muskat und K. A. Huggins, *Untersuchungen über konjugierte Systeme. I. Die Chlorierung von Phenylbutadien.* Die Ergebnisse der Chlorierung von 1-Phenylbutadien-1,3 stützen die Auffassung von HIRICHSEN über konjugierte Systeme, wonach im Gegensatz zu der THIELESchen Partialvalenzentheorie die Addition nicht nur von der Natur der ungesätt. Verb. abhängt, sondern auch von der elektrochem. Natur der eintretenden Atome oder Gruppen. — Zunächst wurde zur Übung die Bromierung von Phenylbutadien zu 1-Phenylbutadien-1,3-dibromid-3,4 nach STRAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 2866) u. dessen Konst.-Beweis durch Zers. des Ozonisierungsprod. wiederholt u. die Ergebnisse von STRAUS in allem bestätigt. Durch Einleiten der theoret. Menge trockenen Chlors in reines Phenylbutadien wie auch in dessen Lsgg. in Chlf., Lg., CS_2 u. Eg. unter Variation der Temp. von -80° bis 150° wurde immer erhalten 1-Phenylbutadien-1,3-dichlorid-3,4, $C_{10}H_{10}Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, gelbliches Öl, Kp_3 125°, sehr instabil, gibt leicht HCl ab. Die Struktur wurde durch Ozonisation erwiesen, wobei 83% Benzaldehyd erhalten wurden. Einleiten von Cl_2 in die Lsg. in Chlf., bis nichts mehr absorbiert wurde, lieferte

ein Gemisch von stereoisomeren 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlorbutanen, $C_{10}H_9Cl_4$, Kp. 155 bis 166°, das mit 1 Mol. Zn-Staub in das obige 3,4-Dichlor-1-phenylbuten-1 u. mit etwas über 2 Moll. in 1-Phenylbutadien-1,3 übergeht. — Bei mehrstd. Behandlung von Phenylbutadiendichlorid mit wss. KOH bei 90° auf dem Wasserbad entsteht in beinahe theoret. Ausbeute 1-Phenyl-4-chlorbutadien-1,3, $C_{10}H_9Cl$, Kp. 115,5°, Platten vom F. 53°. Läßt sich auch durch Erhitzen des Phenylbutadiendichlorids unter Rückfluß gewinnen, aber nur in 60% Ausbeute, infolge Auftretens von Polymerisationsprodd. Zum Beweis der Konst. wurde es mit etwas über 2 Moll. Ag_2O u. W. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei unter Auftreten eines Silberspiegels an den Gefäßwänden γ -Phenylcrotonsäure, $C_8H_5 \cdot CH : CH_2 \cdot CO_2H$, F. 86°, erhalten wurde. — Einleiten von 1 Mol. trockenem Cl_2 in reines Phenylchlorbutadien führte unter starker Erwärmung zu 1-Phenyl-3,4-trichlorbuten-1, $C_{10}H_7Cl_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHCl \cdot CHCl_2$, Kp. 140°, dessen Konst. aus der Bldg. von 50% Benzaldehyd bei der Zers. des Ozonids erhellte. Bei Einleiten von Cl_2 in obiges Phenylbutadienetrichlorid bis zum Aufhören der Absorption entstand 1-Phenyl-1,2,3,4-pentachlorbutan, $C_{10}H_5Cl_5$, klares Öl, Kp. 162°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2496—2503. Aug. Chicago, Univ.)

BEHRLE.

P. Karpuchin, *Diphenylamin aus Chlorbenzol und Anilin*. Unter günstigen Bedingungen lassen sich nach der Gleichung: $C_6H_5Cl + H_2N \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5 + HCl$ bei Berechnung des wiedergewonnenen Anilins Ausbeuten von 94,9% an *Diphenylamin* erzielen. Beispielsweise werden 9 Tle. Anilin mit 18 Tln. Chlorbenzol u. 14 Tln. Natronkalk auf 280° 5 Stdn. im Autoklaven erhitzt u. 10,2% Diphenylamin neben 84,7% unverändertem Anilin erhalten. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 5. 1106—07. 1928.)

TAUBE.

M. Ujedinow, N. Drosow und N. Stepanow, *Die Synthese symmetrischer Diaryl-derivate des Thioharnstoffs, speziell des Thiocarbanilids*. Die Ausarbeitung des Verf. von MARKS u. CLARK (E. P. 244 070; C. 1926. II. 3007) zur Gewinnung von symm. Diarylderiv. des Thioharnstoffs ergab, daß ein Überschuß an CS_2 von 10—20% die Ausbeuten verbessert, ein Überschuß an Anilin dagegen verringert. Auf Amin berechnet lassen sich Ausbeuten von 94% erreichen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 6. 37—39.)

TAUBE.

Garfield Powell, *Der Mechanismus der Azidumlagerung*. Die Hoffnung, die Erklärung der *Azidumlagerung* zu Isocyanaten unter Annahme von einwertigem Stickstoff von STIEGLITZ (Amer. Chem. Journ. 18 [1896]. 751; Journ. Amer. chem. Soc. 25 [1903]. 289) mittels chem. Rkk. bestätigen zu können, erfüllte sich nicht, da die Zugabe von Triphenylmethyl zu der in 2 Stdn. in sd. Bzl. beendeten Umlagerung von Benzoylazid in Phenylisocyanat u. N_2 ohne jeglichen Einfluß blieb, also keinerlei Additionsrkk. stattfanden. — Bei der Darst. von Säureaziden aus Säurechloriden u. KNO_3 erwies sich das Arbeiten in W.-Aceton-Mischung als vorteilhaft. Damit erhielt man aus Benzoylhalogenid u. KNO_3 fast quantitativ Benzoylazid, ebenso auch 2,4-Dinitro-1-azidobenzol aus 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol. Entsprechend wurde dargestellt Dibenzyllessigsäureazid, unstable M. vom F. 51—53° (Zers.), die innerhalb eines Tages unter Gasentw. wie auch beim Erwärmen oder Schmelzen sich verflüchtigte zu Dibenzylmethylisocyanat (I), aus verd. A. F. 106—107° (unkorr.), wl. in A. 6 Stdn. mit W. gekocht (Rückfluß) liefert es symm. Bisdibenzylmethylharnstoff, aus Bzl. bzw. A. F. 160—161°. I liefert mit Anilin in Bzl. [Dibenzylmethyl]-phenylharnstoff, Nadeln aus Bzl. F. 153—154° (unkorr.). — Aus Atophanmethyl ester wurde mit $NH_2OH \cdot HCl$ u. $NaOCH_3$ in CH_3OH (7 Stdn. kochen) u. nachfolgendes Ansäuern erhalten 2-Phenyl-4-chinolyformhydroximsäure (Atophanhydroximsäure), F. 155—156° (Zers.), swl. in Bzl. u. Ä., wl. in CH_3OH . — Cu-Salz dunkelgrün. — Benzoylderiv., F. 150—151°, l. in CH_3OH , unl. in W. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2436—39. Aug. New York City.)

BEHRLE.

Robert E. Mc Clure und Alexander Lowy, *Elektrochemische Darstellung des Phenylhydrazins*. 1. Elektrochem. Red. von Benzoldiazoniumchlorid. Als Kathode eignet sich Hg am besten. Der App. wird ausführlich beschrieben (Abbild. im Original). Folgender Vers. gab das beste Resultat: Lsg. von 10 g Anilin in 30 cem konz. HCl u. 50 cem W. wie üblich diazotiert, auf 300 cem aufgefüllt, unter starkem Rühren bei 0—8° mit einem Strom von 4 Amp. (5,12 Amp./qdm) bei 8 V elektrolysiert. Als Anodenfl. diente 0,36-n. HCl, welche Konz. durch Zusatz von konz. HCl konstant gehalten wurde. Nach 10 Amp.-Stdn. unterbrochen. In einigen Proben wurde durch Oxydation mit FEHLINGScher Lsg. der entwickelte N bestimmt, Rest auf

Phenylhydrazinhydrochlorid verarbeitet. Ausbeute 4,9 g = 36,5% Stromaubeute. Bei sehr starkem Rühren, wodurch das Hg fein zerteilt wird, entsteht reichlich $C_6H_5 \cdot HgCl$. Benzoldiazoniumsulfat lieferte etwas geringere Stromaubeute. — 2. Elektrochem. Red. von K-Isodiazobenzolsulfonat. Folgender Versuch das beste Resultat: 20 g Anilin u. 15 g K_2CO_3 in 500 ccm W. mit SO_2 bis zur Lsg. behandelt, Überschuß von SO_2 durch Erhitzen u. Durchleiten von N entfernt, auf 0° gekühlt, 15 g $NaNO_2$ u. 14 g Eg. zugegeben, wobei sich $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3K$ in gelben Flocken abschied, nach 2 Stdn. 50 g Eg. u. 30 g Na-Acetat zugegeben, auf 600 ccm aufgefüllt, gerührt u. in 2 Hälften geteilt. Eine Hälfte als blinden Vers. (rein chem. Red.) stehen gelassen, andere Hälfte bei 90—95° mit einem Strom von 1,5 Amp. (1,9 Amp./qdm) bei 5 V elektrolysiert, dabei verdampftes W. ständig ersetzt. Als Anodend. diente 10%ig. Na-Acetatlg. Nach 4,75 Amp.-Stdn. unterbrochen, 100 ccm HCl zugegeben, auf 200 ccm eingengt, bei 0° stehen gelassen. Erhalten 8,1 g reines Phenylhydrazinhydrochlorid. Die nicht elektrolysierte Hälfte lieferte 2 g. Stromausbeute also 47,6% (Trans. Amer. electrochem. Soc. 56. 11 Seiten Sep.) Lb.

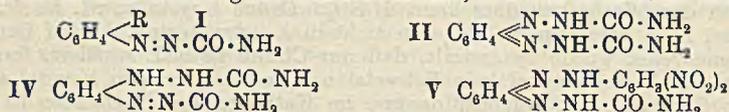
Helena Maveroff de Lissner, *Organische Chemie: Die Arsine*. Übersichtsbericht. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica 18. 55—62. Febr.) WILLST.

Gustav Jantsch und K. Meckenstock, *Über Chrom(III)-p-toluolsulfonate*. Vff. stellen *Chrom(III)-p-toluolsulfonate* dar, die je nach den Versuchsbedingungen eine verschiedene Anzahl H_2O -Moll. enthalten. Mit dem Wassergeh. wechselt auch die Farbe der Salze. Bei Entwässerung des 16- oder des 9-Hydrats über konz. H_2SO_4 entsteht ein grünes 4-Hydrat. Durch elektrolyt. Überführungsverss. wurde die Art u. Beständigkeit der in Lsg. befindlichen Ionen festgestellt.

Versuche. *Mischsalz*, $Cr(O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3 + 8-12 H_2O$. Aus $CrCl_3 + 6 H_2O$ u. Silber-p-toluolsulfonat. Graugrüne, ziemlich hygroskop. Blättchen, im durchfallenden Lichte grün, im auffallenden blauviolett gefärbt. Sl. Durch Eindunsten einer gesätt. Lsg. bei 76° unter Durchleiten von Luft entsteht ein dunkelblaugrünes 10-Hydrat. Wird die Mischsalzlg. auf 100° erhitzt, so bildet sich ein zäher, grüner Sirup, dessen Farbe in wss. Lsg. nach Blauviolett umschlägt, in wasserfreiem Aceton unverändert bleibt. — $Cr(O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3 + 16 H_2O$. Aus dem Mischsalz in wss. Aceton unter Eiskühlung. Blauviolette Blättchen, die an der Luft sich in graugrüne, wasserärmere Salze umwandeln. Ll. in W. — $Cr(O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3 + 4 H_2O$. Durch Entwässern des Mischsalzes über konz. H_2SO_4 . Grüne Krystalle, wl. in W. Färbt sich in wss. Lsgg. rasch violett, dagegen nicht in A. oder Aceton. — Auf Grund von Überführungsverss. wurde festgestellt, daß nur Chrom kathod. wandert, ferner daß bis 60° im Kathodenschenkel kein Schwefel nachgewiesen werden konnte, aber bei 65° neben Chrom auch p-Toluolsulfonsäure im Kathodenraum vorhanden ist. Demnach wandern von 60° an bereits Acidoaquokomplexe. Die bei 78° hergestellten grünen Acidoaquochromsalze wandeln sich bei gewöhnlicher Temp. rasch, die bei 100° dargestellten Salze langsamer in reine Aquosalze zurück. — Durch isothermen u. isobaren Hydratabbau wurde das Existenzbereich der einzelnen Hydrate ermittelt. Die Aufnahme der Dampfspannungskurve des violetten $Cr(O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3 + 16 H_2O$ zwischen -20° u. +20° ergab zwei Knickpunkte bei -0,5° bzw. +12°, die Umwandlungspunkte bestimmter Hydrate anzeigen. Aus dem bei 30° mit Mischsalz vorgenommenen Hydratabbau folgt die Beständigkeit eines 9-Hydrats von 1,26 mm Wasserdampfdruck an. Weitere Verss. wurden bei 10° mit blauviolettem Salz u. einem reinen 16-Hydrat gemacht. Durch isobaren Hydratabbau von $Cr(O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3 \cdot 9,51 H_2O$ bei 10 mm Hg-Druck wurde gefunden, daß das 9-Hydrat bei 10 mm bis 61° beständig ist. Die Ergebnisse wurden graph. dargestellt. (Monatsh. Chem. 52. 169—84. Juli. Bonn, Chem. Inst. d. Univ., Graz, Inst. f. chem. Techn. anorgan. Stoffe d. Techn. Hochsch.) MEINHARD-WOLFF.

W. Borsche, W. Müller und C. A. Bodenstein, *Über die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen*. VI. p-Chinondihydrzone aus p-Oxyazoverbindungen. (V. vgl. C. 1927. I. 890.) Die Bldg. von p-Chinondisemicarbazon (II) aus 4-Äthoxybenzolzazofornamid (I, R = OC_2H_5) u. Semicarbazidhydrochlorid war früher (I. Mitt., LIEBIGs Ann. 334 [1904]. 134) als einfacher Austausch des OC_2H_5 angesehen worden, weil es ausgeschlossen schien, daß die geringe Menge HCl I zunächst entäthylieren würde, so daß II in Wirklichkeit aus Chinonmonosemicarbazon entstanden wäre. Nun ist aber nach BORSCHÉ u. EXSZ (C. 1924. I. 416) die aktivierende Wrkg. einer Azogruppe so gering, daß sie obigen Austausch schwerlich ermöglichen dürfte. Infolgedessen war die Entäthylierungsrk. erneut in Betracht zu ziehen. Um sie nach-

zuweisen, wurden die Verbb. I mit R = OCH₃, OC₆H₅ u. Br mit Semicarbazidhydrochlorid, 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid (III) u. 4-Nitrophenylhydrazin umgesetzt. Erfahrungsgemäß wird Halogen leichter als OC₆H₅ u. dieses leichter als OCH₃ ersetzt (vgl. BORSCHÉ, C. 1923. III. 549); andererseits werden Aryläther durch HCl viel schwerer gespalten als Alkyläther. Lag also Substitution vor, so mußte II noch glatter aus I (R = OC₆H₅) u. am glattesten aus I (R = Br) entstehen; lag aber Entalkylierung vor, so mußte es am glattesten aus I (R = OCH₃) entstehen. Letzteres ist wirklich der Fall. Zudem trat bei den Verss. mit 4-Nitrophenylhydrazin, also ohne HCl, überhaupt kein Ersatz des OCH₃ ein. Es kondensiert sich also nur I (R = OH) in Ggw. von HCl mit prim. Hydrazinen zu *Chinondihydrazonen*, u. da Austausch von OH erst recht nicht in Frage kommt, so muß die Verb. als *Chinonmonosemicarbazon* reagieren. Das Disemicarbazon dürfte also die symm. Formel II u. nicht die unsymm. Formel IV besitzen, womit übereinstimmt, daß man 2 verschiedene Hydrazine in beliebiger Reihenfolge reagieren lassen kann (z. B. V). — Daraufhin wurde versucht, auch bei rein arom. Oxyazoverbb. durch Überführung in Chinondihydrazone Chinon-tautomerie nachzuweisen. Ein sehr geeignetes Reagens hierfür ist III. 4-Oxyazobenzol selbst reagiert damit nicht. Führt man aber in den OH-freien Kern in o oder p zur Azogruppe saure Reste, wie NO₂ oder CO₂H, ein, so liefern die so erhaltenen Verbb. mit III Chinondihydrazone. Das besonders reaktionsfähige 2,4-Dinitrobenzolazophenol, (NO₂)₂C₆H₃:N:N·C₆H₄:OH (p) (VI), kondensiert sich außer mit III auch mit Semicarbazid, 4-Phenylsemicarbazid u. 2-Nitrophenylhydrazin, nicht aber mit Benzoylhydrazin, Phenylhydrazin u. NH₃OH. In letzteren Fällen bildet sich immer etwas *Chinondi*-[2,4-dinitrophenylhydrazon] (VII), entstanden durch teilweise saure Hydrolyse von VI zu Chinon u. III u. Kondensation von III mit noch unverändertem VI. Tatsächlich bildet sich VII auch aus reinem VI unter der Wrkg. von HCl. Trotzdem kann VI nicht als Chinondydrazon formuliert werden, denn es liefert mit CH₂N₂ ein *Methyl-deriv.* (2,4-Dinitrophenylhydrazin dagegen nicht!) u. dieses mit III unter Entmethylierung VII. Das CH₃ steht folglich am O. — Auch das *Benzoylderiv.* von VI muß ein O-Deriv. sein, denn es liefert mit III wieder VII. Auffallend ist, daß die Benzoylspaltung schwerer erfolgt als die Entmethylierung. — Worauf die leichte Entmethylierung der 4-Methoxyazoverbb. u. der Einfluß von NO₂ u. CO₂H im OH-freien Kern auf die Tautomerisierung zurückzuführen sind, läßt sich noch nicht entscheiden.



Versuche. 1-[p-Methoxyphenyl]-semicarbazid. Aus p-Methoxyphenylhydrazinhydrochlorid u. K-Cyanat in W. Blättchen aus W., F. 184°. — 4-Methoxybenzolazofornamid, C₈H₅O₂N₃ (nach I). Voriges in k. Eg. langsam mit wss. CrO₃-Lsg. versetzen, mit Eiswasser fällen. Orangerote Blätter aus CH₃OH, F. 157° (Zers.). — *Chinon-disemicarbazon*, C₈H₁₀O₂N₆ (II). Aus vorigem mit Semicarbazidhydrochlorid in sd., schwach verd. CH₃OH. Nach Extraktion mit sd. CH₃OH F. 251° (Zers.). — 2,4-Dinitrophenylhydrazin. 2,4-Dinitrochlorbenzol mit 1 Mol. NaOCH₃-Lsg. 1/4 Stde. u. nach Zusatz von N₂H₄-Hydrat noch 1/4 Stde. kochen. — *Chinonsemicarbazon*-[2,4-dinitrophenylhydrazon], C₁₃H₁₁O₅N₇ (V). Aus obigem I mit vorigem u. etwas konz. HCl in sd. CH₃OH. Nach Auskochen mit CH₃OH dunkelbraunes Krystallmehl, F. 242° (Zers.). — *Chinonsemicarbazon*-[4-cyan-2-nitrophenylhydrazon], C₁₄H₁₁O₃N₇. Ebenso mit 4-Cyan-2-nitrophenylhydrazin. Schwarzbraunes Krystallpulver, Zers. bei ca. 240°. — Bei dem gleichen Vers. mit 4-Nitrophenylhydrazin ohne HCl entsteht 1-[p-Methoxyphenyl]-semicarbazid, C₈H₁₁O₂N₃, Krystalle aus CH₃OH, infolge Red. durch das Hydrazin, welches in Nitrobl. übergeht. — 1-[p-Phenoxyphenyl]-semicarbazid. Aus p-Phenoxyphenylhydrazinhydrochlorid u. K-Cyanat. Nadeln aus W. oder verd. CH₃OH, F. 159°. — 4-Phenoxybenzolazofornamid, C₁₃H₁₁O₂N₃ (nach I). Aus vorigem in k. Eg. mit wss. KMnO₄-Lsg. Orangerote Nadeln aus CH₃OH, F. 165°. — 4-Brombenzolazofornamid (nach I) reagiert nicht mit III u. wird durch 4-Nitrophenylhydrazin zu 1-[p-Bromphenyl]-semicarbazid, F. 226°, reduziert. — Darst. der meisten folgenden Dihydrazone durch 2-std. Kochen der Oxyazoverbb. mit 1⁰/₁₀ig. Lsg. von Dinitrophenylhydrazin in 0,1-n. methylalkoh. HCl (III). — *Chinon*-[2,4,6-trinitrophenylhydrazon]-[2,4-dinitrophenylhydrazon], C₁₈H₁₁O₁₆N₉. Aus 2,4,6-Trinitrobenzolazophenol (BORSCHÉ, C. 1921. III. 320). Dunkelbraunrotes Pulver nach Auskochen mit CH₃OH,

F. 204—206°, unl. außer in Nitroblz. — *Chinondi*-[2,4-dinitrophenylhydrazon], $C_{18}H_{12}O_8N_8$ (VII). 1. Aus Chinon, VI oder den beiden folgenden Verbb. mit III; bei dem Benzoylderiv. muß reichlich konz. HCl zugesetzt werden. 2. Aus VI mit 2-n. HCl in sd. CH_3OH . Mkr. dunkelrote Prismen aus Nitroblz., F. 267—268° (Zers.), unl. in verd. NaOH. — 2,4-Dinitrobenzolazoanisol, $C_{13}H_{10}O_5N_2$. Aus VI mit CH_2N_2 in Ä. Rotbraune Nadeln aus Essigester, F. 177—178°. — *O-Benzoyl-2,4-dinitrobenzolazophenol*, $C_{19}H_{12}O_6N_4$. Darst. in Pyridin. Rotbraune Nadeln aus Aceton- CH_3OH , F. 164°. — Aus VI u. Semicarbazidhydrochlorid in sd. verd. CH_3OH entsteht V (vgl. oben). — *Chinon*-[4-phenylsemicarbazon]-[2,4-dinitrophenylhydrazon], $C_{19}H_{15}O_5N_7$. 1. Aus VI mit 4-Phenylsemicarbazidhydrochlorid wie vorst. 2. Aus 4-Oxybenzolazofornanilid u. III. Aus Nitroblz. dunkelrot, Zers. bei 248—250°. — *Chinon*-[2-nitrophenylhydrazon]-[2,4-dinitrophenylhydrazon], $C_{18}H_{13}O_6N_7$. 1. Aus VI u. 2-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid. 2. Aus 2-Nitrobenzolazophenol u. III. Dunkelbraune Nadelchen aus Nitroblz., F. 238—239° (Zers.). — *Toluchinondi*-[2,4-dinitrophenylhydrazon], $C_{19}H_{14}O_8N_8$. Aus 2,4-Dinitrobenzolazo-o-kresol. Grauschwarze Nadelchen aus Nitroblz., F. 269°. — *Toluchinon-2*-[2-nitrophenylhydrazon]-5-[2,4-dinitrophenylhydrazon], $C_{19}H_{15}O_9N_7$. Aus 2-Nitrobenzolazo-o-kresol. Dunkelbraune Nadelchen aus Nitroblz., F. 246—247° (Zers.). — *Thymochinon-6*-[2-nitrophenylhydrazon]-3-[2,4-dinitrophenylhydrazon], $C_{22}H_{21}O_6N_7$. Aus 2-Nitrobenzolazothymol. Schwarze Prismen aus Nitroblz., F. 258—260°. — *Chinon*-[3-nitrophenylhydrazon]-[2,4-dinitrophenylhydrazon], $C_{18}H_{13}O_6N_7$. Aus 3-Nitrobenzolazophenol (F. 146—147°). Braune Nadeln aus Eg., F. 223—225°. — *Chinon*-[4-nitrophenylhydrazon]-[2,4-dinitrophenylhydrazon], $C_{18}H_{13}O_6N_8$. Aus 4-Nitrobenzolazophenol (F. 215°). Schwarze Nadelchen aus Nitroblz., F. 215° (Zers.). — 4-Oxyazobenzol-2'-carbonsäure, $C_{13}H_{10}O_3N_2$. Aus diazotierter Anthranilsäure u. alkal. Phenollsg., in Essigsäure gießen. Braune Prismen aus CH_3OH oder Essigester, F. 206—207°. — 4-Methoxyazobenzol-2'-carbonsäure, $C_{14}H_{12}O_5N_2$. Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. 2-n. NaOH. Gelbe Nadeln aus CH_3OH + W., F. 170 bis 172°. Daraus mit CH_2N_2 der *Methylester*, $C_{16}H_{14}O_5N_2$, rote Prismen aus PAe.-Bzl., F. 105—106°. — *Chinon*-[2-carboxyphenylhydrazon]-[2,4-dinitrophenylhydrazon], $C_{19}H_{14}O_9N_8$. Aus beiden vorst. Säuren. Tiefviolette Nadelchen aus Nitroblz., F. 226 bis 228°. (LIEBIGS Ann. 472. 201—16. 26/7. Frankfurt a. M., Univ.) LINDENBAUM.

O. Magidson und W. Maximow, *Die Oxydation des Toluols zu Benzoesäure*. Die Oxydation des Toluols mit Bichromat-Schwefelsäure zu Benzoesäure verläuft mit optimalen Ausbeuten bei einer H_2SO_4 -Konz. von 70%, ein Überschuß an H_2SO_4 gegenüber der Grundgleichung:

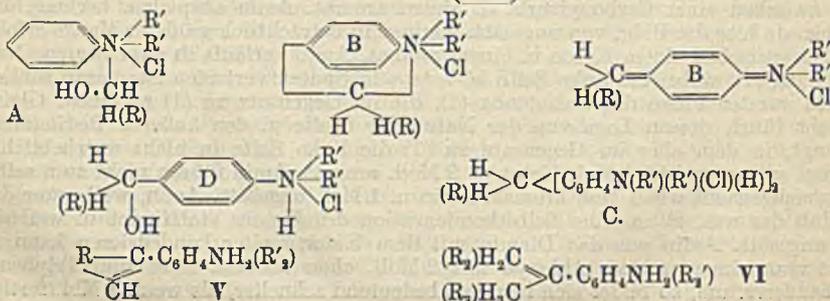
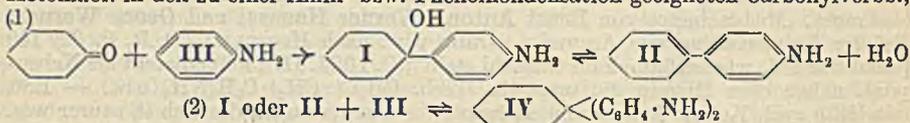
$$C_6H_5 \cdot CH_3 + K_2Cr_2O_7 + 4 H_2SO_4 = C_6H_5 \cdot COOH + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 5 H_2O$$

verbessert die Ausbeuten. Die Temp. wird vorteilhaft bei 30—40° gehalten, NaCl, Fe, Mn, Ni u. Cr üben keinen Einfluß auf die Rk. aus. Das Verf. hat in Rußland, wo eine techn. Chlorierung des Toluols in der Seitenkette nicht ausgeführt wird, Bedeutung. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 5. 1102—06. 1928.)

TAUBE.

Julius v. Braun, *Über den thermischen und hydrolytischen Zerfall basischer und phenolischer Diphenylmethanderivate und die Synthese optisch aktiver aromatischer Verbindungen*. Mitbearbeitet von Ernst Anton, Werner Haensel und Georg Werner. Bei der Kondensation von Aceton u. Anilin usw. nach HOMOLKA (D. R. P. 399 149 [nicht 399 141, wie irrthümlich im Original steht]; C. 1924. II. 1403) entsteht als Nebenprod. neben dem Diamin die ungesätt. Verb. $CH_3C:(CH_2) \cdot C_6H_4NH_2$ usw. — Erst mit Hilfe cycl. Ketone konnte eine Klärung der Umsetzungen, die sich in saurer wss. Lsg. zwischen einer Carbonylverb. u. einem aromat. Amin abspielen, herbeigeführt werden, da hier die Bldg. von ungesätt. Aminen in beträchtlich größerer Menge erfolgt. Die Rk. zwischen einem Keton u. einem aromat. Amin verläuft in zwei Stufen: Nach Gleichung (1), wobei die linke Seite höchstens in Spuren vertreten ist; daran schließt sich in zweiter Phase die Umsetzung (2), die im Gegensatz zu (1) zu einem Gleichgewicht führt, dessen Lage von der Natur der Stoffe u. den äußeren Bedingungen abhängt, in dem aber im Gegensatz zu (1) die linke Seite in nicht unerheblichem Betrage vertreten ist. 1 Mol. Keton u. 2 Moll. aromat. Amin führen nicht zum selben Endgleichgewicht wie 1 Mol. aromat. Amin u. 1 Mol. ungesätt. Amin, weil unter dem Einfluß der wss. Säure eine Selbstkondensation des Ketons stattfindet u. weil sich das ungesätt. Amin wie das Diamin mit dem Keton weiter kondensieren kann. — Setzt man einen aromat. Aldehyd mit 2 Moll. einer aromat. Base zum Triphenylmethanderiv. um, so bildet sich letzteres bedeutend schneller, als wenn 1 Mol. fertiges

Hydrol u. 1 Mol. arom. Amin unter völlig gleichen Bedingungen aufeinander einwirken; die aus 1 Mol. Aldehyd u. 1 Mol. Base in wss. Lsg. zunächst entstehenden Umsetzungsprodd. stellen also etwas Aktiveres dar, als die durch weitere Verarbeitung isolierten Hydrolbasen. — Vff. nehmen an, daß die Kondensation eines arom.amins mit einem Carbonylkörper in saurer Lsg. über den N erfolgt u. über die primären Additionsprodd. A zu den akt. Zwischenformen B führt, die sich leicht mit einem weiteren Aminmol. zu C kondensieren können, beim Isolieren aber in die reaktions-trägeren Oxyverbb. D übergehen; diese zeigen nur dann die Reaktionsfähigkeit der Formen B, wenn sie sich in saurer Lsg. leicht in B zurückverwandeln. — Auch aliph. Aldehyde verhalten sich arom. Aminen gegenüber nicht anders als Ketone. — Ungesätt. Basen vom Typus des Isopropenylanilins können am besten durch Trockendest. der Diamine in Ggw. einer nur kleinen Menge Säure erhalten werden. — Die Gewinnung ungesätt. bicycl. u. monocycl. Aniline vom Typus V u. VI ermöglichte die Wiederholung der an den Prodd. der Kondensation mit cycl. Ketonen ausgeführten Verss. mit den aus offenen Carbonylverbb. erhaltenen Verbb., wobei die für das p-Cyclohexenylanilin gefundenen Tatsachen wiedergefunden wurden; zweitens ermöglichte sie, Diamine des Diphenylmethans von unsymm. Bau zu gewinnen, bei denen die Ablösbarkeit der beiden arom. Basenreste u. damit die relative Bindungsfestigkeit der verschieden substituierten arom. Kerne am C geprüft wurde; drittens konnte die lango Reihe ungesätt. N-haltiger Verbb., die bas. Derivv. des Styrols u. in der Vinylgruppe alkylierter Styrole auf ihr Polymerisationsvermögen hin geprüft werden. — Verss. zur Kondensation von offenen u. cycl. Carbonylverbb. mit Phenolen zeigten Analogie mit dem Reaktionsverlauf mit den Aminen; nur ist bei Phenolen offenbar das Gleichgewicht in der zu (2) analogen Reaktionsstufe unter den Bildungsbedingungen (viel niedrigere Temp.) sehr weit nach rechts verschoben. Bei der trockenen Dest. erleiden die Diphenole einen ähnlichen Zerfall, aber in viel größerem Umfang, wie die Diamine unter primärer Bldg. des ungesätt. Phenols (analog II). Diese sind aber leicht veränderlich u. disproportionieren sich so, daß zur Hälfte gesätt. Phenole, zur Hälfte H-ärmere, nicht destillierbare harzige Stoffe entstehen; dieselbe Umformung tritt bei Behandlung mit Säuren auf. Damit sind die Beobachtungen von DIANIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25 [1892]. 334) restlos geklärt. — In beiden Fällen (Amine u. Phenole) wird durch Hydrolyse Anilin bzw. Phenol aus dem Mol. herausgel.; nur findet bei den Oxyverbb. dieses Herauslösen bei 100° leichter statt u. die nach Phenol- u. W.-Austritt gebildeten Stoffe sind nicht beständig, sondern verändern sich leicht weiter. Wahrscheinlich besteht dabei die primäre Rk. in einer Di- oder Polymerisation zu einem Cyclobutan oder dessen Ringhomologen, das weiter eine Ringspaltung erleidet. — Der Zerfall der Diphenole ist an die Ggw. der freien OH-Gruppe gebunden u. hat zur Voraussetzung die Ggw. zweier hydroxylierter arom. Kerne. Die partielle oder vollständige Hydrierung der Diphenole läßt sich glatt mit Ni bei über 200° durchführen u. liefert in mannigfaltiger Weise weiter umformbare Derivv. des Cyclohexanons. — Die Kondensationen, die therm. u. Säurespaltungen u. die Red. der Doppelbindungen in den ungesätt. Verbb. kann so geleitet werden, daß die Asymmetrie des angewandten Ketonmol. in den zu einer Amin- bzw. Phenolkondensation geeigneten Carbonylverbb.,

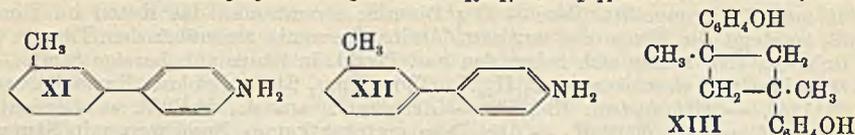


insbesondere unter den cycl. Ketonen, unter denen es eine ganze Anzahl leicht zugänglicher opt.-akt. Stoffe gibt, im wesentlichen erhalten bleibt, wodurch man zu anderen Klassen opt.-akt. arom. Verb. gelangen kann.

Versuche (zum Teil mit Engel, Kühn, Schlapp, Hörnig u. Wagner). I. *Carbonylverb. u. arom. Amine*. 1 Mol. *Cyclohexanon* gibt mit 2 Moll. Anilin, 2 Moll. konz. HCl u. A. auf dem W.-Bade (4 Tage) bei der Fraktionierung II u. IV (aus 50 g Keton 1,5 g ungesätt. Base u. 70 g Diamin); bei 12-tägigem Erwärmen erhält man 2,3 g ungesätt. Base + 99 g Diamin; nimmt man das Keton im Überschuß, so steigt die Menge des ungesätt. Amins ein wenig gegenüber dem Diamin u. im Rohr bei 150° bilden sich neben den bas. Prodd. in Säure unl. harzige Stoffe. — *1,1-Diaminodiphenylcyclohexan*, $C_{18}H_{22}N_2$ (IV); Kp._{0,1} 248°; farblose Krystalle, aus A., F. 114°. — *Chlorhydrat*, F. 235°. — *Acetylverb.*, aus A., F. 266°. — *Diphenylthioharnstoff*, aus A., F. 163°. — Die Base verträgt kurzes Erwärmen mit Säuren, wird bei längerer Einw. in II u. Anilin gespalten. — *Cyclohexanonsemicarbazon*, 0,6 g l. in 100 g W. bei 20°. — *Cyclohexenylanilin*, $C_{12}H_{15}N$ (II), Bldg. aus Cyclohexanon + Anilin, Dest. im Vakuum bis ca. 200°, Zusatz von wenig HCl zum Rückstand u. Dest. bis 200° u. Zers. des vereinigten Prod. in Anilin u. Kondensationsprod.; schwach gelbes Öl, Kp.₁₄ 175°; fast geruchlos. — *Chlorhydrat*, Schuppen, aus k. W., F. 228°. — *Pikrat*, Zers. 170°. — *Acetylverb.*, F. 152°. — *Benzoylverb.*, F. 177°. — *Phenylthioharnstoff*, F. 144°. — *Benzalverb.*, F. 82°. — Gibt mit 20 Atomen Na *p-Cyclohexylanilin*, F. 45°. — Das Cyclohexenylanilin ist wärmebeständig, desgleichen gegen Hydrolyse. Gibt mit Anilin in w. HCl-saurer Lsg. 1,1-Diaminodiphenylcyclohexan, schneller in Abwesenheit von W. durch Erwärmen der trockenen Komponenten, von denen eine als Chlorhydrat vorliegen muß. — *Diamin*, $C_{20}H_{26}N_2$, aus Methylamin u. Cyclohexanon; Kp._{0,3} 250—252°; aus A., F. 124°. — *Chlorhydrat*, F. 220°. — *Pikrat*, F. 105°. — *Diacetylverb.*, F. 185°. — *Diphenylthioharnstoff*, F. 165°. — Spaltet sich, mit wenig h. Säure erhitzt, in Methylamin u. *N-Methylcyclohexenylanilin*, $C_{13}H_{17}N$; Kp.₁₄ 184°. — *Chlorhydrat*, F. 212°. — *Pikrat*, F. 114°. — *Acetylderiv.*, F. 85°. — *N-Nitrosoverb.*, F. 89°. — *Diamin* $C_{22}H_{30}N_2$, aus Dimethylanilin u. Cyclohexanon; Kp.₁₂ 282—283°; F. 164°. — *Chlorhydrat*, F. 180°. — *Pikrat*, F. 148°. — *Dijodmethylat*, F. 178°. — Gibt mit wss. HCl usw. Dimethylanilin u. *Cyclohexenyldimethylanilin*, $C_{14}H_{19}N$; Kp.₁₄ 190°; F. 56°. — *Chlorhydrat*, F. 195°. — *Pikrat*, F. 162°. — *Jodmethylat*, F. 190°. — *1,1-Aminodimethylaminodiphenylcyclohexan*, $C_{20}H_{26}N_2$; Kp._{0,3} 250—255°; aus A., F. 101°. — *Chlorhydrat*, F. 195°. — *Acetylverb.*, F. 115°. — Gibt beim Überdest. mit wenig verd. H_2SO_4 Dimethylanilin, Cyclohexenylanilin; der Dimethylaminophenylrest ist demnach lockerer als der Aminophenylrest an den Cyclohexanring gebunden. — *1,1-Dimethylaminophenyldiäthylaminophenylcyclohexan*, $C_{24}H_{34}N_2$, Bldg. mittels Diäthylanilin; Kp._{0,1} 260—265°; aus A., F. 108°. — *Chlorhydrat*, F. 141—142°. *Verb.* $C_{24}H_{28}N_2$, Bldg. mit α -Naphthylamin; Kp._{0,1} 270—280°; aus A., F. 152°. — Cyclohexenyldimethylanilin gibt mit rauchender HBr *Verb.* $C_{14}H_{20}NBr$, die das Br wahrscheinlich in tertiärer Bindung enthält; weiß, F. 95°. — *Pikrat*, orangefarbene Krystalle, F. 152°. — Die Brombase gibt mit w. W. + Aceton + $MgCO_3$ anscheinend das bas. Carbinol, F. 45—48°; sehr unbeständig; gibt beim Umkrystallisieren aus A. oder mit w. wss. Säuren die ungesätt. Base. — 50 g Tetrahydrochinolin (2 Moll.) gibt mit 1 Mol. Cyclohexanon 5 g ungesätt. Base u. 30 g Diamin, die sich durch Dest. trennen lassen: *6-Cyclohexenyltetrahydrochinolin*, $C_{15}H_{19}N$; Kp._{0,1} 163—165°. — *Chlorhydrat*, F. 120°. — *Pikrat*, F. 90°. — *1,1-Ditetrahydrochinolyllhexan*, $C_{24}H_{30}N_2$, Kp._{0,1} 265 bis 267°; aus A., F. 114°. — *Dinitrosoverb.*, F. 85°. — *Dibenzoylderiv.*, F. 154°. — *Diphenylthioharnstoff*, F. 92°. — m-Toluidin gibt mit Cyclohexanon bei 160° (10 Stdn.) wenig *3-Methyl-4,6-dicyclohexenylanilin*, $C_{19}H_{25}N$; Kp.₁₂ 230—235°. — *Pikrat*, F. 176 bis 177°. — p-Toluidin gibt ebenso *4-Methyl-2,6-dicyclohexenylanilin*, $C_{19}H_{25}N$; Kp.₁₃ 225 bis 235°; farblose Krystalle, aus PAe., F. 60°. — *Pikrat*, F. 192°. — *Benzoylverb.*, F. 69°. — p-Cyclohexyl- u. p-Chloranilin geben *Verb.* $C_{24}H_{25}N$, Kp.₁ 200—205°, u. *Verb.* $C_{18}H_{22}N_2Cl$, Kp.₁ ca. 180°. Beides nicht kryst. Fil.

3-Methylcyclohexanon setzt sich mit arom. Basen in einer die ungesätt. Monoamine mehr als das Cyclohexanon bevorzugenden Richtung um; auch bei der Umsetzung eines methylcyclohexenylhaltigen arom. Amins mit einem arom. liegt das Gleichgewicht etwas mehr als bei cyclohexenylhaltigen Aminen auf der Seite der Ausgangsstoffe, desgleichen bei der Hydrolyse eines Diamins. — *Methylcyclohexenylanilin*, $C_{13}H_{17}N$ (XI oder XII), Kp.₁₄ 187—190°. — *Acetylverb.*, F. 127°. — *Benzoylverb.*, F. 178°. — *Phenylthioharnstoff*, F. 143°. — *1,1-Diaminodiphenyl-3-methyl-*

cyclohexan, $C_6H_{11}N_2$, Kp.₁₄ 285—290°. — Chlorhydrat, F. 214°. — Diphenylthioharnstoff, F. 127°. — Methylcyclohexenyldimethylanilin, $C_{15}H_{21}N$, Kp.₁₄ 194—196°; farblose Krystalle, F. 38°. — Pikrat, F. 162°. — Jodmethylat, F. 159°. — 1,1-Tetramethyldiaminodiphenyl-3-methylcyclohexan, $C_{23}H_{32}N_2$, Kp.₁₃ 295°; F. 109°. — Pikrat, orangefarbig, F. 164°. — Dijodmethylat, F. 186°. — *o*-Methylcyclohexanon setzt sich mit aromat. Basen bedeutend langsamer um u. gibt nur die ungesätt. Basen. — Mit Anilin: 2-Methylcyclohexenylanilin, $C_{13}H_{17}N$; Kp.₁₄ 160°. — Pt-Salz, F. 211



bis 212°. — Verss. mit Cyclopentanon (von Alfred Gerstäcker †) ergaben, daß die Bldg. des ungesätt. Amins bevorzugt ist. — Mit Dimethylanilin: Cyclopentenyldimethylanilin, $C_{13}H_{17}N$, Kp.₁₂ 160°; farblose Krystalle, F. 10°. — Chlorhydrat, F. 170°. — Pikrat, F. 129°. — Jodmethylat, Zers. 180°. — Gibt mit Na u. A. *p*-Cyclopentenyldimethylanilin, $C_{13}H_{19}N$, Kp.₁₂ 156°. — Chlorhydrat, F. 175°. — Pikrat, F. 134°. — Jodmethylat, F. 179°. — 1,1-Tetramethyldiaminodiphenylcyclopentan, $C_{21}H_{29}N_2$, F. 128°. — Chlorhydrat, F. 213°. — Pikrat, F. 181°. — Dijodmethylat, Zers. 195°. — Aceton gibt mit Anilin in salzsaurer Lsg. bei 150° neben 2,2-Diaminodiphenylpropan, Kp.₁₂ 240—245°, Spuren von *p*-Isopropenylanilin, $C_9H_{11}N = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, das besser aus dem Diamin + wenig verd. HCl oder H_2SO_4 bei der Dest. entsteht; farbloses Öl. — Chlorhydrat, F. 230—235°. — Pikrat, F. 180°. — Acetylverb., $C_{11}H_{13}\text{ON}$, aus verd. A., F. 110—111°. — Phenylthioharnstoff, aus A., F. 137°. — Die frisch dargestellte Base ist ziemlich beweglich; D.₂₀ 1,0320. Wird beim Stehen erst zäh, dick, nach 4 Stdn. bei Zimmertemp. glashart, u. scheidet nach Erwärmen a. d. W. Krystalle ab von dimerer oder bis-Isopropenylanilin, $C_{18}H_{22}N_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ oder $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; aus A., F. 173°. — Chlorhydrat, F. 228°. — Pikrat, F. 172°. — Diacetylderiv., F. 205°. — Phenylsulfoharnstoff, F. 117°. — Die Deriv. sind beständig u. unpolymerisierbar. — Das Acetylderiv. nimmt in Ggw. von Pd 2 H auf: Acetylverb., $C_{22}H_{28}O_2N_2$, Nadeln, aus A. + Bzl., F. 123°. — Gibt mit Alkali die gesätt. Base $C_{18}H_{24}N_2$, Kp._{0,1} 205—210°; F. 50—52°. — Diphenylthioharnstoff, F. 178°. — Pikrat, F. 213°. — Chlorhydrat, aus Ä., schm. nicht bis 275°. — Die Base enthält noch zwei primäre, aromat. gebundene NH_2 -Gruppen u. gibt bei der Diazotierung Verb. $C_{18}H_{22}O_2$, F. 106—107°. — Benzoylverb., $C_{32}H_{30}O_4$, aus A., F. 117°. — Dimethyläther, Kp._{1,5} 192°. — Aceton u. Methylanilin geben 2,2-Dimethyldiaminodiphenylpropan, $C_{17}H_{22}N_2$, Kp._{1,5} 190°, F. 138°. — Chlorhydrat, F. 218°. — Acetylderiv., F. 139°. — Diphenylthioharnstoff, F. 170°. — *N*-Methyl-*p*-isopropenylanilin, $C_{10}H_{13}N$, Kp.₁₄ 123—125°. — Pikrat, F. 147°. — Ändert sich wenig bei Zimmertemp., langsam bei 100°. Die ursprüngliche D. 0,9675 der Base ging nach 20-std. Erhitzen a. d. W. in 1,0067 über. — Aceton u. Dimethylanilin geben 2,2-Tetramethyldiaminodiphenylpropan, Kp.₁₃ 248—252°; F. 82°. — *N*-Dimethylisopropenylanilin, $C_{11}H_{15}N$, Kp.₁₅ 120—122°; F. 74°. — Chlorhydrat, F. 122°. — Pikrat, F. 96°. — Ist scheinbar unbegrenzt haltbar. — Aceton kondensiert sich mit *m*-Toluidin so, daß eine Angliederung von zwei aromat. Kernen an dasselbe C-Atom des Ketons überhaupt nicht erfolgt; es entstehen lediglich zwei ungesätt. Basen: 3-Methyl-4-isopropenylanilin, $C_9H_{13}N$, Kp.₁₃ 150—155°. — Chlorhydrat, F. 217°. — Pikrat, F. 224°. — Nimmt 2 H auf nach Bldg. von 3-Methyl-4-isopropenylanilin, $C_{10}H_{15}N$; Kp.₁₃ 141—145°. — Chlorhydrat, F. 211°. — 3-Methyl-4,6-diisopropenylanilin, $C_{13}H_{17}N$, Kp.₁₃ 225—230°. — Chlorhydrat, F. 218°. — Pikrat, F. 204°. — Die Nachbarschaft von CH_3 bzw. NH_2 zu Isopropenyl wirkt bei beiden Basen einer Polymerisation entgegen. — 3-Methyl-4-isopropenylanilin gibt mit salzsaurer Anilin auf dem W.-Bade eine Verb. $C_{16}H_{20}N_2$, Kp._{0,5} 200—205°. — Methyläthylketon gibt mit Anilin 2,2-Diaminodiphenyl-*n*-butan, Kp.₃ 210°. — *p*-Isobutenylanilin, $C_{10}H_{13}N$, Kp.₁₄ 140—145°. — Chlorhydrat, F. 238°. — Pikrat, F. 196°. — Phenylthioharnstoff, F. 131°. — Acetylverb., $C_{12}H_{15}\text{ON}$, F. 121°. — Die frisch dest. Base hat D.₁₉ 0,9899; ändert sich beim Stehen nur wenig: D.₁₉ 1,0015 (nach 4 Tagen). — Gibt mit salzsaurer Anilin nur träge das Diamin. — Methyläthylketon gibt mit Methylanilin 2,2-Dimethylaminodiphenyl-*n*-butan, $C_{18}H_{24}N_2$, Kp.₄ 240°, aus CH_3OH , F. 98°. — Diphenylthioharnstoff, F. 142°. — Diacetylverb., F. 121°. — *p*-Isobutenylmethylanilin,

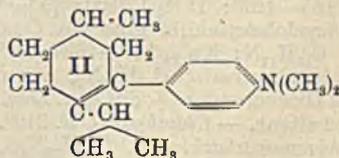
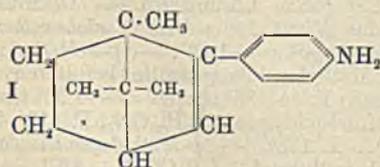
$C_{11}H_{15}N$, Kp.₁₄ 145—150°. — Methyläthylketon gibt mit Dimethylanilin 2,2-Tetramethyl-diaminodiphenylmethan, $C_{20}H_{28}N_2$, Kp._{0,8} 210—212°. — Chlorhydrat, F. 125°. — Pikrat, F. 80—90°. — Jodmethylat, F. 202°. — *p*-Isobutenyldimethylanilin, $C_{12}H_{15}N$, Kp.₁₄ 138—142°; D.₄²⁰ 0,9561. — Pikrat, F. 125°. — Dijodmethylat, F. 175°. — Die Polymerisation der Base ist kaum merklich. — Methyl-*n*-butylketon gibt mit Dimethylanilin Diamin u. *p*-Isohexenyldimethylanilin, $C_{14}H_{21}N$, Kp.₁₂ 160—162°. — Jodmethylat, F. 175°. — 2,2-Tetramethyl-diaminodiphenyl-*n*-hexan, $C_{22}H_{32}N_2$, Kp.₄ 230—234°. — Dijodmethylat, F. 196°. — Methylphenylketon gibt mit Dimethylanilin unter Druck mit HCl bei 160—170° Tetramethyl-diaminotriphenyläthan, $C_{24}H_{28}N_2$, Kp.₁₀ 250—255°; farblose Krystalle, aus A., F. 134°. — Dijodmethylat, F. 188°. — *p*- α -Phenylvinyl-dimethylanilin, $C_{16}H_{27}N = CH_2 : C(C_6H_5)C_6H_4N(CH_3)_2$; Kp.₁₃ 208—211°. — Chlorhydrat, F. 144°. — Jodmethylat, F. 170°. — Die Polymerisationstendenz der ungesätt. Base, D.₂₀ 1,0409, ist sehr gering. — *n*-Butyraldehyd gibt mit Anilin neben 2-Propyl-3-äthylcannabin, Kp.₁₂ 160°, u. einer glasigen M., Kp._{0,1} 290—300°, kein 1,1-Diaminodiphenylbutan, da die Geschwindigkeit der Chinolinkondensation bei weitem überwiegt. — Butyraldehyd gibt mit Dimethylanilin u. 20%₀ig. wss. HCl auf dem W.-Bade 1,1-Tetramethyl-diaminodiphenylbutan, $C_{20}H_{28}N_2$; Kp._{0,3} 225—227°. Gibt bei der Dest. im Vakuum mit wenig H_2SO_4 neben einem Umwandlungsprod. des Diamins *p*-*n*-Bulenyldimethylanilin, $C_{12}H_{17}N$; Kp.₁₂ 140—142°; D.₁₆¹⁵ 0,9395. — Pikrat, rotgelbe Krystalle, F. 99—100°. — Zeigt kaum Neigung zur Polymerisation. — Gibt mit salzsaurem Anilin beim Erwärmen 1,1-Aminophenyldimethylaminophenylbutan, $C_{18}H_{21}N_2 = C_3H_7 \cdot CH[C_6H_4NH_2] \cdot [C_6H_4N(CH_3)_2]$, Kp._{0,2} 205—210°. — Aromat. Aldehyde setzen sich in 20%₀ig. HCl-saurer Lsg. bei Wasserbadtemp. mit Aminen in großem Ausmaß in einer *N*-Atmosphäre um. — Benzaldehyd gibt mit Dimethylanilin Leukomalachitgrün, Kp._{0,1} 235—240°. — *p*-Dimethylaminobenzaldehyd gibt mit Dimethylanilin Leukomethylviolett, Kp._{0,1} 280°. — *p*-Nitrobenzaldehyd gibt mit Dimethylanilin *p*-Nitroleukomalachitgrün. — *p*-Dimethylaminobenzylhydrat bzw. *p*'-Nitro-*p*-dimethylaminobenzylhydrat u. Dimethylanilin geben nach 5 Stdn. 70%₀, nach 15 40%₀, nach 24 25%₀, bzw. nach 18 Stdn. 33%₀ unverbrauchtes Dimethylanilin zurück. — Aus 1 Mol. eines aromat. Aldehyds u. 1 Mol. eines aromat. Amines entsteht also in saurer Lsg. zunächst ein sehr akt., mit einem bas. Hydrat nicht ident., ihm aber nahestehendes Prod.

II. Carbonylverb. u. Phenole. 2 Moll. Phenol geben mit 1 Mol. Cyclohexanon u. konz. HCl bei 36° 1,1-Dioxydiphenylcyclohexan, Kp.₁₅ 281°, u. wenig aus Cyclohexanon durch Selbstkondensation entstehendes *o*-Cyclohexylidencyclohexanon (Semicarbazon, F. 175°), aber kein Cyclohexenyl- bzw. Cyclohexylphenol. — 1,1-Dioxydiphenylcyclohexan, Dimethyläther, $C_{20}H_{24}O_2$, Kp. 375—380° ohne Zers., Kp.₁₆ 260 bis 263°; aus verd. A., F. 82°. — Diacetylverb., $C_{22}H_{26}O_4$, aus CH_3OH , F. 122°. — Die Dioxyverb. gibt bei der Dest. bei gewöhnlichem Druck ein Gemisch von Cyclohexenyl- u. Cyclohexylphenol. — Cyclohexenylphenol, $C_{16}H_{18}O$, aus Bzl., F. 123°; der F. kann durch weitere Reinigung vielleicht noch erhöht werden; verträgt ganz kurzes Erhitzen am Rückfluß unter gewöhnlichem Druck ohne Veränderung; gibt beim längeren Erhitzen zum Sieden *p*-Cyclohexylphenol u. eine harzige, nicht destillierbare M. — *p*-Cyclohexylphenol, $C_{16}H_{18}O$, aus Bzl., F. 131°; Kp.₁₄ 170—180°. — Methyläther, $C_{18}H_{18}O$, aus CH_3OH , F. 58°. — Acetylverb., Kp.₁₅ 170°; F. 35°. — Cyclohexenylphenol, Methyläther, Kp.₁₄ 155°; F. 35°. — Acetylverb., $C_{14}H_{18}O_2$, F. 52°. — Cyclohexenylphenol nimmt in k. CS_2 Br auf; ist in verschlossenem Gefäß sehr haltbar, wird sehr leicht von Säuren angegriffen; gibt mit w. konz. HCl Cyclohexylphenol u. eine harzige M. — Danach gibt Cyclohexanon + Phenol + konz. HCl bei 100° Cyclohexylphenol. — 1,1-Dioxydiphenylcyclohexan gibt im Autoklaven in Ggw. von Ni bei 230—250° mit 12 *H* Cyclohexanol, *p*-Cyclohexylcyclohexanol u. eine Verb. $C_{18}H_{26}O_2$, die im wesentlichen das Prod. der halbseitigen Hydrierung des 1,1-Dioxydiphenylhexans darstellt, das ohne vorangehende therm. Spaltung entsteht u. aus zwei Raumisomeren bestehen dürfte. — *p*-Cyclohexylcyclohexanol, $C_{12}H_{22}O$, Kp.₁₅ 155—156°; Blätter, aus verd. A., F. 92—93°; an Menthol erinnernder Geruch; ist ein nahezu äquimolekulares Gemisch der zwei möglichen Raumisomeren; gibt mit Phenylisocyanat zwei Verb. $C_{19}H_{27}O_2N$: Nadeln, aus verd. w. CH_3OH , F. 156°, u. Krystalle, aus $CH_3OH + W.$, F. 105°. — Acetylverb. des Gemisches $C_{18}H_{26}O_2$, Kp.₁₅ 158—160°. — Oxydation mit Chromsäure führt zum *p*-Cyclohexylcyclohexanon, Kp.₁₄ 145°; F. 31°. — Semicarbazon, F. 216°. — Verb. $C_{18}H_{26}O_2$, wird beim Sieden unter Atmosphärendruck nicht merklich in niedriger sd. Bruchstücke zersplittert u. entsteht in

größerer Menge, wenn man 1,1-Dioxydiphenylcyclohexan hydriert. — Cyclohexanon gibt mit *m*-Kresol *p*-Cyclohexenyl-*m*-kresol, $C_{13}H_{16}O$; Kp.₁₂ 175°, u. eine dicke, zu einem Glase erstarrende M., Kp._{0,1} 245—250°. — *p*-Cyclohexenyl-*m*-kresol gibt mit konz. HCl bei 100° *p*-Cyclohexyl-*m*-kresol, $C_{13}H_{16}O$. — *o*-Methylcyclohexanon gibt mit Phenol bei 38° Methylcyclohexenylphenol, $C_{13}H_{16}O$, Kp.₁₂ 173—175°, u. Verb. $C_{15}H_{22}O_2$, Kp.₁₂ 280°; wird bei 50° krystallin; aus A., F. 135—137°. — Cyclopentanon gibt mit Phenol u. konz. HCl 1,1-Dioxydiphenylcyclopentan, $C_{17}H_{18}O_2$; Kp.₁₂ 270°; aus CH_3OH , F. 155—156°. — Methyläther, $C_{10}H_{22}O_2$, Kp.₁₂ 240—245°; F. 115°. — Acetylverb., $C_{21}H_{22}O_4$, F. 79°. — Das Diphenol gibt mit konz. HCl im Rohr bei 100° *p*-Cyclopentylphenol, $C_{11}H_{14}O$; Kp.₁₂ 155°; F. 63—65°. — Methyläther, $C_{12}H_{18}O$, Kp.₁₂ 143°; riecht sehr angenehm. — Acetylverb., $C_{13}H_{16}O_2$, Kp.₁₂ 150—152°. — Die Wärmespaltung des Diphenols zu Phenol u. *p*-Cyclopentylphenol, $C_{11}H_{12}O$, erfolgte bei 300—360°; Blättchen, aus CH_3OH , F. 148—150°. — Methyläther, $C_{12}H_{14}O$, Blättchen, aus A., F. 90°. — Acetylverb., $C_{13}H_{14}O_2$, F. 72°. — Mit konz. HCl gibt das ungesätt. Phenol zur Hälfte das gesätt. Phenol. Beide Phenole geben bei der Hydrierung 4-Cyclopentylcyclohexanol, $C_{11}H_{20}O$, Kp.₁₂ 135°; riecht sehr angenehm; ist ein Gemisch von zwei Stereoisomeren. — Phenylurethan, F. 115—145°. — 4-Cyclopentylcyclohexanon, $C_{11}H_{18}O$, Bldg. aus dem Alkohol mit Chromsäure in Eg.; Kp.₁₂ 125°; mit W.-Dampf flüchtig; $\alpha_D^{18} = 0,9714$; $n_D^{18} = 1,4860$; Mol.-Ref. ber. für $C_{11}H_{18}O < 48,61$, gef. 49,06. Überraschend angenehmer Geruch. — Semicarbazon, F. 195—197°. — Aceton gibt mit Phenol Dioxydiphenyldimethylmethan, $C_9H_{12}O$; Kp.₁₂ 250—252°. — Gibt bei Dest. bei gewöhnlichem Druck *p*-Isopropylphenol, $C_9H_{12}O$, Kp.₁₂ 112—115°; F. 61°. — Bei der Dest. bleibt anscheinend das Dimere des Isopropenylphenols zurück. Das reine Dimere $C_{18}H_{20}O_2$ entsteht aus dem Diphenylmethanderiv. + konz. HCl bei 100°; Kp.₁₄ 255—256°; Nadeln, aus Bzl., F. 181°. Ist bei weiterer Einw. von HCl (125°) widerstandsfähig u. hat vermutlich Formel XIII; ist bei höherer Temp. relativ beständig, liefert aber dabei etwas *p*-Isopropylalkohol. — Methylderiv., $C_{20}H_{22}O_2$, aus CH_3OH , F. 115°. — Diacetylverb., $C_{22}H_{24}O_4$, Blättchen, aus Holzgeist, F. 165°. — Bei der Hydrierung des Aceton-Phenolkondensationsprod. mit H_2 u. Ni bei über 200° überwiegt, wenn man ohne Lösungsm. arbeitet, die nach vorangehender Spaltung einsetzende H_2 -Zufuhr, während in Ggw. von z. B. Dekalin das Mol. weitgehend ohne Spaltung zu erleiden, H_2 aufnimmt. Beim Einpressen von H_2 unter 50 at in Ggw. eines Ni-Katalysators bei 260° in das Diphenol wurden 2 Atome H aufgenommen. Neben Cyclohexanol u. *p*-Isopropylcyclohexanol entstand ein Gemisch von Phenol u. *p*-Isopropylphenol. Mit einem aktiveren Katalysator gelang es, bis zu 12 Atomen H hineinzuverpressen unter Bldg. von Cyclohexanol u. *p*-Isopropylcyclohexanol u. einem Gemenge von *p*-Oxyphenyl-4-oxycyclohexyl- u. Di-4-oxycyclohexyl-dimethylmethan, die in besserer Ausbeute bei der Hydrierung in 33%₀ig. Dekalinlg. entstehen. — Die perhydrierte Verb. $C_{15}H_{26}O_2$, die gegenüber dem Halbphenol immer in geringerer Menge entsteht, hat Kp.₁₄ 230—234°; anscheinend ein Gemisch von mehreren Raumisomeren. — Gibt mit Chromsäurelsg. das Diketon $C_{15}H_{24}O_2$; farb- u. geruchlose Blättchen, aus Eg. + W., F. 158—160°. — Semicarbazon, $C_{17}H_{30}O_2N_2$, F. 222°. — Das halbphenol. Hydrierungsprod. $C_{15}H_{22}O_2$ hat Kp.₁₂ 244—248°; desgleichen ein Gemisch von Raumisomeren. — Wird mit sd. Essigsäureanhydrid an 2 Stellen des Mol. acetyliert: $C_{18}H_{26}O_4$, Kp.₁₆ 234—237°. — Monomethyläther, $C_{16}H_{24}O_2$ (mit CH_3 am Phenol-O), Kp.₁ 170—175°. — Seine Oxydation erfaßt nur den hydroaromat. Kern u. kann in mehr oder weniger weitgehender Weise durchgeführt werden. Mit CrO_3 -Eg. entsteht das methoxylierte Keton, Kp.₁₅ 205—210°. — Semicarbazon, $C_{17}H_{28}O_2N_2$, Nadeln, aus CH_3OH , F. 184°. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (4 Atome O) in Ggw. von 2 Moll. KOH in der Kälte entsteht die substituierte Adipinsäure $C_{16}H_{22}O_5 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)_2 \cdot C \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 116°. — Aceton gibt mit *m*-Kresol das Diphenol $C_{17}H_{20}O_2$, Kp.₁₂ 230—235°, u. Isopropenylkresol, Kp.₁₂ 130°. Hier ist das Diphenol im Vakuum unzers. destillierbar, so daß die Bldg. des ungesätt. Phenols nicht auf einen beim Destillieren eintretenden Zerfallsprozeß zurückzuführen ist. — Verss. mit Methyläthylketon zeigten, daß sie sich dem Cyclopentanon u. Cyclohexanon anschließen. — 1,1-Dioxydiphenylmethyläthylmethan, Kp.₁₂ 250—253°. — Gibt bei der Dest. bei gewöhnlichem Druck ein Gemisch von gesätt. u. ungesätt. Phenol. — *p*-Isobutenylphenol, $C_{10}H_{12}O$; aus Lg., F. 86°. — *p*-Isobutenylphenol, $C_{10}H_{14}O$. — Acetylverb. von *p*-Isobutenylphenol, $C_{12}H_{14}O_2$, Kp.₁₅ 148°; riecht anisartig. — Die Isobutenylverb. geht zu 50%₀ in Isobutenylphenol über, wenn sie bei 100° mit konz. HCl behandelt wird; Kp.₁₂ 120°; F. 54°. — Desgleichen gibt das Diphenol mit konz. HCl Isobutenylphenol. — Das gesätt. u. das

ungesätt. Phenol nehmen über 200° leicht H₂ auf unter Bldg. eines Isomeren des Menthols, C₁₀H₂₀O; Kp.₂₀ 128°; riecht angenehm; anscheinend ein Gemisch der 2 möglichen Raumisomeren. — Gibt mit CrO₃-Eg. das Keton C₁₀H₁₈O, Kp.₁₃ 104—106° riecht sehr angenehm. — Semicarbazon, C₁₁H₂₁ON₃, aus CH₃OH, F. 190°. — Während bei dem aus dem Acetaldehydphenolkondensationsprod. hervorgehenden p-Vinylphenol die Disproportionierung durch eine weitgehende Polymerisation zurückgedrängt wird, tritt vom Propionaldehyd ab eine Analogie zu den aus Ketonen, außer dem Aceton, entstehenden Prodd. zutage. — 1,1-Dioxydiphenylpropan, aus Phenol, Propionaldehyd u. konz. HCl; Kp.₁₅ 250°. — Gibt bei 350—390° p-Propenylphenol, C₉H₁₀O. — Gibt bei Siedetemp. p-Propylphenol, Kp.₁₄ 120°; entsteht auch aus dem Diphenol mit HCl bei 100°. — 1,1-Dioxydiphenyl-n-butan, Kp.₁₂ 270°, gibt bei der Dest. unter Atmosphärendruck im wesentlichen reines p-n-Butylphenol, C₁₀H₁₄O, Kp.₁₅ 138—141°; riecht ausgesprochen nach Phenol; ätzt die Haut auffallend stark. — Acetylverb., C₁₂H₁₆O₂, Kp. wie das freie Phenol; riecht angenehm anisartig. — Auch durch HCl bei 100° wird das primär zweifellos entstehende Butenylphenol in Butylphenol verwandelt. — 1,1-Dioxydiphenyl-n-butan gibt bei ca. 220° + 6 Atomen H neben Cyclohexanol u. 4-n-Butylcyclohexanol das halbseitig hydrierte Diphenol, C₁₆H₂₄O₂, Kp.₁₅ 235—240°; Kp. 360—370°. — Diacetylverb., C₂₀H₂₈O₄, Kp.₁₅ 230—234°. — 4-n-Butylcyclohexanol, C₁₀H₂₀O, Kp.₁₅ 120—122°; D.²⁰ 0,9106; n_D¹⁵ = 1,4691; Mol.-Refr. ber. 47,71; gef. 47,72; besteht aus 2 Raumisomeren. — Phenylurethane, C₁₇H₂₅O₂N, aus CH₃OH, F. 124°, u. aus CH₃OH + W., F. 42°. — p-n-Butylcyclohexanon, C₁₀H₁₈O, Bldg. mit CrO₃, Kp. 101—102°; riecht sehr angenehm. — Semicarbazon, C₁₁H₂₁ON₃, Nadeln, aus CH₃OH, F. 175°. — Butyraldehyd gibt mit m-Kresol u. konz. HCl beim Fraktionieren n-Butenylkresol u. Diphenol. — n-Butenylkresol, C₁₁H₁₄O, Kp.₁₂ 150°. — Methyläther, C₁₂H₁₆O, Kp.₁₂ 130—133°. — Acetylverb., C₁₃H₁₆O₂, Kp.₁₂ 140°. — 1,1-Dioxydi-m-tolylbutan, C₁₈H₂₂O₂, Kp.₁₂ um 250°. — Diacetylverb., C₂₂H₂₆O₄, Kp.₁₁ 230—235°. — Das Diphenol ist bei der Dest. im Vakuum u. bei Einw. von konz. HCl verhältnismäßig widerstandsfähig. Erst mit konz. HCl bei 120—125° (8 Stdn.) erfolgt Bldg. von m-Kresol u. 3-Methyl-4-n-butylphenol, C₁₁H₁₆O, Kp.₁₄ 140—145°. — Das Butenylkresol ist schwer disproportionierbar: es bedarf eines längeren Kochens am Rückfluß bzw. längerer Einw. von HCl zur Verwandlung in Butylkresol. — Dioxydiphenyläthan, aus Acetaldehyd u. Phenol + HCl; Kp.₁₂ 245°; Kp.₁ 218°. Gibt bei Siedetemp. (Atmosphärendruck) reines Phenol u. eine glasige, schwarze M., desgleichen mit h. HCl im Rohr. Die Tendenz des primär wohl gebildeten p-Vinylphenols zur weitgehenden Polymerisation muß sehr groß sein. Das Dioxydiphenyläthan gibt bei der katalyt. Hydrierung bei 230° mit oder ohne Lösungsm. wenig 4-Äthylcyclohexanol u. das Hexahydro- oder Dodekahydroderiv. des Diphenols. — 4-Äthylcyclohexanol, C₈H₁₆O, Kp.₁₂ ca. 95°; enthält noch etwas Cyclohexanol. — Hexahydroverb. des Diphenols, C₁₄H₂₀O₂; ll. in Alkali; Kp.₁₂ 240°. — Monomethyläther, C₁₅H₂₂O₂, Kp._{0,2} 175—178°. — Dodekahydroverb. des Diphenols, C₁₄H₂₆O₂, Kp.₁₂ 230°; Krystallpulver, aus Ä., F. 140—146° (unscharf); beginnt bei 130° zu erweichen, wird bei 150° klar; anscheinend ein Gemisch von Raumisomeren. — Diketon C₁₄H₂₂O₂, Bldg. mit CrO₃-Eg.; Kp.₁₆ 225—230°; Krystalle, F. 55—56°. — Semicarbazon, aus CH₃OH, F. 215—217°.

III. Synthese opt.-akt. Verbb. der aromat. Reihe. Campher gibt mit Anilin u. 20%ig. HCl im sd. W.-Bade (14 Tage) Verb. C₁₆H₂₀N (I); Kp._{0,8} 140°; zähes, gelbliches Öl;



[α]_D¹⁴ = +9,49° (0,2090 g in 2,2990 g A.). — Menthon gibt mit Dimethylanilin u. konz. HCl bei 180° (10 Stdn.) Verb. C₁₈H₂₇N (II); Kp.₁₂ 195—205°; [α]_D¹⁶ = +13° (10%ig. Lsg. in Chlf.). — Rechtsdrehendes 3-Methylcyclopentanon (aus akt. β -Methyladipinsäure) gibt mit Dimethylanilin bei 100° in salzsaurer Lsg. (mehrere Tage) 3-Methylpentenyldimethylanilin, C₁₄H₁₉N, Kp.₁₃ 170°; F. 64°; schwache Drehung, u. Tetramethyldiaminodiphenyl-3-methylcyclopentan, C₂₂H₃₀N₂; Kp.₁₃ 250—260°; F. 95°; [α]_D²¹ = +22,50° (in Chlf.); ob diese Drehung noch der unveränderten Konfiguration des asymm. C-Atoms im Pentanring entspricht, ist fraglich. — Rechtsdrehendes 3-Methylcyclo-

hexanon gibt mit Phenol das *Diphenol* $C_{19}H_{22}O_2$; Kp., 235—236°; Krystalle, aus Ä.-Pae., F. 153—155°; $[\alpha]_D^{20} = -18,74^\circ$ (in Ä.). — Gibt bei 100° mit konz. HCl (4 Stdn.) neben Phenol *p-Methylcyclohexylphenol*, $C_{13}H_{16}O$; Kp., 14 170°; F. 60—75° (nicht ganz einheitlich infolge des durch Hydrierung der Doppelbindung neuen in +- u. —Form auftretenden asymm. C-Atoms); $[\alpha]_D^{20} = -6,94^\circ$ (in Bzl.). — Mit fast gleichen Eigg. ($[\alpha]_D^{20} = -6,34^\circ$, in Bzl.) erhält man das *p-Methylcyclohexylphenol*, wenn man Methylcyclohexanon u. Phenol bei 100° mit HCl umsetzt u. dest.; die Dest. des 1,1-Dioxydiphenyl-3-methylcyclohexans unter 2 mm hat also seine Drehung nur wenig beeinflusst. Anilin u. d-Methylcyclohexanon setzen sich analog der inakt. Verb. um: *akt. 1,1-Diaminodiphenyl-3-methylcyclohexan*, $[\alpha]_D^{23} = -11,78^\circ$ (in Chlf.). — *akt. Methylcyclohexenylanilin*, $[\alpha]_D^{20} = +54,21^\circ$ (in Ä.); $[\alpha]_D^{20} = +57,02^\circ$ (in Chlf.). — Da sich die Drehung des ungesätt. Amins nicht wahrnehmbar veränderte, als es in salzsaurer Lsg. auf 100° oder mehrere Stdn. auf 120° erwärmt wurde, dürfte in ihm die ursprüngliche Konfiguration des asymm. C-Atoms unverändert enthalten sein. Beim Diamin dagegen wurden je nach Dauer der Dest. u. dem Druck etwas schwankende Werte erhalten; bei höherer Temp. geht danach am asymm. C-Atom eine kleine Veränderung vor sich; ein nur im Vakuum dest. Prod. (0,1 mm, Kp. 240 bis 243°) ergab $[\alpha]_D^{18} = -16,21^\circ$ (in Chlf.). — Auch die Darst. der ungesätt. Base aus dem Diamin durch Dest. mit Säure bewirkt Änderung von $[\alpha]_D$ auf $+53,06^\circ$ (in Chlf.). — Weitgehende opt. Änderung, die mitunter bis zur Inaktivität führt, tritt ein, wenn man die Methylcyclohexenylbase mit Na u. Ä. an der Doppelbindung zu reduzieren versucht. Zum gesätt. *Methylcyclohexenylanilin*, in dem das opt. Zentrum wohl unverändert fortbesteht, gelangt man durch Acetylierung der ungesätt. Base u. Hydrierung mit Pd + H₂; das H-reichere Acetylprod. zeigt F. 146°. — Das aus dem Acetylprod. mit w. wss.-alkoh. HCl erhaltene Amin hat Kp., 18 176—178° u. $[\alpha]_D^{17} = -4,78^\circ$ (in Ä.). — *Opt.-akt. Methylcyclohexenylanilin (Benzoylverb.)*, F. 163°, nicht völlig scharf; *Phenylthioharnstoff*, F. 120°, nicht scharf) gibt beim Diazotieren *akt. Methylcyclohexylphenol*; F. 60° (unscharf); $[\alpha]_D^{20} = -6,9^\circ$ in Bzl. (wie oben). — Danach scheint im Phenol sowohl wie im Amin das konfigurat. kaum veränderte asymm. C-Atom des Methylcyclohexanons enthalten zu sein. — In stark akt. Form lassen sich auch die Umsetzungsprodd. des N-Methyl- u. N-Dimethylanilins erhalten; in beiden Reihen zeigen die Diamine eine Links-, die ungesätt. Monoamine eine viel stärkere Rechtsdrehung. — 1 Mol. Methylanilin, 1 Mol. Methylhexanon u. 1,3 Mol. 20%ig. HCl geben bei 100° (5 Tage) Diamin u. ungesätt. Amin: *Methylcyclohexenylmethylamin*, $C_{14}H_{19}N$; Kp., 15 192 bis 195°; F. 33°. $[\alpha]_D^{18} = +47,63^\circ$ (in Chlf.). — *Chlorhydrat*, F. 180°. — *1,1-Dimethylaminophenyl-3-methylcyclohexan*, $C_{21}H_{28}N_2$, Kp., 1,5 260—265°; $[\alpha]_D^{23} = -15,26^\circ$ (in Chlf.). — *Chlorhydrat*, F. 185°. — *Bisphenylthioharnstoff*, F. 105°. — Die mit Dimethylanilin entstehenden 2 Basen zeigten bis auf den 10° höher (48°) liegenden F. der ungesätt. Base Kpp. u. FF. der oben beschriebenen inakt. Prodd. — *Methylcyclohexenyl-dimethylanilin*, $[\alpha]_D^{23} = +46,69^\circ$ (in Chlf.). — *1,1-Tetramethyldiaminodiphenyl-3-methylcyclohexan*, $[\alpha]_D^{23} = -20,94^\circ$ (in Chlf.). — Methylcyclohexenylanilin gibt beim Diazotieren in salzsaurer Lsg. u. Eintragen in NaOH-Lsg. + Sn-Salz *3-Methylcyclohexylbenzol*, $C_{13}H_{18}$; Kp., 14 123—124°; D., 23 0,9304; $n_D^{20} = 1,5176$; Mol.-Refr. $C_{13}H_{18}$ \bar{v} ber. 56,44; gef. 56,64; $[\alpha]_D^{20} = -5,26^\circ$. — Methylcyclohexylanilin gibt in HBr-saurer Lsg. beim Diazotieren u. Behandlung mit CuBr *p-Methylcyclohexylbrombenzol*, $C_{13}H_{17}Br$; Kp., 14 165—167°; D., 18 1,2100; $[\alpha]_D^{18} = -2,23^\circ$ (ohne Lösungsm.). — Diazotiertes Methylcyclohexylanilin gibt mit Cu-Cyanür das *Nitril der p-Methylcyclohexylbenzoesäure*, $C_{14}H_{17}N$; Kp., 14 166—168°; D., 13 1,0058; $[\alpha]_D^{28} = -1,62^\circ$. — *p-3-Methylcyclohexylphenylhydrazin*, $C_{13}H_{20}N_2$, aus der aus Methylcyclohexenylanilin bereiteten salzsauren Diazoniumlsg. + SnCl₂ u. Zers. mit Alkali; F. 84—85°; $[\alpha]_D^{20} = -4,99^\circ$ (in Ä.); wenig haltbar. — *Chlorhydrat*, F. 210°. — *Semicarbazidderiv.*, $C_{20}H_{25}ON_3$, F. 217—218°. — *Thiosemicarbazidverb.*, $C_{20}H_{25}N_3S$, aus Ä., F. 175°. — *p-Methylcyclohexylacetophenon*, $C_{15}H_{20}O$, Bldg. aus akt. Methylcyclohexylbenzol + CH₃COCl + AlCl₃ in CS₂ bei 50°; Kp., 14 182—185°; D., 21 0,9986; $[\alpha]_D^{21}$ etwa -3° . — *Semicarbazon*, $C_{16}H_{23}ON_3$; aus Ä., F. 211°. — *Oxim*, aus verd. Ä., F. 96—98°. — *Akt. Methylcyclohexenylmethylamin* gibt mit HCl u. NaNO₂ die *N-Nitrosoverb.* $C_{14}H_{19}N_2O$; gelbe Krystalle, aus 90%ig. Ä., F. 50°; sehr lichtempfindlich; färbt sich im diffusen Licht schnell rot; im Dunkeln haltbar. Gibt mit Zn-Staub u. Eg. in Ä. das *Hydrazin* $C_{14}H_{20}N_2$, = CH₃·C₆H₅·C₆H₅·N(CH₃)NH₂; Kp., 174—176°; weiße Krystalle, F. 34°; $[\alpha]_D^{15} = +39,12^\circ$ (in Ä.). — *Thiosemicarbazidderiv.*, $C_{21}H_{25}N_3S$, aus Ä., F. 181°. — Das Hydrazin gibt mit CH₂O in essigsaurer Lsg. einen farblosen Nd., aus verd. Ä., F. 121°, mit Benzaldehyd

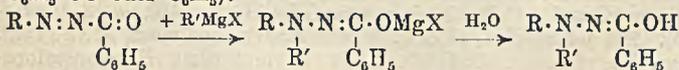
ein Hydrazon, gelbe Nadeln, F. 108°. (LIEBIGS Ann. 472. 1—89. 16/7. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

A. Arbusow und B. Arbusow, *Über eine neue Methode zur Darstellung freier Radikale der Triarylmethylreihe*. (Vgl. C. 1929. I. 2979.) Während man bei Einw. von Triphenylchlormethan auf diäthylphosphorigsaures Na den Ester $(C_6H_5)_3C \cdot PO(OC_2H_5)_2$ vom F. 119,5—120,5° erhält, reagiert das Triphenylbrommethan ganz anders. Die Rk. verläuft bei Luftzutritt unter Bldg. von Triphenylmethylperoxyd. Beim Arbeiten im N_2 -Strom bildet sich Triphenylmethyl in Form seines Atherkomplexes. Analog wurde aus Diphenyl- α -naphthylbrommethan u. diäthylphosphorigsaurem Na Diphenyl- α -naphthylmethyl erhalten. Diese Bldg. von Radikalen aus Triarylbrommethan u. diäthylphosphorigsaurem Na geht so leicht vonstatten, daß sie als Vorlesungsvers. gezeigt werden kann. In dem Reagensglas erscheint sofort nach dem Zusammengeben der Komponenten in äth. Lsg. die für Triphenylmethylsgg. charakterist. gelbe Färbung, u. am Ende des Vers. erscheinen die Krystalle des Triphenylmethylperoxyds. — Was den phosphorhaltigen Teil der Rk. betrifft, so entsteht nicht das nach dem Schema: $(C_6H_5)_3C \cdot Br + Na \cdot PO(OC_2H_5)_2 = NaBr + (C_6H_5)_3C + (C_2H_5O)_2PO$ zu erwartende Diäthylphosphon. Die Unters. des entstandenen Öls hatte noch kein positives Ergebnis. — In entwässertem A. verläuft die Rk. des Triphenylbrommethans mit diäthylphosphorigsaurem Na unter Bldg. von Triphenylcarbinoläthyläther.

Versuche. Diäthylphosphorige Säure wird aus entwässertem A. u. PCl_3 im CO_2 -Strom unter Kühlung hergestellt. Nach dem Absaugen von HCl u. C_2H_5Cl wird die diäthylphosphorige Säure auf dem Ölbad im Vakuum abdest. Kp_{11} 72°. — Das Na-Salz wird aus der Säure mit Na-Draht in trockenem Ä. gewonnen. — Triphenylmethylphosphinsäurediäthylester, $(C_6H_5)_3C \cdot PO(OC_2H_5)_2$, aus Triphenylchlormethan u. diäthylphosphorigsaurem Na in Bzl. Nach Zugabe von Lg. u. Impfen mit anders hergestellten Kryställchen Bldg. von Krystallen, F. 119,5—120,5°. — Triphenylmethylperoxyd, aus Triphenylbrommethan u. diäthylphosphorigsaurem Na in Ä. + Bzl. Aus CS_2 sechseckige Plättchen, die bei 186° zu einer orangefarbenen Fl. schmelzen. — Wenn in Ä. u. in einer N_2 -Atmosphäre gearbeitet wird, so fällt zunächst NaBr aus, u. nach dem Abfiltrieren scheidet sich aus der konz. Lsg., die die Farbe starken Tees hatte, die Triphenylmethylkrystalle aus, welche krystallätherhaltig sind. Bei 70—80° werden sie unter Verlust des Krystalläthers trübe u. schmelzen bei 145—148° zu einer rubinroten Fl. Aus der an die Luft gebrachten Mutterlauge fallen bald Krystalle von Triphenylmethylperoxyd aus. — Zur Unters. des phosphorhaltigen Nebenprod. wurden NaBr u. Triphenylmethylperoxyd abfiltriert u. der Ä. verdampft. Das zurückbleibende gelbe, dickfl. Öl ergab beim Fraktionieren bei 1—2 mm eine Fraktion $Kp_{1,5}$ 63—106°, die den Geruch der diäthylphosphorigen Säure hatte. Die hochsd. Fraktion vom $Kp_{,}$ 160—180° erwies sich als Triphenylmethan (F. 92°). Eine Fraktion vom $Kp_{,}$ 146—149° von himmelblauer Farbe war nicht das erwartete Diäthylphosphon, sie soll weiter untersucht werden. — Triphenylcarbinoläthyläther, aus Triphenylbrommethan u. diäthylphosphorigsaurem Na in absol. A. Aus absol. A. Krystalle, F. 81 bis 82°. — Diphenyl- α -naphthylmethylperoxyd, aus Diphenyl- α -naphthylbrommethan u. diäthylphosphorigsaurem Na in Ä. bei Luftzutritt. Nach dem Waschen mit CS_2 werden die erst schwach grünlichgelben Krystalle vom F. 164—167° (Zers.) fast farblos, F. 168—170° (Zers.). GOMBERG (Journ. chem. Soc., London 41 [1919]. 1655) gibt 171—172° (Zers.) an. — Diphenyl- α -naphthylmethyl, aus Diphenyl- α -naphthylbrommethan u. diäthylphosphorigsaurem Na in Ä. in einer N_2 -Atmosphäre. Bräunliche Krystalle, die in der evakuierten zugeschmolzenen Capillare bei 126—132° zu einer kirschartigen Fl. zerfließen. GOMBERG (l. c.) gibt an: Sintern bei 130°, F. 135 bis 137°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1871—77. 10/7. Kasan, Univ.) FIEDLER.

R. Stollé und W. Reichert, *Über die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenverbindungen auf Azodibenzoyl und Benzoylazobenzol. (Ein neues Verfahren zur Einführung eines Alkyl- oder Arylrestes in Hydrazin und Phenylhydrazin.)* Azobenzol wird durch $RMgX$ -Verbb. zu Hydrazobenzol reduziert (vgl. GILMAN u. Mitarbeiter, C. 1926. I. 359. II. 1134, ferner RHEINBOLDT u. KIRBERG, C. 1928. I. 1172). Dagegen lagern Azodibenzoyl u. Benzoylazobenzol, welche ein konjugiertes System enthalten, $RMgX$ an. Die Rk. mit nachfolgender Zers. ist so zu formulieren ($R = C_6H_5 \cdot CO$ oder C_6H_5):

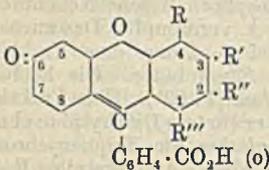


Da die Benzoyl leicht abgespalten werden können, liegt hier ein neuer Weg zur Darst. von *prim. u. unsymm. sek. Hydrazinen* vor. Die Ausbeuten lassen noch zu wünschen übrig, weil die Azoverbb. teilweise zu den Hydrazoverbb. reduziert werden. — C_6H_5MgBr konnte auch an *Azodicarbonsäureester* angelagert werden.

Versuche. *N,N'-Dibenzoyläthylhydrazin*. In äth. C_6H_5MgBr -Lsg. äth. Lsg. von Azodibenzyl tropfen, mit Eis u. HCl zers. ungel. bleibt Dibenzylhydrazin. A.-Rückstand liefert Krystallpulver aus A., F. 128°. — *N,N'-Dibenzoylpropylhydrazin*. Mit C_6H_5MgBr . Ausbeute ca. 30%. Aus A., F. 128°. — *N,N'-Dibenzoylisopropylhydrazin* (vgl. LOCHTE u. Mitarbeiter, C. 1923. I. 1392, ferner TAIPALE, C. 1924. I. 902). Ausbeute schlecht. — *N,N'-Dibenzoylisobutylhydrazin*, F. 167°, l. in NaOH, unl. in Soda (vgl. TAIPALE, C. 1926. I. 871). — *N,N'-Dibenzoylamylhydrazin*. Ausbeute ca. 40%. Aus A., F. 138°, l. in NaOH, unl. in Soda. Reduziert w. alkoh.-ammoniakal. Ag.-Lsg. erst nach Zusatz von NaOH. Verd. Pergrelonlsg. färbt die alkoh. Lsg. gelb. — *N,N'-Dibenzoylphenylhydrazin*. Ausbeute ca. 30%. Mit Pergrelon rotgelb. Liefert mit konz. HCl quantitativ Phenylhydrazinhydrochlorid. — *N,N'-Dibenzoylbenzylhydrazin*. Ausbeute ca. 30%. F. 152°, l. in NaOH, unl. in Soda. Mit Pergrelon gelb. — *N,N'-Äthylphenyl-N'-benzoylhydrazin*. Aus Benzoylazobenzol u. C_6H_5MgBr . Ausbeute ca. 25%. Nadelchen aus A., F. 164°. Mit Pergrelon vorübergehend rosa. — *N,N-Diphenyl-N'-benzoylhydrazin*. Mit C_6H_5MgBr . Ausbeute ca. 50%. Nadelchen aus Aceton, F. 191°. Mit Pergrelon violettrot. — *Phenylhydrazin-N,N'-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$. Aus Azodicarbonsäuredimethylester u. C_6H_5MgBr . Ausbeute schlecht. Krystallpulver aus W., F. 116°, unl. in Alkalien. Reduziert h. alkoh.-ammoniakal. Ag.-Lsg. erst auf Zusatz von NaOH. Vergleichspräparat aus Phenylcarbazinsäuremethylester u. $Cl \cdot CO_2CH_3$. (Journ. prakt. Chem. [2] 122, 344—49. Juli. Heidelberg, Univ.)

LINDENBAUM.

Narendra Nath Ghatak und Sikhibhushan Dutt, Fluoresceine und Rhodamine von gemischtem Typus. In zahlreichen früheren Arbeiten wurden Farbstoffe vom Typus des Fluoresceins u. Rhodamins aus verschiedenen zweibas. Säuren dargestellt u. gefunden, daß die Wrkg. der Säurereste auf die Eigg. der Farbstoffe ziemlich gering ist. Ausschlaggebend ist vielmehr die Substitution im Fluoranring. Je näher ein OH oder NH_2 dem O-Atom des Pyranringes steht, um so tiefer ist die Färbung, z. B.: Gallein blau, Oxyhydrochinonphtalein rot, Phloroglucinphtalein orange. Nach der von DUTT (C. 1927. II. 1692) entwickelten Theorie ist eben jenes O-Atom der Sitz der molekularen Spannung. — *Gemischte Fluoresceine u. Rhodamine* vom nebenst. Typus [R, R', R'', R''' = H, OH, NH_2 , $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$ usw.] können durch Kondensation von 2,4-Dioxybenzoylbenzoesäure mit Phenolen oder aromat. Aminen erhalten werden. Ihre Nomenklatur erfolgt so, daß sie als Derivv. des Fluorans erscheinen. Die meisten Farbstoffe fluorescieren intensiv gelbgrün u. färben Seide, Wolle u. gebleichte Baumwolle in schönen u. echten gelben bis roten Nuancen. — Alle Phenole kondensieren sich also in der o-Stellung zum OH, offenbar, weil eine große Tendenz zur Bldg. des stabilen Fluoranringes besteht. Bei der Zinkstaubdest. liefern alle 9-Phenylxanthen.



Versuche. *2,4-Dioxybenzoylbenzoesäure*. Durch Eintragen von Fluorescein in 60—70%ig. NaOH bei 160—165°, wss. Lsg. mit HCl fällen. Gelbe Platten aus verd. A., F. 201°. — *6-Oxyfluoran*, $C_{20}H_{12}O_4$. Aus voriger mit Phenol u. konz. H_2SO_4 (140°, 17 Stdn.), Phenol mit Dampf abblasen, Prod. aus alkal. Lsg. umfällen. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 181°. — *4,6-Dioxyfluoran*, $C_{20}H_{12}O_5$. Mit Brenzcatechin. Grünlichgraue Nadeln aus verd. Eg., F. 179°. — *1,6-Dioxyfluoran*, $C_{20}H_{12}O_5$. Mit Resorcin neben Fluorescein. Trennung mit Chlf. Hellgelbe Nadeln, F. über 280°. — *2,6-Dioxyfluoran*, $C_{20}H_{12}O_5$. Mit Hydrochinon. Gelbe Nadeln aus A., F. 177°. — *3,4,6-Trioxfluoran*, $C_{20}H_{12}O_6$. Mit Pyrogallol (150°, 9 Stdn.), Prod. aus absol. A. mit Pae. fällen. Ziegelrote Nadeln aus Eg., F. 189°. — *1,3,6-Trioxfluoran*, $C_{20}H_{12}O_6$. Mit Phloroglucin. Orangerote Nadeln aus Eg., F. über 285°. — *4-Methyl-6-oxyfluoran*, $C_{21}H_{14}O_4$. Mit o-Kresol u. $SnCl_4$ (120°, 15 Stdn.), mit verd. NH_4OH ausziehen, mit Essigsäure fällen. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 135°. — *3-Methyl-6-oxyfluoran*, $C_{21}H_{14}O_4$. Ebenso mit m-Kresol. Gelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 143°. — *2-Methyl-6-oxyfluoran*, $C_{21}H_{14}O_4$. Mit p-Kresol u. H_2SO_4 . Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 152°. — *1-Methyl-4-isopropyl-6-oxyfluoran*, $C_{24}H_{20}O_4$. Mit Thymol ohne Kondensations-

mittel (135°, 16 Stdn.). Tiefgelbe Nadeln aus A., F. 166°. — *1-Isopropyl-4-methyl-6-oxylfluoran*, $C_{24}H_{20}O_4$. Mit Carvacrol u. sehr wenig H_2SO_4 . Tiefgelbe Nadeln aus verd. A., F. 134°. — *6-Oxy-3,4-benzoyfluoran*, $C_{23}H_{14}O_4$. Mit α -Naphthol u. H_2SO_4 (120°, 8 Stdn.). Orangerote Nadeln aus Eg., F. 117°. — *6-Oxy-2,3-benzoyfluoran*, $C_{24}H_{14}O_4$. Mit β -Naphthol. Orangerote Nadeln aus verd. A., F. 113°. — *6-Oxy-2,3-[4'-oxybenzo]-fluoran*, $C_{24}H_{14}O_5$. Mit 2,7-Dioxynaphthalin. Braunrote Nadeln aus verd. A., F. 183°. — *3-Dimethylamino-6-oxylfluoran*, $C_{22}H_{17}O_4N$. Mit m-Dimethylaminophenol u. H_2SO_4 (125°, 10 Stdn.), mit A. ausziehen, mit W. fällen. Hellrote Nadeln aus Bzl., F. 169°. — *3-Diäthylamino-6-oxylfluoran*, $C_{24}H_{21}O_4N$, rotviolette Nadeln aus verd. A., F. 163°. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 465—71. 30/6. Allahabad, Univ.)

LINDENBAUM.

P. Ferrero und **M. Fehlmann**, *Chlorierung von Naphthalin in Lösung*. Vff. weisen den Prioritätsanspruch von TRAUBENBERG u. WASSERMAN (C. 1929. I. 389) bzgl. der Chlorierung von Naphthalin in Benzollsg. zurück. Diese Art der Chlorierung wurde schon von FERRERO u. WUNENBURGER (C. 1928. I. 2822) u. später nochmals von Vff. (C. 1928. II. 2463) angekündigt u. vor kurzem (C. 1929. II. 992) ausführlich mitgeteilt. Übrigens sind die von TRAUBENBERG u. WASSERMAN angegebenen Bedingungen keineswegs die besten, denn nach Verss. der Vff. u. auch nach Literaturangaben begünstigen Kälte u. Ggw. von Fe die Polychlorierung (vgl. E. P. 291 849 u. 292 056, C. 1928. II. 2286). J ist der spezif. Katalysator für die Monochlorierung. Diese wird besser o h n e Katalysator als mit $FeCl_3$ erreicht. (Journ. prakt. Chem. [2] 122. 340—43. Juli, Genf, Univ.)

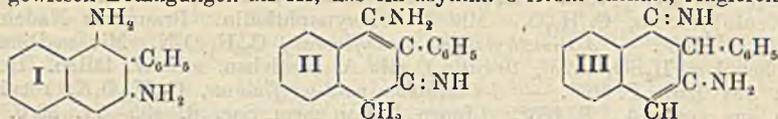
LINDENBAUM.

V. Vesely und **E. Rein**, *Reduktion nitrierter aromatischer Körper mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz*. Nach der Methode von FOKIN-WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45. [1912]. 1471) haben Vff. eine Anzahl von arom. Nitroverb. der partiellen Red. unterworfen. Dabei wurde im 1,2- u. 1,3-Dinitronaphthalin die 1-Stellung reduziert, während das 5,6-Dinitrotetralin das 6-Amino-5-nitroderiv. lieferte. 2,4-Dinitrotoluol ging bei der Behandlung mit H in Ggw. von Pt-Schwarz in *o-Nitro-p-toluidin* über. 2-Methyl-1,8-dinitronaphthalin (F. 209°) wurde zum 2-Methyl-1-nitro-8-aminonaphthalin reduziert. Zur Best. der Stellung der Aminogruppe in diesem Nitramin wurde die Aminogruppe durch Br substituiert, das Bromderiv. reduziert u. das gebildete 2-Methyl-8-bromnaphthylamin-1 zum 8-Brom-2-methylnaphthalin desaminiert. Bei Verss. zur selektiven Red. eines äquimolekularen Gemisches von 1,5- u. 1,8-Dinitro-2-methylnaphthalin unter Anwendung des vierten Teiles der zur vollständigen Red. nötigen H-Menge wurde nur das 1,5-Deriv. in das entsprechende Nitramin übergeführt, während das Isomere nicht angegriffen wurde.

Versuche. *m-Nitranilin*. Durch partielle Red. von 1,3-Dinitrobenzol in A. in Ggw. von Pt. Aus W. F. 108—109°. — *2-Nitro-1-naphthylamin*. Aus 1,2-Dinitronaphthalin. *Acetylderiv.* F. 195°. — *3-Nitro-1-naphthylamin*. Durch partielle Red. von 1,3-Dinitronaphthalin. Gelbe Nadeln, F. 133°. *Acetylderiv.* F. ca. 255°. — *1-Nitro-8-naphthylamin*. Aus 1,8-Dinitronaphthalin, F. 96°. — *5-Nitro-6-aminotetralin*. Aus 5,6-Dinitrotetralin. F. 96°. — *o-Nitro-p-toluidin*. Aus 2,4-Dinitrotoluol. F. 76°. *Acetylderiv.* F. 144,5°. — *2-Amino-6-nitrotoluol*. Aus 2,6-Dinitrotoluol. F. 92°. — *2-Methyl-1-nitro-8-aminonaphthalin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Durch partielle Red. von 2-Methyl-1,8-dinitronaphthalin. Aus A. rote Nadeln, F. 106—107°. *Acetylderiv.* $C_{13}H_{10}O_2N_2$. Quadrat. Krystalle, F. 191—193°. — *2-Methyl-1-nitronaphthalin*. Durch Diazotieren des vorigen u. Erhitzen auf dem Wasserbad. Aus A. gelbe Nadeln. F. 79°. — *2-Methyl-1-nitro-8-bromnaphthalin*, $C_{11}H_9O_2NBr$: Durch Diazotieren des 2-Methyl-1-nitro-8-aminonaphthalin u. Behandeln der diazotierten Lsg. mit Cu_2Br_2 . Aus A. gelbe Nadeln, F. 113°. — *2-Methyl-1-amino-8-bromnaphthalin*, $C_{11}H_{10}NBr$. Durch Behandeln des vorigen mit Zn-Staub in Eg. Aus Pae. schwach violette Krystalle, F. 84—85°. — *2-Methyl-8-bromnaphthalin*. Durch Diazotieren des vorigen u. Verkothen mit A. Gelbes Öl. *Pikrat*. F. 98—101°. — *2-Methyl-1-nitro-5-aminonaphthalin*. Durch Red. von 2-Methyl-1,5-dinitronaphthalin. Aus A. braune Krystalle, F. 132—133°. — Die selektive Red. eines äquimolekularen Gemisches von 1,5- u. 1,8-Dinitro-2-methylnaphthalin lieferte nur 2-Methyl-1-nitro-5-aminonaphthalin. (Aus Bzl. F. 130—132°) (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 360—67. Juni. Brünn, Techn. Hochsch.) POE.

Mary Stephen Lesslie und **Eustace Ebenezer Turner**, *Die Isomerie von Derivaten des 2-Phenylnaphthyl-1,3-diamins*. *N,N'-Dimethyl-2-phenyl-1,3-naphthylendiamin* existiert in zwei Formen (LEES u. THORPE, C. 1907. II. 989; vgl. GIBSON, KENTISH u. SIMONSEN, C. 1928. II. 1771). Aus eingehenden Betrachtungen über die von LEES

u. THORPE beschriebenen Umsetzungen des 1,3-Diamino-2-phenylnaphthalins (I) wird der Schluß gezogen, daß I in den tautomeren Formen II u. III reagieren kann, u. daß sich die α -Form des N,N'-Dimethyl-2-phenyl-1,3-naphthylendiamins von der Formel II, die β -Form von der Formel I ableitet. Daß 1,3-Diamino-2-phenylnaphthalin unter gewissen Bedingungen als III, das ein asymm. C-Atom enthält, reagieren kann,



ergibt sich außerdem aus seiner von den Vf. festgestellten *opt. Spaltbarkeit*. Aus einer wss. Lsg. von I erhält man mit d-Camphersulfonsäure das *Bis-d-camphersulfonat der d-Base*, $C_{10}H_{11}N_2 + 2 C_{10}H_{16}O_4S$ (Nadeln, $[\alpha]^{20}_{5461} = +40,5^\circ$ bei $c = 1,1705$), mit l-Camphersulfonsäure das *Bis-l-camphersulfonat der l-Base* ($[\alpha]^{20}_{5461} = -40,7^\circ$ bei $c = 1,2410$); aus dem d-Salz erhält man mit HN_3 die *d-Base* mit $[\alpha]^{20}_{5461} = +14,8^\circ$ (in A.). Beim Aufbewahren von alkoh. Lsgg. der akt. Salze scheiden sich Nadeln eines wl. Salzes aus, dessen Natur noch nicht genau untersucht wurde. — Bei der *Darst. von I* aus Phenylacetonitril über $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(=NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (V) ist Anwendung von reinem Phenylacetonitril wesentlich. Zur Überführung in V erwärmt man 150 g Phenylacetonitril, 250 g Xylol u. 10 g Na 10 Min. auf dem Wasserbad. Ausbeute an I 23 $\frac{1}{2}$ %; F. 112,5—113,5 $^\circ$ (aus A.). — *Phenylacetonitril*. Handelspräparate enthalten beträchtliche Mengen Benzylalkohol u. Benzyläthyläther. Man kocht 420 g Benzylchlorid, 600 ccm A. u. 300 g KCN in 275 ccm h. W., dest. den A. ab, dest. mit Dampf, extrahiert das Destillat mit CCl_4 , trocknet mit Na_2SO_4 u. dest. durch eine Kolonne. Ausbeute 250 g Phenylacetonitril, Kp. 234—235 $^\circ$. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1512—17. Juli. London, Univ., Bedford Coll.) OSTERTAG.

Harold Llewelyn Bassett und Katherine Frieda Taylor, *Die Reaktionen eines Gemisches von Äthyläther, Acetylbromid und Naphthol*. Bei Verss., die Geschwindigkeit der Acetylierung von α - u. β -Naphthol durch Acetylbromid in äth. Lsg. zu ermitteln, wurden unerwartete Resultate erhalten. Konstante Geschwindigkeitswerte wurden nur am Anfang der Rk. beobachtet. Genauere Unterss. zeigten, daß der A. sich an der Rk. beteiligt. Am Ende der Rk. enthalten die Lsgg. C_2H_5Br , Äthylacetat, Essigsäure, Naphthol u. etwas Naphthylacetat; HBr tritt nur intermediär auf. Der Rk.-Verlauf kann durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

1. $C_{10}H_7 \cdot OH + CH_3 \cdot COBr \rightarrow C_{10}H_7 \cdot OH, CH_3 \cdot COBr.$
2. $C_{10}H_7 \cdot OH, CH_3 \cdot COBr \rightarrow C_{10}H_7 \cdot O_2C \cdot CH_3 + HBr.$
3. $2 HBr + (C_2H_5)_2O \rightarrow 2 C_2H_5Br + H_2O.$
4. $C_{10}H_7 \cdot O_2C \cdot CH_3 + H_2O \rightarrow C_{10}H_7 \cdot OH + CH_3 \cdot CO_2H.$
5. $2 CH_3 \cdot CO_2H + (C_2H_5)_2O \rightarrow 2 CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O.$

Die in 1. formulierte Bldg. einer Additionsverb. konnte durch Verss. mit *Bzl.* als Lösungsmittel nachgewiesen werden. — β -Naphthol, das beim Trocknen über P_2O_5 im Vakuum geschm. war, löste sich trotz feinem Pulvern nicht in trockenem Ä. oder Aceton, auf Zusatz von 1 Tropfen W. erfolgte sofort Lsg. Wenn das Schm. vermieden wurde, konnte keine Veränderung der Löslichkeit beobachtet werden. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1568—78. Cardiff, Univ., Coll.) OSTERTAG.

Henry Gilman und Nina B. St. John, *Darstellung von β -Naphthoesäure aus β -Naphthylmagnesiumbromid*. LOEVENICH u. LOESER (C. 1927. I. 1676) erhielten aus dem Umsetzungsprod. von β -Bromnaphthalin u. Mg mit CO_2 keine β -Naphthoesäure, sondern nur 28,5% Dinaphthyl, obwohl das Mg fast ganz verbraucht war. Dies ist auffallend, weil erstens GILMAN, ZOELLNER u. DICKEY (C. 1929. II. 293) β - $C_{10}H_7MgBr$ mit über 83% Ausbeute erhalten haben u. zweitens die Umsetzung von $RMgX$ mit CO_2 meist glatt verläuft. Vf. haben β - $C_{10}H_7MgBr$ nochmals dargestellt u. nach beendeter Rk. zur Lsg. des Nd. das gleiche Vol. *Bzl.* zugesetzt. In einer Probe wurde mittels der Säuretiterung die Ausbeute zu 80% ermittelt. Der Rest wurde nach GILMAN u. PARKER (C. 1925. I. 954) mit CO_2 behandelt u. lieferte ca. 63% β -Naphthoesäure. Außerdem wurden ca. 2,5% β, β' -Dinaphthyl isoliert. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 743—44. 15/7.) LINDENBAUM.

Henry Gilman und C. C. Vernon, *Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und einigen Amidinen von Sulfon-, Sulfon- und Sulfensäuren*. Nach früheren Unterss. (GILMAN u. Mitarbeiter, C. 1926. II. 2896. 1928. II. 1561. 1929. I. 2529) reagieren Sulfonsäurealkylester mit $RMgX$ ganz anders als die Alkylester anderer S-Säuren,

z. B. Sulfin- u. Sulfensäuren. Vff. haben daher an einigen Beispielen festzustellen gesucht, ob sich dieses verschiedene Verh. auch auf die Amide jener S-Säuren erstreckt. Um die reduzierende Wrkg. der Alkyl-MgX-Verbb. zu vermeiden, wurde durchweg C_6H_5MgBr benutzt. Aber wie vorauszusehen, sind die meisten dieser Amide sehr resistent gegen C_6H_5MgBr , selbst bei höherer Temp., d. h. nach Ersatz des meisten Ä. durch Toluol oder Anisol. Nur *Benzolsulfensäurediäthylamid* scheint zum guten Teil wie folgt zu reagieren: $C_6H_5 \cdot S \cdot N(C_2H_5)_2 + C_6H_5MgBr = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5 + (C_2H_5)_2N \cdot MgBr$.

Versuche. *p-Toluolsulfonsäurediphenylamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(C_6H_5)_2$. Mit 5 Moll. C_6H_5MgBr in sd. Ä.-Anisol. 62,5% zurückgewonnen, außerdem Spur Diphenyl u. teerige Prodd. — *Di-p-toluolsulfimid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2NH$. Zu Anfang deutliche Rk., offenbar Ersatz des Imid-H durch MgBr. Dann in sd. Ä.-Toluol. Resultat wie vorst. Außerdem wenig eines Prod. von F. 165° erhalten. — *Benzolsulfinanilid*, $C_6H_5 \cdot SO \cdot NH \cdot C_6H_5$. In sd. Ä.-Toluol. 50% zurückgewonnen, in Ä. 89%. — *Benzolsulfensäurediäthylamid*. Darst. nach LECHER u. HOLSCHNEIDER (C. 1924. II. 182). In sd. Ä. keine Rk. In Ä.-Toluol bei 70° (10 Stdn.) 45,5% zurückgewonnen. Erhalten 69,4% (auf umgesetztes Amid) *Diphenylsulfid* u. 51% $(C_2H_5)_2NH$. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 745—47. 15/7.)

LINDENBAUM.

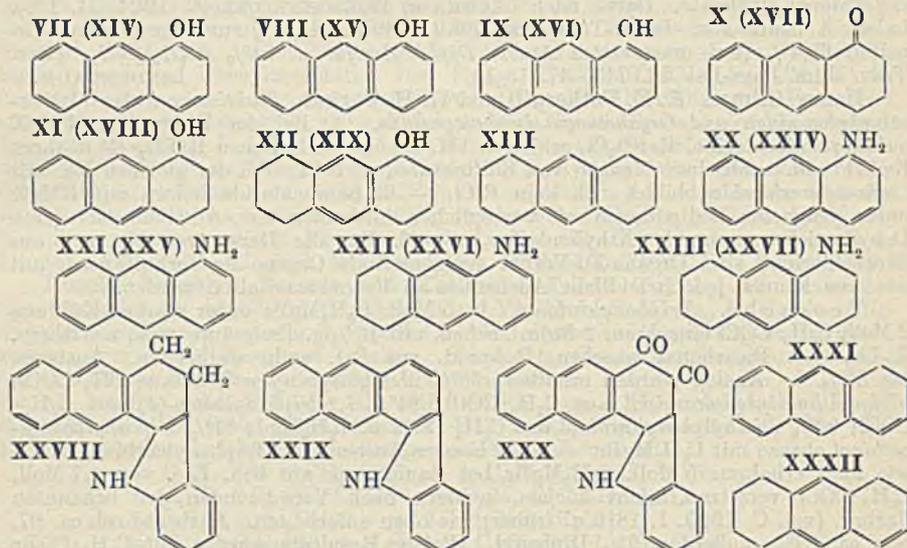
Henry Gilman, R. E. Fothergill und H. H. Parker, *Reaktion zwischen Carbon-säurehalogeniden und Organomagnesiumhalogeniden*. 1. Bei der Einw. von $R'MgX$ auf Arylsulfochloride, $R \cdot SO_2Cl$, erhielten Vff. neben den Sulfonen $R \cdot SO_2 \cdot R'$ u. ihren Red.-Prodd. wechselnde Mengen von Sulfinsäuren u. $R'Cl$. Bei der gleichen Rk. mit *Carbonsäurechloriden* bildet sich kein $R'Cl$. — 2. Säurechloride liefern mit $RMgX$ unter geeigneten Bedingungen mit vorzüglichen Ausbeuten tert. Alkohole oder deren Dehydratisierungsprodd. (Äthylenderivv.). — 3. Für die Darst. von Ketonen aus Säurechloriden sind Organo-Zn-Verbb. geeigneter als Organo-Mg-Verbb. Auch mit letzteren können jedoch leidliche Ausbeuten an Ketonen erhalten werden.

Versuche. *Triphenylcarbinol*. In 5 Moll. C_6H_5MgBr unter starker Kühlung 2 Moll. $C_6H_5 \cdot COCl$ einrühren, 2 Stdn. kochen, mit 10%ig. Essigsäure zers., ausäthern, Ä.-Lsg. mit Bicarbonat waschen, Rohprod. aus Bzl. umkrystallisieren. Ausbeute bis 80%. — Analog wurden erhalten: 39% *Methyldiphenylcarbinol* aus $CH_3 \cdot COCl$; 57% *Athyldiphenylcarbinol* aus $C_2H_5 \cdot COCl$; 84% *1,1-Diphenylbuten-(1)* aus $C_2H_5 \cdot COCl$; 93% *Diäthylphenylcarbinol* aus $C_6H_5 \cdot COCl$ u. C_2H_5MgJ ; 81% *Dipropylphenylcarbinol* ebenso mit C_2H_5MgBr . — Noch bessere Ausbeute an Triphenylcarbinol wurde wie folgt erhalten: 5 Moll. C_6H_5MgBr bei Raumtemp. mit äth. Lsg. von 1,7 Moll. $C_6H_5 \cdot COCl$ versetzen, nicht kochen, sondern nach Verschwinden der bekannten Farbrk. (vgl. C. 1929. I. 1818 u. früher) wie oben aufarbeiten. Ausbeute roh ca. 97, rein ca. 92%, außerdem 7% Diphenyl. Gleiche Resultate wurden mit $C_6H_5 \cdot COBr$ erhalten. — Vers., durch Einw. von C_6H_5MgBr auf eine gesätt. äth. Lsg. von HCl u. CO in Ggw. von $CuCl$ (d. h. naszierendes Formylchlorid) Benzaldehyd zu erhalten, ergaben etwas Phenol, 31% Diphenyl u. 39% Cu . — *Benzophenon*. Lsg. von 0,5 g-Mol. $C_6H_5 \cdot COCl$ in 500 cem Ä. in 4,5 Stdn. mit Lsg. von 0,3 g-Mol. C_6H_5MgBr in 150 cem Ä. versetzt (Kältemischung). Erhalten: 45,2% Benzophenon, 32,6% Triphenylcarbinol, 10,8% Diphenyl. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 748—51. 15/7. Ames [Iowa], State Coll.)

LINDENBAUM.

Julius v. Braun und Otto Bayer, *Katalytische Hydrierungen unter Druck in Gegenwart von Nickelsalzen*. XIII. α - und β -Oxy- und Aminoderivate des Anthracens. (XII. vgl. C. 1928. I. 2086.) Analog zu den beim Anthranol ermittelten Umformungen (C. 1926. I. 1553) konnte man von vornherein mit molekularen Veränderungen rechnen, die durch die Formeln VII—XIX zum Ausdruck gebracht werden, wobei mit den eingeklammerten Ziffern die zum α -Anthrol analoge Reihe des β -Anthrols bezeichnet wird. — In der β -Reihe entsteht XVII direkt aus XIV in sehr geringer Menge; danach greift der H nur zum kleinsten Teil direkt den hydroxylierten Seitenkern, vorwiegend dagegen den Mesokern an. — Aus XV entsteht glatt XVIII \rightarrow XIX \rightarrow XIII. — In der α -Reihe entsteht aus VIII Verb. XI + X, nicht durch Umlagerung von VIII in X, sondern aus XI durch H-Abspaltung. — Bei der Hydrierung von VII entsteht neben X in gleicher Menge VIII; es ist fraglich, ob daneben ein kleiner Teil auch direkt zu X hydriert wird. — Ein Teil des α -Anthrols gibt vor Aufnahme von H ein hochmolekulares Prod., das einer Hydrierung unzugänglich ist. — In dem Red.-Gut ist auch Anthracen vorhanden: durch Abspaltung von H_2O aus α -Tetrahydroanthracenketon. — Bei Weiterhydrierung von X bzw. Zufuhr einer 2 Atome übersteigende Menge H

zu VIII entstehen Tetrahydroanthracen u. das XII entsprechende Octahydro- α -keton, kaum XI, als Endglied XIII. — Die Verschiedenheiten in der α - u. β -Reihe liegen in der Beständigkeit u. Bildungstendenz von XVIII u. X. Ein gemeinsames Merkmal beider Reihen ist die Tendenz des H, unter allen Umständen den hydroxylierten arom. Seitenkern vor dem hydroxylfreien anzugreifen. — Die Hydrierung des α - u. β -Anthramins verlief im Sinne der Formeln XX—XXIII u. XXIV—XXVII. — Die Diazotierung von XXII u. XXVI ließ sich glatt durchführen, desgleichen die weitere Kuppelung, dagegen nicht Ersatz von NH_2 durch OH. — Verb. X ließ sich in XXVIII bis XXX, XVIII u. XIX in XXXI u. anscheinend auch XXXII überführen. — XXVII ist pharmakolog. stark wirksam: krampferregende Wrkg. — Alle im Mesokern hydrierten Verb. zeigen keine Fluorescenz. Von den in den Seitenkernen hydrierten sind ganz oder fast ganz frei von Fluorescenz XXXI u. XXXII, die tetra- u. octahydrierten Amine u. die beiden Octohydroanthrole; schwache Fluorescenz zeigt X u. XVII, sehr starke das ac- α - u. das ac- β -Tetrahydroanthrol, ersteres bläulich, letzteres violett.



Versuche. *meso*-Dihydro- α -anthrol, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$, aus α -Anthrol mit A. + Na; Kp.₁₆ 216—220°; F. 100°, grünlich fluoreszierende Nadeln, aus Bzl.-PAe. — Der bei der Red. von α -Anthrol entstehende dunkelgefärbte, amorphe Stoff ist kein Hydrierungsprod., sondern ein unter Einfluß von Wärme u. Druck entstehendes Umwandlungsprod.; entsteht auch aus α -Anthrol beim Erhitzen in N_2 unter Druck oder bei der Dest.; zers. sich von 250° ab. — *Tetrahydroanthracenketon* gibt mit Na u. A. ein Öl vom Kp.₁₇ 205 bis 213°, das viel H-reicher ist als der dem Keton entsprechende sekundäre Alkohol. — Das Keton gibt bei Siedtemp. *Anthracen*. — Die KMnO_4 -Oxydation gibt ausschließlich Phthalsäure. Bei Kondensationsrkk. zeigt das Keton n. Verh.: *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$; gelbe Krystalle, aus A., F. 116°. Gibt mit w. konz. HCl das *Hydrocarbazolderiv.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}$ (XXVIII); farblose, bläulich fluoreszierende Blättchen, aus Toluol, F. 245°. — Gibt bei Siedtemp. oder mit sd. Nitroblz. oder Dest. mit Pb-Oxyd oder Cu-Pulver das *Carbazol* $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}$ (XXIX); gelbe Blättchen von gelbgrüner Fluorescenz, F. 325°; l. in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe. — Gibt in sd. Eg.-Lsg. mit Chromsäure das *ortho*-Chinon $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (XXX); braune Krystalle, schm. nicht bei 360°; gibt mit Zn-Staub u. Alkali in der Wärme eine braune Küpe. — Dihydroanthrol gibt in 30%ig. Dekalinlsg. bei 210° mit H nach Aufnahme von wenig mehr als 2 Atomen H eine Krystallmasse A u. ein PAe.-Filtrat B. A enthält: ac- α -Tetrahydroanthrol, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$, fast farblose Krystalle, aus Lg., F. 109—110°; verunreinigt durch einen H-ärmeren Stoff. Oxydiert sich leicht zum α -Tetrahydroanthracenketon, F. 90°. — *Semicarbazon* des Ketons, F. 250°. — *Phenylurethan*, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$; aus CH_3OH , F. 153 bis 154°. — Die tiefer schm. Bestandteile von A stellen Gemenge von Tetrahydroanthrol u. Tetrahydroanthracenketon dar. — Das PAe.-Filtrat B gibt ein Semi-

carbazon (B') u. Tetrahydroanthracen. Durch Zers. von B' mit sd. alkoh.-wss. HCl wurde erhalten α -Tetrahydroanthracenketon u. α -Octahydroanthracenketon, $C_{10}H_{16}O$ (entsprechend dem Alkohol XII). — Tetrahydroanthracenketon konnte nicht mit nur 2—4 Atomen H beladen werden; die Aufnahme ging bis zu 6 Atomen u. ergab Tetrahydroanthracen + Octahydroverb., daneben das Tetrahydroketon X u. reines α -Tetrahydroanthracenketon. — Die mit VIII u. X erhaltenen Resultate liefern ein Verständnis für die ganz mit ihnen konformen Ergebnisse, die mit α -Anthrol bei der ergebigeren Hydrierung erzielt wurden. Das Phenol gibt bei 200—220° mit 5 Atomen H das Anthrolpolymerisations- bzw. Kondensationsprod., *Tetrahydroanthracen* u. *Tetra-* u. *Octahydroanthracenketon*. Die erschöpfende Hydrierung des α -Anthrols gab neben dem Polymeren *Octahydroanthracen*. — β -Anthrol, hellgelbe Krystalle, aus Bzl., F. 255°. — *meso-Dihydro- β -anthrol*, aus β -Oxyanthron mit Na + Amylalkohol; Kp.₁₈ 220—225°; aus Bzl.-PAe., F. 129°; entsteht auch aus β -Oxyanthrachinon mit Zn-Staub u. 20%ig. NaOH bei 150° im Autoklaven. — β -Anthrol gibt bei etwas über 200° bei Zuführung von 2 Atomen H *meso-Dihydro- β -anthrol* u. einen in Alkali unl. Teil, aus dem ein Semicarbazon A u. aus dessen Filtrat eine Krystallmasse B erhalten wurde. — B enthält *ac-Tetrahydro- β -anthrol*, $C_{10}H_{14}O$; weiße Blättchen, aus Bzl., F. 148°, mit schwacher violetter Fluorescenz; zeigen in Lsg. blaue Fluorescenz, unl. in Alkali. — *Acetylverb.* $C_{12}H_{16}O$; aus CH_3OH , F. 75—76°. — *Phenylurethan*, $C_{21}H_{19}O_2N$, Nadeln, aus A., F. 150°. — *Pikrat*, $C_{29}H_{17}O_8N_3$, orangefarbige Nadeln, aus Bzl., F. 142°. — Läßt sich nicht zum β -Keton oxydieren; gibt mit $KMnO_4$ nur Phthalsäure. — Sein Phenylurethan gibt bei der Dest. bei Atmosphärendruck *1,2-Dihydroanthracen*, $C_{14}H_{12}$ (XXXI), von Vff. als *1,2-Diacen* bezeichnet; farblose Blättchen, aus A., F. 150°. — *Pikrat*, ziegelrote Nadeln, aus A., F. 115°. — *Dibromid*, $C_{14}H_{12}Br_2$, aus PAe., F. 102°. — Das Semicarbazon A (s. o.) gibt in h. A. mit konz. HCl das α -*Tetrahydroanthracenketon*, $C_{10}H_{12}O$ (XVII); aus Lg., F. 148—150°; gibt mit alkoh. Alkali beim Schütteln in Ggw. von Luft tief indigoblaue Färbung. — *Semicarbazon*, $C_{15}H_{15}ON_3$, aus A., F. 250°. — Zufuhr von 2 Atomen H zum *meso-Dihydro- β -anthrol* gibt α -*Tetrahydroanthrol*, daneben ein Gemisch von *ac-Tetrahydro-* u. *ac-Octahydro- β -anthrol* (XVIII u. XIX). — Tetrahydroanthrol gibt bei weiterer Zufuhr von 4 H *Octahydro- β -anthrol*, $C_{14}H_{18}O$ (XIX); farblose Blättchen, F. 122°; schwach blaue Fluorescenz. Daneben entsteht ein Gemisch von *Tetra-* u. *Octahydroanthracen*. — *Phenylurethan*, $C_{21}H_{23}O_2N$, aus XIX, F. 183°. — Letzteres gibt bei der Trockendest. *Hexahydroanthracen*, *Hexacen*, $C_{14}H_{16}$ (XXXII); farblose Blättchen, aus h. CH_3OH , F. 70°. — Verschluckt in CS_2 -Lsg. nur wenig Br; die Farbe verschwindet nach einiger Zeit unter HBr-Abspaltung. — *Tetrahydroanthracen* gibt bei Red. mit Amylalkohol u. Na eine Verb., Kp.₁₄ 162 bis 163°; gelblich weiße Blättchen, F. 57—59°, aus A.; annähernde Zus. eines Hexacens, bildet kein Pikrat, verhält sich wie XXXII gegen Br. — α -*Aminoanthrachinon* gibt mit konz. NH_3 u. Zn-Staub, Cu-Pulver u. k. wss. KOH im Autoklaven bei 100—120° *meso-Dihydro- α -anthramin*, $C_{14}H_{13}N$ (XXI), Krystalle, aus Bzl.-PAe., F. 85°; färbt sich an der Luft allmählich gelb unter Bldg. von Anthramin; wird durch Dehydrierung bei höherer Temp. (Dest. bei 17 mm u. 245°) u. kleine Mengen Natur-Cu übergeführt in α -*Anthramin* (XX); F. 127°. — Gibt mit sd. Eg. α,α -*Dianthramin*, $C_{28}H_{19}N$; gelbe Krystalle, aus Xylol, F. 252°. — *Acetylderiv. des α -Anthramins*, $C_{16}H_{13}ON$; fast farblose Krystalle, aus A., F. 212°. — α -Anthramin gibt in 25%ig. Dekalinlsg. bei 200° mit 8 Atomen H *Octahydroanthracen* u. *Octahydroanthramin*, $C_{14}H_{19}N$ (XXIII); Kp.₁₅ 188 bis 193°; riecht schwach bas.; zieht CO_2 an. — *Pikrat*, sintert um 220°, Zers. bei 255°. — *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{21}ON$, weiße Nadeln, aus Bzl., F. 185°. — Daneben entsteht *Tetrahydroanthramin*, $C_{14}H_{15}N$ (XXII); Kp.₁₄ 210—220°; weiße Nadeln, aus PAe., F. 97°. Färbt sich an der Luft schwach gelblichgrün. — *Pikrat*, Zers. 180°. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{17}ON$, F. 190°. — Die alkoh. Lsg. der Base gibt mit wss. Diazoniumchloridlsg. dunkelbläulich gefärbte Krystalle: *Aminoazoverb.*, $C_{20}H_{19}N_3$, ziegelrot, aus Bzl., F. 170°. In W. suspendiertes Sulfat des Tetrahydroanthramins gibt mit Nitrit bräunlichgelbe Lsg., die mit R-Salz gut kuppelt. — Führt man dem α -Anthramin bei 200° nur 4 Atome H zu, entsteht im wesentlichen ein Gemisch von Tetrahydro- u. etwas *meso-Dihydroanthramin*. Im Gegensatz zur Hydrierung mit 8 H besteht der nicht bas. Teil nicht allein aus KW-stoffen, sondern aus *Tetrahydroanthracen* + *Tetrahydroanthracenketon* (X). — β -*Aminoanthrachinon* gibt mit konz. NH_3 , W. u. Zn-Staub u. weiterem Erwärmen mit 50%ig. KOH + W. β -*Anthramin*. Gibt in 20%ig. Dekalinlsg. bei 180° mit 2 Atomen H *meso-Dihydro- β -anthramin*, F. 88—90°. — *Chlorhydrat*, Zers. etwas über 300°. — *Pikrat*, Zers. 190°, Dunkelärfung von 175° ab. — β -Anthramin gibt beim Einpressen

von 4 Atomen H *ac*- β -Tetrahydroanthranol (XVIII) u. Tetrahydroanthracen u. als bas. Bestandteile *ac*-Tetrahydro- β -anthramin u. Octahydro- β -anthramin (XXVII). — *ac*-Tetrahydro- β -anthramin, $C_{14}H_{15}N$ (XXVI), schwach grünlich gefärbte Blättchen, F. 154°. — *Pikrat*, $C_{20}H_{18}O_7N_4$, goldgelbe Nadeln, aus A., färbt sich von 200° ab dunkel, Zers. bei 215°. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{17}ON$, farblose, fest schwach, in Lsg. stark violett fluoreszierende Nadeln, F. 159—160°. — *Phenylthioharnstoff*, F. 127°. — Verhält sich beim Diazotieren wie die entsprechende α -Verb. — *Aminoazoverb.* aus XXVI + diazotiertem Anilin, $C_{20}H_{19}N_3$, die den Rest $C_6H_5N=N$ — wohl in α -Stellung benachbart zu NH_2 trägt; rote Blättchen, F. 174°. Verb. XXVI ist sehr beständig, wird mit 10%₀ig. KOH im Rohr bei 160° nicht wesentlich verändert. Während β -Anthramin mit sd. Eg. nur zum Teil acetyliert, im übrigen in β, β -Dianthramin verwandelt wird, scheidet XXVI nur eine Spur einer Verb. vom F. 280° ab, im übrigen wird sie quantitativ acetyliert. — *Octahydro- β -anthramin*, $C_{14}H_{15}N$, F. 69—70°; farb- u. geruchlos, zieht CO_2 an. — *Pikrat*, $C_{20}H_{20}O_7N_4$, färbt sich von 230° ab dunkel, F. 245°. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{21}ON$, F. 165°. — Zur Verb. XXVI kann man als zum fast alleinigen Red.-Prod. kommen, wenn man dem meso-Dihydroanthramin genau 2 Atome H zuführt. — Führt man dem Anthramin bei 180—200° mehr als 4 Atome H zu, so erlehmt die Aufnahme nach Absorption von ca. 6 H. Bei nochmaliger Hydrierung des Red.-Prod. werden bei 230° weitere 4 Atome H aufgenommen. Isoliert wurden: *ac*-Tetrahydro- β -anthramin, Octahydro- β -anthramin, Octahydro- β -anthrol, F. 120° (Phenylurethan, F. 185°) u. Octahydroanthracen, F. 73°. (LIEBIGS Ann. 472. 90 bis 121. 16/7. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCIU.

Max Phillips, *Die Chemie des Anthrachinons*. Übersichtsreferat über Bldg. u. Rkk. des Anthrachinons. (Chem. Reviews 6. 157—74. März.) OSTERTAG.

G. Komppa, *Untersuchungen in der Thionaphthengruppe*. Unsere Kenntnisse von den einfachen Derivv. des Thionaphthens sind noch recht lückenhaft. Vf. hat zuerst die Darst. des 3-Nitrothionaphthens verbessert. Die Natur eines dabei auftretenden sauren Zwischenprod. konnte noch nicht aufgeklärt werden. — Die Red. des Nitroderiv. gelingt zwar leicht, u. das 3-Aminothionaphthen geht auch mit W.-Dampf als farbloses Öl über, färbt sich aber beim Aufnehmen in Ä. u. noch mehr beim Abdest. des letzteren rot, konnte auch im Vakuum u. CO_2 -Strom nicht dest. werden, so daß seine Isolierung bisher unmöglich war. Ebensovienig gelang die Darst. eines Pt- oder Au-Salzes, eines Harnstoff- oder Thioharnstoffderiv., wohl aber die des *N*-Acetyl- u. *N*-Benzoylderiv., welche gut krystallisieren. Das Amin ist in sehr verd. HCl diazotierbar u. liefert mit β -Naphthol u. Salicylsäure rote Azofarbstoffe, welche jedoch noch nicht rein isoliert werden konnten. Überführung der Diazoniumlg. in das Phenol oder Nitril gelang wieder nicht. Um sicher zu sein, daß 3-Aminothionaphthen vorliegt, hat Vf. dieses auch nach FRIEDLÄNDER (LIEBIGS Ann. 351 [1907]. 412) dargestellt u. mit obigem Präparat ident. befunden. — In dem neu dargestellten 3-Bromthionaphthen sitzt das Br äußerst fest. Sd. 30%₀ig. NaOH wirkt nicht ein. Mit methylalkoh. KOH wurde eine Säure $C_9H_{10}O_2S$ erhalten, deren Konst. noch aufzuklären ist. — Auch das vom Vf. schon früher erhaltene 2,3(?) -Dibromthionaphthen ist sehr resistent gegen sd. 30%₀ig. KOH u. 17%₀ig. HNO_3 . Neu dargestellt wurde 2,3(?) -Dichlorthionaphthen. — FRIEDEL-CRAFTSCHE Synthese führte zum 3-Acetylthionaphthen oder Methylthionaphthyl-(3)-keton. Konst.-Beweis durch Oxydation zu einer von der bekannten Thionaphthen-2-carbonsäure verschiedenen Säure, welche nur Thionaphthen-3-carbonsäure sein kann. — Sulfonierung ergab nur je einmal eine reine Mono- u. Disulfonsäure als Na-Salze, sonst immer Gemische beider.

Versuche. 3-Nitrothionaphthen, $C_9H_7O_2NS$. In Lsg. von Thionaphthen in 4 Teilen Eg. unter Eiskühlung Gemisch von stickoxydfreier rauch. HNO_3 u. Eg. (1:1) einrühren, u. zwar pro g Thionaphthen 1,5 cem HNO_3 , nach 6 Stdn. in Eiswasser gießen, Nd. mit Dampf dest. Nadeln aus A., F. 78°. Ausbeute ca. 70%₀. — Bei weniger HNO_3 u. kürzerer Zeit entsteht ein krystallin. Zwischenprod., aus Aceton oder A., F. 154,5°, mit NaOH titrierbar. — *Sn-Doppelsalz des 3-Aminothionaphthens*, $C_{16}H_{16}N_2Cl_6S_2Sn$. Aus vorigem in A. mit $SnCl_2$ u. konz. HCl bei 24-std. Stehen. Graubraune Nadeln aus A.-Bzl., F. 204°. — 3-Acetaminothionaphthen, $C_{16}H_{20}ONS$. Voriges nach Übersättigen mit NaOH mit Dampf dest., wss. Suspension mit Acetanhydrid schütteln. Silberglänzende Tafelchen aus W., F. 166—167°. — 3-Benzoylaminothionaphthen, $C_{15}H_{11}ONS$. Mit C_6H_5COCl . Aus A., F. 132°. — *Na-Thionaphthensulfonal*, $C_8H_5O_3S_2Na$. Unter Kühlung mit 75%₀ig. H_2SO_4 versetzen, längere Zeit schütteln, mit $BaCO_3$ neutralisieren, mit Na_2CO_3 fällen, verdampfen. Mkr. Blättchen

aus A. — *Na-Thionaphthendisulfonat*, $C_8H_6O_2S_3Na_2$. Durch 24-std. Schütteln über 95%ig. H_2SO_4 . — *3-Bromthionaphthen*, C_8H_5BrS . Mit Br in Chlf., nach Stehen über Nacht mit W. waschen usw. Stark lichtbrechendes Öl, Kp_{13} 136—137°, $Kp_{752.5}$ 269°, D_{20}^4 1,6294, mit W.-Dampf leicht flüchtig. — *Säure* $C_9H_{10}O_2S$. Voriges mit starkem methylalkoh. KOH im Rohr 36 Stdn. auf 200—210° erhitzen, nach Zusatz von W. Dampf durchblasen, alkal. Lsg. mit HCl fällen, h. filtrieren. Schuppen aus verd. A., F. 125°, l. in Soda. — *2,3(?)-Dibromthionaphthen*, $C_8H_4Br_2S$. Mit Bromwasser. F. 57,5°. — *2,3(?)-Dichlorthionaphthen*, $C_8H_4Cl_2S$. Durch Einleiten von Cl in die CCl_4 -Lsg. des Thionaphthens. Kp_{10} 125—127°, Nadeln aus A., F. 54°. — *Methylthionaphthyl-(3)-keton*, $C_{10}H_8OS$. Lsg. von Thionaphthen u. $CH_3 \cdot COCl$ in CS_2 unter Eiskühlung langsam mit $AlCl_3$ versetzen. Temp. allmählich auf 8—10° u. nach 24 Stdn. auf 40° erhöhen, mit Eiswasser u. HCl zers., mit Dampf dest., Rückstand ausäthern. Kp_{13} 165 bis 170°, Nadeln aus A., F. 64°. Ausbeute höchstens 30%. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{11}ON_3S$, Körnchen aus A., F. 244—245°, swl. — *Thionaphthen-3-carbonsäure*, $C_9H_6O_2S$. Suspension des vorigen in W. u. etwas Bzn. mit NaOBr-Lsg. 15 Stdn. schütteln, Filtrat mit HCl fällen. Körnchen aus verd. A., F. 174—175°, fast unl. in W., mit W.-Dampf flüchtig. (Journ. prakt. Chem. [2] 122. 319—31. Juli. Finnland, Techn. Hochsch.) LB.

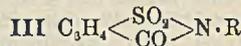
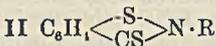
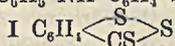
K. v. Auwers und F. Bergmann. *Weitere Untersuchungen über die relative Haftfestigkeit organischer Radikale.* (Vgl. C. 1929. I. 70 u. früher.) KNORR u. OETTINGER (LIEBIGS Ann. 279 [1894]. 247) haben gefunden, daß *3,4,4,5-Tetramethylpyrazol* durch Anlagerung u. Wiederabspaltung von CH_3J , d. h. über das *Jodmethylat I*, zu *1,3,4,5-Tetramethylpyrazol* isomerisiert wird. Um den Rk.-Verlauf kennen zu lernen u. gleichzeitig weitere Aufschlüsse über die relative Haftfestigkeit verschiedener Radikale am C u. N zu erhalten, wurde obige Rk. mit anderen Alkyljodiden durchgeführt. Die zu erwartenden *1-Alkyl-3,4,5-trimethylpyrazole* wurden zum Vergleich durch Alkylierung des *3,4,5-Trimethylpyrazols* synthetisiert. Zur Spaltung wurden die Salze vorsichtig bis zum F. erhitzt, das Alkyljodid übergetrieben, der Rückstand im Vakuum dest. In den meisten Fällen entstanden beide möglichen Spaltbasen nebeneinander, welche durch fraktionierte Fällung der Pikrate in Ä. getrennt wurden. Teils tritt also ein CH_3 der gem. Gruppe aus, teils wandert es zum N, von dem sich zuvor das Alkyl abgelöst hat. Vff. haben das prozentuale Verhältnis berechnet, in welchem das CH_3 vom C u. die verschiedenen Alkyle vom N abgespalten wurden, u. für letztere folgende Zahlen gefunden: C_2H_5 26, C_3H_7 11, $i-C_3H_7$ 0, Allyl 65, Benzyl 66,5; Ergänzung zu 100 = Abspaltung des CH_3 vom C. Allyl u. Benzyl haften also, wie schon oft festgestellt, weit loser am N als echte Alkyle; $i-C_3H_7$ haftet hier fester als C_3H_7 ; das CH_3 am C sitzt locker, aber doch fester als Allyl u. Benzyl am N. — Bei ganz andersartigen Unterss. (v. AUWERS u. Mitarbeiter, C. 1928. I. 1853. II. 146) hatte sich ergeben, daß C_2H_5 am C weniger fest haftet als CH_3 . Um zu prüfen, ob dies auch hier zutrifft, wurden Spaltverss. mit *quart. Salzen* aus *3,5-Dimethyl-4,4-diäthylpyrazol* ausgeführt. Die prozentuale Abspaltung der N-Alkyle betrug: CH_3 21, C_3H_7 u. $i-C_3H_7$ 0, Allyl 10, Benzyl 24,5; Ergänzung zu 100 = Abspaltung des C_2H_5 vom C. Letzteres haftet also auch hier weniger fest am C als CH_3 . Auffallend ist, daß hier vom Benzyl kaum mehr u. vom Allyl sogar weniger abgespalten wird als vom CH_3 . Dies konnte mit der ungleichen Höhe der FF. u. Zers.-Punkte zusammenhängen. Einige Verss. wurden daher bei höherer Temp. wiederholt. Diese verringert jedoch lediglich die Unterschiede in der Bindefestigkeit, ohne die Verhältnisse im ganzen zu verändern. — Im *3,5-Diphenyl-4,4-diäthylpyrazol* sollten wegen der viel Valenz beanspruchenden Phenyle die Äthyle besonders fest sitzen. Wider Erwarten spaltete jedoch das *Jodmethylat* beim Erhitzen ausschließlich C_2H_5J ab unter Bldg. von *1-Methyl-4-äthyl-3,5-diphenylpyrazol*. — Vorst. Versuchsreihen bestätigen die bekannte Reihenfolge der Haftfestigkeit von Radikalen am N u. beweisen ferner, daß gleiche Radikale am N fester haften als am C, u. daß C_2H_5 am C loser haftet als CH_3 .

Anschließend haben sich Vff. mit einer anderen Klasse spaltbarer Pyrazolderivv. beschäftigt. Nach KNORR (LIEBIGS Ann. 293 [1896]. 1), ferner JACOBSON u. JOST (LIEBIGS Ann. 400 [1913]. 212) werden die *Antipyrinpseudojodalkylate* vom Typus II beim Überhitzen ausschließlich in R'J u. Antipyrine gespalten, selbst wenn R = Benzyl ist. Vff. haben die Rk. am *Antipyrinpseudojodäthylat* nochmals bestätigt. Alkyle haften also am O viel weniger fest als am N. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den *Thiopyrinpseudojodalkylaten* vom Typus III. Nach Verss. von MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 331 [1904]. 197) scheinen Alkyle am S fester zu haften als am N. Die von diesem Autor gezogenen Schlüsse sind jedoch unsicher, weil Thiopyrine bei der Dest. in Pseudo-

$C_{17}H_{10}N_2$. Aus Äthylidibenzoylmethan (Darst. verbessert; F. 87°) u. N_2H_4 -Hydrat. Nadelbüschel aus A., F. 167°, unl. in HCl. Pikrat konnte nicht erhalten werden. — *1-Methylderiv.*, $C_{18}H_{18}N_2$. Bei 130—140°. Kp.₁₅ 200—220°, Nadeln aus A., F. 80—82°. Pikrat, F. 138—139°. — *1-Äthylderiv.*, $C_{16}H_{20}N_2$, Nadeln aus CH_3OH , F. 63—64°, l. in HCl. Pikrat, F. 122,5—123,5°. — *1-Benzylderiv.*, $C_{24}H_{22}N_2$, Nadelbüschel aus CH_3OH , F. 83—83,5°. Pikrat, F. 111,5—112,5°. — *3,5-Diphenylpyrazolpikrat*, F. 161 bis 163°. — *Thiopyrinpseudopropylat*, $C_{14}H_{19}N_2JS$ (III, R = CH_3 , R' = C_3H_7). Aus Thiopyrin u. C_3H_7J in sd. A., mit Ä. fallen. Nadeln aus A. + Ä., F. 138,5—139,5°. — *Pseudopropylat*, $C_{15}H_{21}N_2JS$, Nadeln, F. 95—96°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazol-jodpropylat*, $C_{13}H_{10}N_2J_2$. Aus 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol u. C_3H_7J bei 150° (10 Stdn.). Blättchen, F. 225—226°. Umwandlung in das in W. ll. Chlorpropylat gelang glatt, aber dieses lieferte mit NaSH (MICHAELIS, l. c.) ein nicht zu reinigendes Öl.

Anhang: Zur Spektrochemie der Antipyridine. Entspricht das Antipyridin der üblichen KNORRSchen Formel, so sollte es dem *1-Phenyl-3,4,4-trimethylpyrazolon-(5)*, für das nur die Ketonformel in Frage kommt, opt. ähnlich sein; entspricht es aber der MICHAELISschen Phenolbetainformel, so sollte es Verbb. wie *1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-* u. *-5-[methylmercapto]-pyrazol* opt. ähnlich sein. Statt des zu hoch schm. Antipyridins wurden sein *4-Methylderiv.* u. *Homoantipyridin* untersucht. Die gefundenen Zahlen sprechen mehr für die KNORRSche Formel. Allerdings ist zu bedenken, daß das Phenyltrimethylpyrazolon dem Antipyridin nicht ganz gleichartig gebaut ist, u. daß sich die theoret. Werte für die Betainformeln nicht sicher berechnen lassen. — *4-Methylantipyridin*, $D_{90,2}^{20} 1,0679$, $n_{D,2}^{90} H_0 = 1,56064$ (andere n-Werte im Original). KNORRSche Formel: $E \Sigma D_{90,2}^{20} = +1,27$, $E \Sigma D_{20}^{90} = +0,9$, $E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}) = +48\%$. Betainformel: $E \Sigma D_{90,2}^{20} = +0,07$, $E \Sigma D_{20}^{90} = -0,25$, $E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}) = +33\%$. — *Homoantipyridin*, $D_{90,7}^{20} 1,0692$, $n_{D,7}^{90} H_0 = 1,55566$. KNORRSche Formel: $E \Sigma D_{90,7}^{20} = +1,01$, $E \Sigma D_{20}^{90} = +0,7$, $E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}) = +43\%$. Betainformel: $E \Sigma D_{90,7}^{20} = -0,19$, $E \Sigma D_{20}^{90} = -0,5$, $E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}) = +28\%$. — *1-Phenyl-3,4,4-trimethylpyrazolon-(5)*, $D_{90,8}^{20} 1,0435$, $n_{D,8}^{90} H_0 = 1,53468$, $E \Sigma D_{90,8}^{20} = +1,17$, $E \Sigma D_{20}^{90} = +0,95$, $E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}) = +31\%$. — *1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol*, $D_{21,6}^{20} 1,1147$, $n_{D,6}^{21} H_0 = 1,57533$, $E \Sigma D_{20}^{21} = +0,8$, $E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}) = +27\%$. — *1-Phenyl-3-methyl-5-[methylmercapto]-pyrazol*, $D_{21,0}^{20} 1,1464$, $n_{D,0}^{21} H_0 = 1,60875$, $E \Sigma D_{20}^{21} = +0,5$, $E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}) = +22\%$. (LIEBIGS Ann. 472. 287—314. 26/7. Marburg, Univ.) Lb.

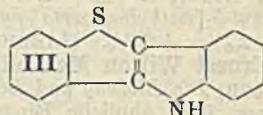
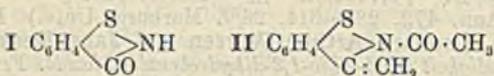
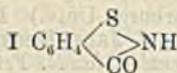
Ernest Wilson McClelland, Leonard Arthur Warren und Jane Henrietta Jackson, Die Bildung und Beständigkeit der 2-Thio-1,2-dihydrobenziso-thiazole. Frühere Unters. über ähnliche Ringsysteme vgl. McCLELLAND u. LONGWELL, C. 1924. I. 668, u. McCLELLAND u. GAIT, C. 1926. II. 422. *2,3-Dithiosulfiden* (I) kondensiert sich mit primären Aminen zu Thiobenzisothiazolen II, die durch Oxydation in N-substituierte Sulfidine III übergehen. Die CS-Verbb. sind beständiger als die entsprechenden CO-Verbb.; H_2S führt die Verbb. II wieder in I über; SO_2 bewirkt keine Red., während die CO-Verbb. sowohl durch H_2S als durch SO_2 zu den Disulfiden ($R \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S$)₂ reduziert werden. Die erhöhte Stabilität der S—N-Bindung beruht auf einer Erhöhung des positiven Charakters des Ringschwefelatoms. — Verss., *2-Thio-1,2-dihydrobenziso-thiazol* (II, R = H) darzustellen, waren erfolglos. Einw. von NH_3 auf I lieferte ein teeriges Prod.; Umsetzung von 2-Keto-1,2-dihydrobenziso-thiazol mit P_2S_5 lieferte ($H_2N \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot S$)₂ (IV), das weiter in I übergeht. I entsteht auch bei anderen Rkk., die zu IV führen sollten; z. B. aus P_2S_5 u. ($H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S$)₂ oder aus H_2S u. $NC \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CN$ sowie außerdem bei der Einw. von P_2S_5 auf ($C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S$)₂.



Versuche. *2-Dithiobenzoyl*. Man setzt 30 g Thio-salicylsäure u. 40 ccm Thio-essigsäure gleichzeitig unter Rühren zu 300 ccm k. konz. H_2SO_4 . — *2,3-Dithiosulfiden*, $C_6H_4S_3$ (I). Aus 2-Dithiobenzoyl u. P_2S_5 in sd. Xylol. Rote Nadeln oder Tafeln aus Bzl. oder A. F. 94—95°. Das Verf. von MANESSIER (C. 1916. II. 490) liefert nur sehr geringe Ausbeuten. — *2-Thio-1-methyl-1,2-dihydrobenziso-thiazol*, $C_8H_9NS_2$ (H, R = CH_3). Aus I u. Methylamin in wss. A. Gelbe Tafeln aus Bzl. F. 138—139°. Wl. in A., Bzl. u. in 2-n. HCl, unl. in Alkali. — *2-Thio-1-äthyl-1,2-dihydrobenziso-thiazol*, $C_9H_9NS_2$ (II, R = C_2H_5). Aus I u. wss. alkoh. Äthylamin. Tafeln aus Bzl.-Lg. F. 63 bis 64°. In organ. Mitteln leichter l. als das Methylderiv., l. in konz. HCl, unl. in Alkali. — *2-Thio-1-benzyl-1,2-dihydrobenziso-thiazol*, $C_{14}H_{11}NS_2$ (II, R = $CH_2 \cdot C_6H_5$). Aus I u. Benzylamin in sd. A. Tafeln aus A. F. 122—123°. — *2-Thio-1-phenyl-1,2-dihydrobenziso-thiazol*, $C_{13}H_9NS_2$ (II, R = C_6H_5). Aus I beim Kochen mit Anilin. Krystalle

aus A. F. 77°. — 2,2'-Dithiobenzmethylamid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S})_2$. Aus 2-Keto-1-methyl-1,2-dihydrobenzisothiazol u. SO_2 in A. Nadeln. F. 217°. — 2,2'-Dithiobenzamid, F. 243°, analog aus 2-Keto-1-phenyl-1,2-dihydrobenzisothiazol. — *N*-Methyl-*o*-benzoylsulfimid, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$ (III, R = CH_3). Aus dem Methylderiv. I oder 2,2'-Dithiobenzmethylamid u. H_2O_2 in Eg. Nadeln aus W. F. 131—133°. Analog aus den Isothiazolen: *N*-Äthyl-*o*-benzoylsulfimid, F. 94—94,5°; *N*-Benzyl-*o*-benzoylsulfimid, F. 111,5—113,5° oder 110,5—112,5°; aus dem Isothiazol u. aus dem Disulfid: *N*-Phenyl-*o*-benzoylsulfimid, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$, F. 191°; aus den Disulfiden: *N*-Propyl-*o*-benzoylsulfimid, F. 75—76°; *N*-*o*-Tolyl-*o*-benzoylsulfimid, F. 173°. — 2,2'-Dithiobenzonitril, $\text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$. Aus 2,2'-Dithiobenzamid u. P_2O_5 in sd. Xylol. Schwach gelbe Tafeln aus A. F. 102—103°. Mit H_2S in alkoh. NaOC_2H_5 -Lsg. bei 0° entsteht 2,3-Dithio-sulfinden. (Journ. chem. Soc., London 1929, 1582—88. Juli. London, Kings Coll.) OST.

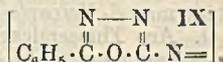
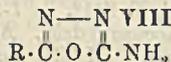
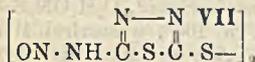
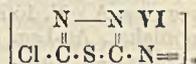
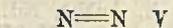
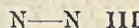
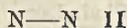
Ernest Wilson McClelland, Die Bildung von Thionaphthindol. 2-Keto-1,2-dihydrobenzisothiazol (I) gibt mit Acetanhydrid leicht das *N*-Acetylderiv. (MC CLELLAND u. LONGWELL, C. 1924. I. 668); bei Ggw. von Na-Acetat oder K-Acetat verläuft die Rk. ähnlich der Bldg. von Methylenphthalid aus Phthalsäureanhydrid u. Acetanhydrid; es entsteht 1-Acetyl-2-methylen-1,2-dihydrobenzisothiazol (II). Als Nebenprodd. der Rk. entstehen 2-Acetyl-3-oxy-1-thionaphthen u. *o*-Mercaptoacetophenon. Letzteres wurde durch Darst. des Semicarbazons u. durch Umsetzung mit Phenylhydrazin nachgewiesen. Eine nähere Unters. letzterer Rk. zeigte, daß kein einfaches Phenylhydrazon entsteht; das Rk.-Prod. geht auch unter milden Bedingungen rasch in das tricycl. Indolderiv. III über, dessen Konst. durch Synthese aus 3-Oxy-2-onitrophenylthionaphthen bewiesen wurde. Da nach ROBINSON u. ROBINSON (C. 1919. I. 847) die Hydrazone enolisierter Aldehyde u. Ketone leicht Indole geben, muß man annehmen, daß die *o*-ständige SH-Gruppe die Enolisierung des CO erleichtert, denn Acetophenonphenylhydrazon geht ziemlich schwierig in ein Indol über. — I ist ebenfalls enolisiert u. gibt in A. purpurne FeCl_3 -Rk.; das entsprechende Sulfon zeigt keine Andeutungen für Enolbldg., auch Phthalimidin, Phthalimid u. Hydrindon haben anscheinend keine merkliche Enolisierungstendenz.



Versuche. 1-Acetyl-2-methylen-1,2-dihydrobenzisothiazol, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ONS}$ (II). Aus I, Acetanhydrid u. frisch geschm. K-Acetat bei 120°. Tafeln aus A. F. 168—170°. Beim Kochen mit 2-n. HCl entsteht 3-Oxythionaphthen, bei der Einw. von Br in Chlf. eine Bromverb., $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ONBrS}$, Nadeln aus A., F. 201—202°. — Die öligen Nebenprodd. bei der Bldg. von II liefern 2-Acetyl-3-oxythionaphthen u. *o*-Mercaptoacetophenon (?) (Semicarbazon, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$, Nadeln aus A., F. 235° [Zers.]). — Thionaphthindol, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NS}$ (III). Aus *o*-Mercaptoacetophenon u. Phenylhydrazin in Eg., aus diazotiertem *o*-Aminoacetophenon durch Umsetzung mit Kaliumäthylxanthogenat (bei Anwendung großer Mengen kann Explosion erfolgen), Erwärmen mit KOH u. nachfolgende Erwärkung mit Phenylhydrazin oder aus Thiosalicylsäure durch Umsetzung mit *o*-Nitrobenzylchlorid u. KOC_2H_5 u. Red. mit Zinkstaub u. Eg. Tafeln aus A. F. 252 bis 253°. Unl. in NaOH, l. in organ. Mitteln. Die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit Isatin eine blaue, mit Phenanthrenchinon eine rote Färbung. Schwer reduzierbar. Sd. konz. HCl wirkt nicht ein. Konz. HNO_3 gibt eine intensiv gelbe Färbung. Acetylverb., $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ONS}$. Nadeln aus A. F. 160—161°. (Journ. chem. Soc., London 1929, 1588—93. Juli. London, Kings College.) OSTERTAG.

R. Stollé und K. Fehrenbach, Über Aminoabkömmlinge von 1,3,4-Thio- und Furodiazolen. Die von FREUND u. MEINECKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29 [1896], 2511) als „Iminothiobiazoline“ bezeichneten Verbb. I (R = H u. CH_3) reagieren in starker HCl wie 2-Amino-1,3,4-thiodiazole (II), denn sie lassen sich diazotieren u. mit Phenol kuppeln. — 2,5-Diamino-1,3,4-thiodiazol (III) oder tautomere Iminoformeln; vgl. FROMM, C. 1924. I. 190) reagiert mit HNO_3 je nach den Bedingungen verschieden. In essigsaurer Lsg. entsteht das Nitrosamin IV, ident. mit einer schon von BUSCH u. LOTZ (Journ. prakt. Chem. [2] 90 [1914], 261) dargestellten, aber irrümlich als V aufgefaßten Verb. IV läßt sich zum entsprechenden Hydrazin reduzieren. — Wird III in starker HCl diazotiert, so reagiert nur ein NH_2 , u. das Diazoniumchlorid kuppelt mit Phenol. Durch Verkochen der Diazolsg. erhält man 2-Chlor-5-amino-1,3,4-thio-

diazol, welches zu VI oxydierbar ist, u. etwas 2,5-Dichlor-1,3,4-thiodiazol, entstanden entweder aus schon bei der Diazotierung von III gebildeter u. dann weiter diazotierter 2-Chlor-5-aminoverb. oder aber aus sofort gebildeter Tetrazoverb. Die 2-Chlor-5-aminoverb. läßt sich durch Diazotieren u. Verkochen in die 2,5-Dichlorverb. überführen. — Unter der Wrkg. von N_2O_3 in HCl geht III in 2-Chlor-5-oxo-1,3,4-thiodiazol über, u. bei der Diazotierung in starker HBr entsteht 2,5-Dibrom-1,3,4-thiodiazol. — 2-Mercapto-5-amino-1,3,4-thiodiazol (vgl. BUSCH u. LOTZ, l. c.) wird durch HNO_2 in VII übergeführt. Konst.-Beweis durch Red. zu 2-Mercapto-5-hydrazino-1,3,4-thiodiazolhydrochlorid. — Die Unters. wurde auf 2-Amino-1,3,4-furodiazole (VIII, R = H, CH_3 , u. C_6H_5) ausgedehnt. Diese erhält man durch Abspaltung von H_2S aus den 1-Acylthiosemicarbaziden mittels PbO. Im Falle R = H entsteht allerdings infolge Abspaltung von H_2O als Hauptprod. 3-Mercapto-1,2,4-triazol. VIII (R = H u. CH_3) liefern in starker HCl mit HNO_2 keine sicher nachweisbaren Diazoverbb. VIII (R = C_6H_5) liefert das Nitrosamin, welches wieder zum Hydrazin reduziert wurde. Letzteres wurde in das Azid übergeführt. — Die Verb. VIII sind zu Azoverb. oxydierbar, z. B. IX. — Vergleicht man die Aminopyrrodiazole, -thiodiazole u. -furodiazole nach der Diazotierbarkeit, so zeigt sich eine Abnahme des arom. Charakters in genannter Reihenfolge. — Bei der Einw. von PbO auf Monothiohydrazodicarbonamid entsteht nicht 2,5-Diamino-1,3,4-furodiazol, sondern unter Ersatz von S durch O Hydrazodicarbonamid.



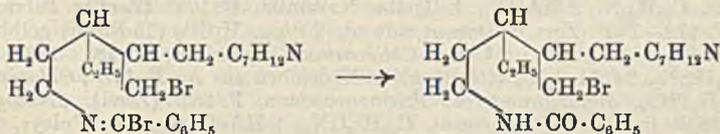
Versuche. 2-[4'-Oxybenzolazo]-1,3,4-thiodiazol, $C_8H_6ON_4S$. II (R = H; F. 194°) in konz. HCl bei 0° diazotieren. Filtrat in wss. Phenollsg. gießen. Rotbraunes Krystallpulver aus A., Zers. bei ca. 270°. Alkal. Lsgg. rot. Mit alkoh.-ammoniakal. $AgNO_3$ braunroter Nd. — 2-[4'-Oxybenzolazo]-5-methyl-1,3,4-thiodiazol, $C_9H_8ON_4S$. Aus II (R = CH_3). Bräunlichgelbes Krystallpulver aus A., Zers. bei ca. 270°, sonst wie voriges. — 2,5-Diamino-1,3,4-thiodiazolhydrochlorid, $C_2H_4N_4S, HCl + H_2O$ (nach III). Wss. Lsg. wird durch Chloralk rötlich gefärbt. — 2-Nitrosamino-5-amino-1,3,4-thiodiazol, $C_2H_4ON_5S$ (IV). Aus III in 12°/ig. Essigsäure mit $NaNO_2$ bei 0° oder aus vorigem in A. mit Amylnitrit. Braun, nicht krystallisierbar, beim Eintauchen in Bad von 190° verpuffend. Gibt keine LIEBERMANNsche Rk. u. mit h. HCl keine HNO_2 . — 2-Hydrazino-5-amino-1,3,4-thiodiazoldihydrochlorid, $C_2H_5N_5S, 2HCl$. Voriges (noch feucht) mit $SnCl_2$ in 20°/ig. HCl erhitzen, Sn mit H_2S fallen. Blätchen aus verd. HCl, Zers. bei 207°. ll. in W. (sauer). Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Gibt in starker HCl mit $NaNO_2$ eine Diazolsg., dagegen ohne Zusatz von HCl bei 0° einen dunkelbraunen, bei ca. 150° verpuffenden Nd., wahrscheinlich 2-Azido-5-nitrosamino-1,3,4-thiodiazol. — 2-Benzylidenhydrazino-5-amino-1,3,4-thiodiazol, $C_9H_9N_5S$. Wss. Lsg. des vorigen nach Zusatz von Na-Acetat mit Benzaldehyd schütteln. Gelbe Nadelchen aus A., F. 232° (Zers.), l. in NaOH (gelb). Gibt mit $NaNO_2$ in verd. HCl rotbraunes Nitrosoderiv., in konz. HCl Diazolsg., mit alkoh. $AgNO_3$ gelblichen Nd., mit Chloralk in A. rotbraune Färbung. Hydrochlorid, Nadelchen aus verd. HCl, F. 250° (Zers.). — 2-[4'-Oxybenzolazo]-5-amino-1,3,4-thiodiazolhydrochlorid, $C_8H_7ON_4S, HCl$. Gemisch von III u. $NaNO_2$ in eisk. konz. HCl eintragen, Filtrat in wss. Phenollsg. gießen. Braunrotes Krystallpulver aus A., Zers. bei ca. 260°. Alkal. Lsgg. rotbraun. — 2-[4'-Acetoxybenzolazo]-5-acetamino-1,3,4-thiodiazol, $C_{12}H_{11}O_2N_4S$. Aus vorigem mit sd. Acetanhydrid. Gelbe Nadelchen aus Eg., F. ca. 315° (Zers.). Mit NaOH in A. leuchtend rote Lsg., daraus mit HCl hellgelbe Flocken, bei 350° noch nicht geschm. — 2-Chlor-5-amino-1,3,4-thiodiazolhydrochlorid, $C_2H_4N_4ClS, HCl + H_2O$. Gemisch von III, NaCl u. konz. HCl nach Filtrieren auf W.-Bad erhitzen, schließlich verdampfen. Gelbe Nadelchen aus A., F. 110°, Zers. bei ca. 130°. Daraus mit konz. NH_4OH die freie Verb., $C_2H_4N_4ClS$, Blätchen aus W., F. 192° (Zers.). Gibt mit $NaNO_2$ in verd. HCl gelbes Nitrosoderiv., in konz. HCl Diazolsg., mit alkoh. $AgNO_3$ beim Erwärmen Nd. von $AgCl$ u. etwas Ag_2S . — 2,5-Dichlor-1,3,4-thiodiazol, $C_2N_2Cl_2S$. Gemisch von

III u. NaNO_2 in konz. HCl von -10° eintragen, Filtrat erwärmen, bis keine Diazo-verb. mehr nachweisbar, ausäthern. Ä.-Rückstand liefert Krystallpulver aus A., F. 74° , mit W.-Dampf flüchtig, beständig gegen w. alkoh. AgNO_3 . Ausgeätherte Lsg. hinterläßt beim Verdampfen voriges. — 2-Chlor-5-oxyl-1,3,4-thiodiazol, $\text{C}_2\text{HON}_2\text{ClS}$. Durch Einleiten von N_2O_3 in die erst k., dann sd. Lsg. von III in konz. HCl , im Vakuum verdampfen. Nadelchen aus Bzl., F. 107° , l. in NaOH (gelb). Mit alkoh. AgNO_3 rosafarbiger Nd., unl. in HNO_3 . — 2,5-Dibrom-1,3,4-thiodiazol, $\text{C}_2\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}$. Gemisch von III u. NaNO_2 in ca. 40% ig. HBr von -10° eintragen. Gelbbraunliche Blättchen aus A., F. 111° . Mit w. alkoh. AgNO_3 allmählich bräunlicher Nd. — 2,2'-Dichlor-5,5'-azo-1,3,4-thiodiazol, $\text{C}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$ (VI). Durch Schütteln von 2-Chlor-5-aminothiodiazolhydrochlorid mit Chlorkalklsg. Rotbraunes Krystallpulver aus Eg., F. 274° (Zers.). — Di-[5,5'-nitrosamino-1,3,4-thiodiazol]-2,2'-disulfid, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_4$ (VII). Suspension von 2-Mercapto-5-amino-1,3,4-thiodiazol in 2-n. HCl mit NaNO_2 versetzen. Braungelb, beim Eintauchen in Bad von 120° verpuffend. Alkal. Lsgg. braun. Mit w. verd. HCl Abspaltung von HNO_2 . — 2-Mercapto-5-hydrazino-1,3,4-thiodiazolhydrochlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}_2$, HCl . Voriges mit -10° k. Lsg. von SnCl_2 in 15% ig. HCl versetzen, erwärmen, nach Zusatz von W. mit H_2S entzinnen, einengen. Krystallpulver aus A., Zers. bei 212° . Reduziert ammoniakal. Ag -Lsg. Mit alkoh. HgCl_2 Nd., in h. A. l. Mit Soda Nd., im Überschuß l. — 2-Mercapto-5-benzylidenhydrazino-1,3,4-thiodiazol, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2$. Voriges in W. mit Na-Acetat u. Benzaldehyd schütteln. Krystallpulver aus CH_3OH , Zers. bei ca. 255° . Alkal. Lsgg. gelb. In A. mit HgCl_2 u. AgNO_3 Ndd. — 2-Amino-1,3,4-furodiazol, $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_3$ (nach VIII). 1-Formylthiosemicarbazid in sd. A. 24 Stdn. mit PbO rühren, Filtrat einengen, Nd. mit A. auskochen. Krystallpulver aus A., F. 156° . Mit alkoh. AgNO_3 Nd. eines Additionsprod. Reduziert h. ammoniakal. Ag -Lsg. erst auf Zusatz von NaOH . Wss. Lsg. wird durch Chlorkalk rot gefärbt. — Durch Sättigen des Pb -Nd. in h. A. mit H_2S u. Einengen des Filtrats erhält man 3-Mercapto-1,2,4-triazol, F. 211° . — 1-Acetylthiosemicarbazid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Aus Thiosemicarbazid u. Acetanhydrid. Aus W., F. ca. 105° , wasserfrei 165° . — 2-Amino-5-methyl-1,3,4-furodiazol, $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_3$ (nach VIII). Aus vorigem wie oben. Krystallpulver aus A., F. 183° , sonst wie obiges. Mit Chlorkalk gelb. — N-Acetyl-deriv. Eisk. Lsg. von CH_3COCl in trockenem Bzl. mit P_2O_5 -getrocknetem Pyridin versetzen, nach Zusatz des vorigen 3 Stdn. kochen, Filtrat einengen. Aus CH_3OH , F. 180° (vgl. C. 1929. 4. 2987). — 1,4-Dibenzoylthiosemicarbazid, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$. Aus Benzhydrazid u. Benzoylsenfö (dieses vgl. DIXON, C. 1908. II. 234) in A. Tafelchen aus A., F. 176° . Gibt in verd. A. mit NH_4OH ein NH_4 -Salz, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$, Nadeln, F. 168° (Zers.). Das Na-Salz ist swl. u. vielleicht analyt. verwendbar. — 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-furodiazol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3$ (nach VIII). Aus 1-Benzoylthiosemicarbazid oder vorigem (unter Abspaltung von Benzoyl) wie oben. Prismen aus A., Zers. bei 245° . Mit alkoh. AgNO_3 Additionsprod. Hydrochlorid, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3\text{Cl}$, Blättchen aus verd. HCl , Zers. bei 177° . — N-Acetyl-deriv., $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Mit sd. Acetanhydrid. Nadelchen aus Eg., F. 233° , fein verteilt l. in Lauge u. Soda. Mit Chlorkalk gelb. Mit alkoh. AgNO_3 gelatinöser Nd., l. in alkoh. NH_4OH . — N-Benzoyl-deriv., $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ in sd. Pyridin. Nadelchen aus CH_3OH , F. 203° , fein verteilt l. in Lauge u. Soda. Mit Chlorkalk keine Färbung. Mit alkoh. AgNO_3 u. NH_4OH Ag -Salz, Zers. bei 299° . — 2-Nitrosamino-5-phenyl-1,3,4-furodiazol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4$. In W. mit NaNO_2 u. HCl unter Eiskühlung oder mit N_2O_3 -Gas in verd. HCl bei 5° . Nach Umfällen aus Soda + HCl gelblich, bei 101° verpuffend, lackmussauer. — 2-Benzylidenhydrazino-5-phenyl-1,3,4-furodiazol, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_4$. Voriges mit Zinkstaub u. 25% ig. Essigsäure 12 Stdn. stehen lassen, Filtrat mit Benzaldehyd schütteln. Nadelchen aus A., F. 242° (Zers.), l. in NaOH (gelb). Reduziert auch h. ammoniakal. Ag -Lsg. in Ggw. von NaOH nicht. Zerfällt, in verd. HCl mit Dampf dest., in Benzaldehyd, Benzoesäure u. Carbohydrazidhydrochlorid (Tafelchen aus W., F. 208°). — 2-Azido-5-phenyl-1,3,4-furodiazol, $\text{C}_8\text{H}_5\text{ON}_5$. Wie vorst. dargestellte essigsäure Lsg. des 2-Hydrazinoderiv. unter starker Kühlung mit NaNO_2 versetzen. Blättchen aus A., F. 89° , bei höherer Temp. Zers., bei schnellem Erhitzen verpuffend. — 5,5'-Diphenyl-2,2'-azo-1,3,4-furodiazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6$ (IX). VIII ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in A. mit konz. wss. Chlorkalklsg. kurz erwärmen. Rötlichgelbes Krystallpulver aus Nitroblz., F. ca. 330° (Zers.). Sättigt man die alkoh. Suspension mit H_2S u. schüttelt nach Zusatz von alkoh. NH_4OH 12 Stdn., so entsteht ein gelbliches Pulver, F. 233° (Zers.), welches durch Chlorkalk wieder rötlichgelb gefärbt wird u. wahrscheinlich die entsprechende Hydrazoverb. ist. (Journ. prakt. Chem. [2] 122. 289—318. Juli. Heidelberg, Univ.)

LINDENBAUM.

G. Ponzio, *Untersuchungen über Dioxime*. (Vgl. C. 1928. II. 356.) Vf. berichtet den F. des β -*p*-Methoxybenzildioxims, das nach der Nickelsalzmethode dargestellt wurde u. bei 185° (aus wss. A.) schmilzt, nicht bei 176°, wie MEISENHEIMER, LANGE u. LAMPARTER (C. 1925. II. 1435) angeben. Auch die aus der Diacetyl- (F. 130°) u. Dibenzoylverb. (F. 129—130°) wiedergewonnene Verb. schm. bei 185°. Bei der Dehydrogenier. des β -*p*-Methoxybenzildioxims nach der Na-Hypochloritmethode (Gazz. chim. Ital. 36 [1906]. II. 101) fällt das Oxydationsprod. vom F. 106—107° aus, bei welcher Temp. das α -Phenylanisylfuroxan schm., das MEISENHEIMER (l. c.) aus seinem γ -*p*-Methoxybenzildioxim erhielt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1750. 10/7. Turin, Univ.) FIEDLER.

K. Winterfeld, *Zur Kenntnis des Sparteins*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 56.) 1. *Aufspaltung des Sparteins mit Bromcyan*. (Mit F. W. Holschneider.) Da der HOFMANNSCHE Abbau beim Spartein nach bisherigen Verss. wenig Erfolg versprach (vgl. auch SCHÖPF, C. 1928. II. 1571), haben Vff. zur Ringöffnung das Bromcyan- u. PHAL₅-Verf. von v. BRAUN herangezogen. Spartein reagiert mit Bromcyan ohne Lösungsm. heftig unter Bldg. von ziemlich wenig *Monobromsparteincyanamid*, viel *Dibromsparteindicyanamid* u. etwas quart. Verb. In gewöhnlichem Ä. entsteht infolge des vorhandenen W. reichlich *Sparteimonohydrobromid*, daneben etwas Monobromcyanamid. In absol. Ä. bildet sich bei Raumtemp. nur ein Additionsprod., bei Siedetemp. außerdem ein Gemisch von Monobromcyanamiden, welches zu etwa $\frac{1}{3}$ kristallisierte (I), während der Rest dickfl. blieb (II). In sd. Bzl. entstanden nur noch Spuren Additionsprod., u. die Monobromcyanamide kristallisierten zu etwa $\frac{2}{3}$. In sd. Cyclohexanol schließlich erhielt man fast nur I. Bei II sind beide, bei I nur ein N zur Salzbdg. fähig. I u. II wurden nun systemat. abgebaut. Je nachdem in beiden Fällen dasselbe Ringsystem des Sparteins, nur nach verschiedener Richtung, oder in dem einen Falle das 1., in dem anderen das 2. Ringsystem aufgespalten worden war, mußten die Endprod. des Abbaus gleich oder verschieden sein, da nach den bisherigen Unterss. die beiden Ringsysteme verschiedene Struktur besitzen. Zunächst wurden die Br-Atome durch H ersetzt, um innere Alkylierung zu verhindern. Die Abspaltung der CN-Gruppen gelang erst mit starker H₂SO₄. Die so erhaltenen öligen sek. Amine erwiesen sich als weitgehend verschieden, denn bei dem aus II waren wieder beide, bei dem aus I nur ein N zur Salzbdg. fähig. Der weitere Abbau erfolgte durch Aufspaltung der Benzoylderivv. dieser Amine mittels PBr₅. Bei II wurde in einigen Fällen der sek.-cycl. N als C₆H₅-CN völlig losgel., in anderen Fällen dagegen der Ring nur halbseitig geöffnet. Das im letzteren Falle entstandene Imidbromid wurde durch Alkali in das Säureamid übergeführt, was etwa so formuliert werden kann:



Das durch völlige Herausspaltung des N gebildete Prod. besaß nach Austausch der Br-Atome gegen H die Zus. C₈H₁₅N, woraus folgt, daß auch die verzweigte C-Kette abgespalten worden ist. Die Base ist nach ihren Eig. tertiär u. gibt keine Fichtenspanrk., ist also kein Pyrrol- oder Pyrrolinderiv. Da im Spartein ein Chinuclidinring angenommen wird, könnte vielleicht ein α - oder β -Methylchinuclidin vorliegen (γ enthält keinen asymm. C). Vff. haben α -Methylchinuclidin vom 2,4-Dimethylpyridin aus synthetisiert (spätere Mitt.), jedoch die Spaltung in die opt. Antipoden noch nicht durchführen können. Die inakt. Base stimmte in einigen Salzen (außer Hg-Salzen) mit der obigen überein. — Bei I erfolgte die Aufspaltung in der Hauptsache ganzseitig. Die erhaltene Base besaß die Zus. C₁₁H₁₉N; es war also auch ein Teil der C-Kette abgespalten worden, womit die Auffindung eines KW-stoffes im Einklang steht. Die Base gibt deutliche Fichtenspanrk., dürfte also ein Pyrrolinderiv. sein.

2. *Oxydative Aufspaltung des Sparteins und anschließende Ringöffnung mit Phosphorpentabromid*. (Mit C. v. Rauch; vorl. Mitt.) Die früher (I. Mitt.) dargestellte Säure C₁₄H₂₄O₂N₂, welche ein sek. N-Atom enthält, wurde in das Benzoylderiv. (gelbliches Pulver aus Chlf. + Ä., F. 142—143°) übergeführt u. dieses der Ringspaltung mit PBr₅ unterworfen, wobei völlige Loslösung des N als C₆H₅-CN eintrat. Ohne Rücksicht auf das Br wurde das Rk.-Prod. in Aceton bei Raumtemp. mit KMnO₄ oxydiert u. ein gelbliches Öl erhalten, welches sich aus sodaalkal. Lsg. mit Chlf. ausschütteln ließ. Der

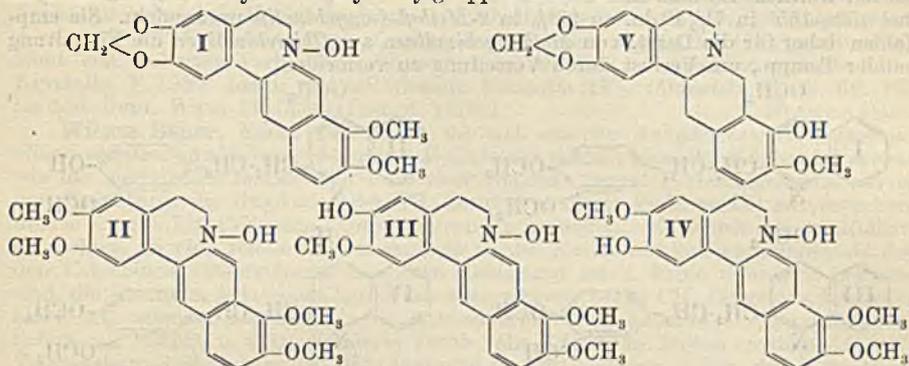
Chlf.-Rückstand bestand aus einer Base u. einem KW-stoff. Erstere lieferte ein Pt-Salz, gelbrote Nadeln, F. 205—206°, u. ein Au-Salz, citronengelbe Nadelchen, F. 184°, war beständig gegen KMnO_4 u. gab rote Fichtensparrol. Nach den Analysen u. FF. der Salze u. den Eigg. der Base lag α -Methylpyrrolidin vor. Das 2. N-Atom des Sparteins gehört demnach einem Pyrrolidinring an.

Versuche. Spartein mit 1 Mol. Bromcyan versetzen, nach beendeter Rk. in Chlf. mit W. ausschütteln, Chlf.-Rückstand mit verd. HCl u. Ä. in bas. u. kaum bas. Anteil zerlegen, ersteren mit Alkali fällen, in Ä. aufnehmen, freie Basen mit 0.1-n. HCl entfernen. Der bas. Anteil ist ein Gemisch der *Monobromsparteincyanamide* (I u. II), rötlicher Sirup, aus dem sich wenig Nadelbüschel abscheiden. Trennung mit 80%/ig. A. auf Tonteller; der l. fl. Teil wird aus den Tonscherben mit Chlf. extrahiert u. aus verd. Säure umgefällt. Der kaum bas. Anteil ist *Dibromsparteindicyanamid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2$, nach Umlösen aus A. hellgelb, firnisartig; *Chloroaurat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2$, HAuCl_4 , gelb, amorph, F. 144—145° (Zers.). — *Sparteimonohydrobromid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Br}$, Nadeln, F. 237°. — *Additionsprod.* $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Br}$, voluminöse Krystalle, welche bei ca. 230° erweichen u. zusammenfließen. Zers. schon durch W. unter Bldg. von Cyansäure. — *Festes Monobromsparteincyanamid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Br}$ (I), Nadeln aus A., F. 89°, $[\alpha]_D = -19,06^\circ$ in A., unl. in W. *Chloroaurat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Br}$, HAuCl_4 , hellgelbe Nadelchen, F. 178°. *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, citronengelbe Nadeln, F. 165°. *HgCl}_2*-Salz, halbkugelige Aggregate, F. 117°. — *Fl. Monobromsparteincyanamid* (II), rotgelbes, dickes Öl. *Chloroaurat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Br}$, 2 HAuCl_4 , krystallin., F. 181° (Zers.). *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Br}$, 2 $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, krystallin., F. 176° (Zers.). — Abbau von I: Red. mit Sn u. HCl lieferte eine hellgelbe, dickfl. Base von $[\alpha]_D = -17,7^\circ$ in A.; *Chloroaurat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3$, HAuCl_4 , krystallin., F. 186—187°. Daraus mit sd. 60—65%/ig. H_2SO_4 (8—12 Stdn.) eine hellbraune, ölige Base von $[\alpha]_D = -16,3^\circ$ in Chlf., beständig gegen KMnO_4 ; *Chloroaurat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$, 2 HAuCl_4 + $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$, HAuCl_4 + HCl , aus W., F. 130 bis 131°; *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$, 2 $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, citronengelbes Krystallpulver, F. 179°. Aus dieser Base mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ u. KOH oder besser K_2CO_3 in Ä. das *Benzoylderiv.*; *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{ON}_2)_2$, H_2PtCl_6 , grau, amorph, Zers. bei 195°; *Chloroaurat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{ON}_2$, HAuCl_4 , aus A.- HCl hellgelb, amorph, Zers. bei 145°. *Benzoylderiv.* mit PBr_5 unter 15 mm auf 120° erhitzt, wobei POBr_3 u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ übergehen; Rückstand in verd. HBr gel., ausgeäthert, alkalisiert, in Ä. aufgenommen, mit Sn u. HCl reduziert, Base charakterisiert als *Chloroplatinat*, Rosetten, Zers. bei 248—249° u. *Chloroaurat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}$, HAuCl_4 , Nadeln, F. 178—179° (Zers.). — Abbau von II: Red. mit Sn u. HCl ergab ein *Zinndoppelsalz*, halbkugelige Aggregate aus HCl -saurem W., F. 128°, viel leichter l. als das entsprechende Salz aus I. Die Base zeigte $[\alpha]_D = -11,84^\circ$ in Chlf.; *Chloroaurat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3$, 2 HAuCl_4 , hellgelbe Krystalle, F. 172° (Zers.); *Pikrat*, gelb, amorph, F. 172—173° (Zers.). Daraus mit sd. 70%/ig. H_2SO_4 (15 Stdn.) gelbbraunen Sirup von $[\alpha]_D = -16,5^\circ$ in Chlf.; *Chloroaurat*, krystallin., F. 181—182° (Zers.); *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$, 2 $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, citronengelbe Nadelchen aus A., F. 178°; *Chloroplatinat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$, H_2PtCl_6 , dunkelorangerote Prismenrosetten, F. 257° (Zers.). *Benzoylderiv.*, $[\alpha]_D = -13,6^\circ$ in Chlf.; *Chloroaurat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{ON}_2$, 2 HAuCl_4 , gelbes Pulver, F. 185° (Zers.); *Chloroplatinat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{ON}_2$, H_2PtCl_6 , hellorangefarbene Krystalle, F. 248—249° (Zers.). Spaltung mit PBr_5 ergab: 1. *Verb.* $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{ON}_2\text{Br}$; *Chloroaurat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{ON}_2\text{Br}$, 2 HAuCl_4 . 2. Rötliches Öl; daraus mit Sn u. HCl über das *Zinndoppelsalz* (F. 116°) die Base $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$, farbloses, piperidinähnlich riechendes Öl, Kp_{1000} , $[\alpha]_D = -11,5^\circ$ in Chlf., an der Luft Trübung, beständig gegen KMnO_4 ; *Chloroaurat*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$, HAuCl_4 , hellgelbe Nadelchen, F. 196—197° (Zers.); *Chloroplatinat*, $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2$, H_2PtCl_6 + H_2O , orangerote Nadeln, F. 255° (Zers.); *Hydrojodid*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NJ}$, hellgelbliche Nadeln, F. 227° (Rotfärbung); *Pikrat*, gelb, krystallin., F. 180°; *HgCl}_2*-Salz, Kryställchen; *Jodmethylat*, krystallin., F. 205°, aus alk. Lsg. nicht ausschüttelbar. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 433—55. Juni. Freiburg i. Br., Univ.) LINDENBAUM.

A. J. Hockett, *Der Einfluß von Alkalien auf die Löslichkeit von Chininsalzen*. Eine 2%/ig. Lsg. von Chininhydrochlorid hat $\text{pH} = 6,1$, Chinindihydrochlorid- u. Bisulfatlsgg. derselben Konz. haben $\text{pH} = 2,6$ bzw. 2,4. Der Zusatz alk. Salze bringt diese Chininsalze bei $\text{pH} = 7,19$, bzw. 3,62 bzw. 3,44 zur Flockung. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 613—14. April. Portland, Oregon, Univ. of Oregon, Dep. of Pharm.) WADEHN.

Ernst Späth und Nikolaus Polgar, *Über die quartären Basen von Berberis vulgaris*. Vff. untersuchten die Wurzelrinde von Berberis vulgaris, der Berberitze, auf Art u. Menge der neben Berberin darin vorkommenden quartären Basen. Der alkoh. Extrakt

der Wurzelrinde wurde von den tertiären Basen *Oxyacanthin*, *Berberin* u. a., deren Menge sich auf 3,9% des Pflanzenmaterials belief, befreit u. die Gesamtmenge der quartären Basen mittels Essigsäure u. Jodkali abgeschieden. Durch Behandlung mit Jodkali u. Natronlauge trennte man in Phenol- u. Nichtphenolbasen. Die Menge der letzteren betrug 9,4% des Pflanzenmaterials u. bestand aus *Berberinjodid* neben $\frac{1}{3}$ % *Palmatinjodid* u. Spuren einer nicht zum Berberintypus gehörenden Base. Die Unters. des *Berberins* (I) u. des *Palmatins* (II) erfolgte durch Vergleich der scharf schmelzenden tertiären Tetrahydrobasen: *Tetrahydroberberin* u. *Tetrahydropalmatin*. Auch die quartären Phenolbasen, wie *Jatrorrhizin* (III) u. *Columbamin* (IV) konnten als Salze nicht getrennt werden, sondern mußten zu den tertiären Tetrahydrobasen reduziert werden. Der Hauptbestandteil war das *Tetrahydrojatrorrhizin*; aus den Mutterlauge wurde noch das *Tetrahydrocolumbamin* u. das *Tetrahydroberberubin* (V) isoliert. Das *Berberrubin* selbst konnte bisher in Pflanzen nicht aufgefunden werden. Eine letzte kleine Fraktion widerstand der Trennung u. dürfte Basen enthalten, die an Stelle von Methoxyresten Hydroxylgruppen besitzen.



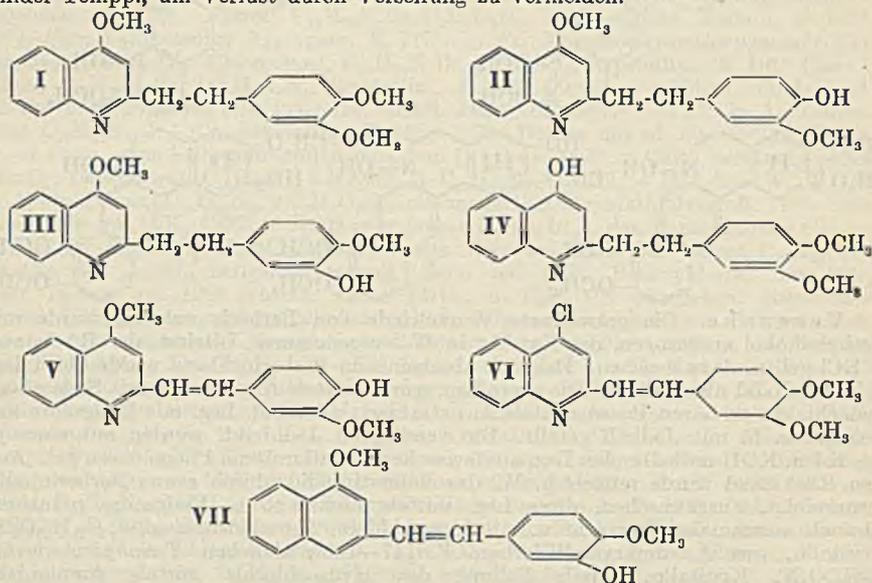
Versuche. Die getrocknete Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* wurde mit Methylalkohol ausgezogen, der Extrakt in W. aufgenommen, filtriert, der Rückstand in HCl gel. u. dazu gegeben. Das sich abscheidende Berberinchlorid wurde abfiltriert u. in das Jodid übergeführt. Die saure Lsg. wurde mittels Ä. gereinigt, mit Soda alkal. gemacht, die tertiären Basen mittels Ä. extrahiert, die alkal. Lsg. mit Essigsäure angesäuert u. h. mit Jodkali gefällt. Die vereinigten Jodidndd. wurden mit einer je 4% KJ u. KOH enthaltenden Lsg. ausgewaschen u. dadurch die Phenolbasen gel. Aus dem Rückstand wurde mittels h. W. das Palmatinjodid, durch etwas Berberinjodid verunreinigt, ausgewaschen, diese Lsg. mittels Zinkstaub u. Essigsäure reduziert, schwach ammoniakal. gemacht u. mit Ä. extrahiert: *Tetrahydropalmatin*, $C_{21}H_{25}O_4N$, Krystalle, aus Ä. umkrystallisierbar, F. 147—148°, daneben *Tetrahydroberberin*, $C_{20}H_{23}O_4N$, Krystalle, durch Fällung des Hydrochlorids mittels Ammoniak, F. 173—174°, für größere Mengen ist die Red. des Berberinchlorids zweckmäßiger als die des Jodids. — Die alkal. Lsg. der Phenolbasen wurde mit verd., SO_2 -haltiger HCl gefällt, die Fällung mittels Zink, verd. H_2SO_4 u. Essigsäure reduziert u. mittels NaCl ausgesalzen, die Fällung in W. aufgenommen, mit Na_2CO_3 versetzt u. mit Chlf. extrahiert. Das Chlf. wurde abdest. u. der Rückstand in h. Methylalkohol gel. In der Kälte fiel *Tetrahydrojatrorrhizin*, $C_{20}H_{23}O_4N$, Krystalle, F. 214—215°, aus. — Aus den Mutterlauge erhielt man durch Ausschütteln mit W. u. Ä. u. Aufnehmen des Ä.-Rückstandes in wenig Methylalkohol *Tetrahydrocolumbamin*, $C_{20}H_{23}O_4N$, Krystalle, F. 220—222°. — Die Mutterlauge wurden eingedampft u. im Hochvakuum bei 0,003 mm u. 240° dest. Die noch vorhandenen Phenolbasen wurden aus äth. Lsg. mit Kalilauge ausgeschüttelt, angesäuert, mit Na_2CO_3 alkalisiert u. mittels Ä. extrahiert. Aus dem Ä. konnte schließlich eine geringe Menge von *Tetrahydroberberubin*, $C_{19}H_{19}O_4N$ (V), isoliert werden; Krystalle, F. 167°. (Monatsh. Chem. 52. 117—28. Juni. Wien, II. Chem. Inst. d. Univ.)

HOFFMANN.

Ernst Späth, und Georg Papaioanou, Über Phenolbasen der Angosturarinde: Synthese des Galipolins. (Vgl. C. 1924. II. 2044. 2404.) Vff. konnten aus dem Phenolbasengemisch der Angosturarinde einen Körper isolieren, der bei 193° schmilzt, zwei CH_3O -Gruppen u. mindestens eine OH-Gruppe enthält, u. bei der Methylierung

Galipin (I) (l. c.) liefert. Sie nennen ihn daher *Galipolin*. Für seine Struktur kamen 3 Möglichkeiten in Frage: II, III oder IV; die Entscheidung wurde durch die Synthese gefällt. Base II wurde aus 2-Methyl-4-methoxychinolin durch Kondensation mit Vanillin bei Ggw. von W.-freiem $ZnCl_2$ u. Red. des so erhaltenen Körpers V mittels Palladiumtierkohle erhalten; sie ist ebensowenig wie die ganz analog erhaltene Base III mit dem Galipolin ident. Die mit dem Galipolin ident. Base IV wurde wie folgt erhalten: 2-Methyl-4-oxychinolin wurde mittels PCl_5 in 2-Methyl-4-chlorchinolin übergeführt, dieses mit Veratrumaldehyd zu Verb. VI kondensiert, darin das Chloratom durch den $C_6H_5CH_2O$ -Rest ersetzt, die so erhaltene Verb. mittels Palladiumtierkohle reduziert, schließlich der Benzylrest abgespalten u. so das Galipolin (IV) synthet. gewonnen.

Vff. berichtigen einige ältere Literaturangaben über in 4-Stellung substituierte 2-Methylchinoline. Ferner berichten sie über die Spaltbarkeit der Methoxylgruppe von 4-Methoxychinolinen, die aus Chlorchinolinen u. Natriummethylat bei 100° erhalten wurden. So läßt sich das 2-Methyl-4-methoxychinolin durch Natriummethylat bei $150-155^\circ$ in $7\frac{1}{2}$ Stdn. zu 99% in 2-Methyl-4-oxychinolin umwandeln. Sie empfehlen daher für die Darst. von Methoxychinolinen aus Chlorchinolinen die Einhaltung milder Temp., um Verlust durch Verseifung zu vermeiden.



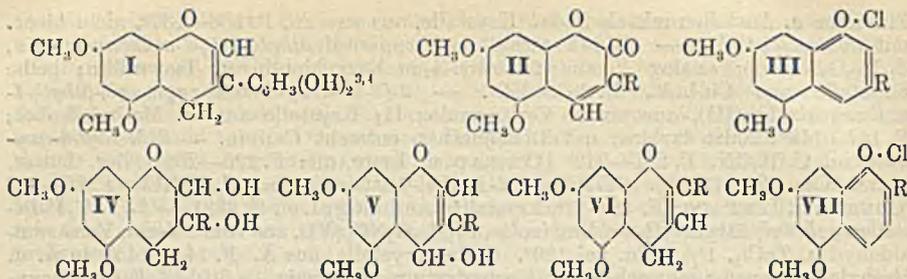
Versuche. *Galipolin*, $C_{19}H_{19}O_3N$ (IV), aus fein gemahlener Angosturarinde, die längere Zeit mit A. extrahiert wurde; der Extrakt wurde alkal. gemacht u. mit Ä. ausgeschüttelt, die alkal. Lsg. in HCl eingetragen, das dabei abgeschiedene Harz mit W. ausgekocht, der wss. Auszug mit Chlf. gereinigt, mit Soda alkal. filtriert u. mit Chlf. extrahiert. Der nach Abdest. des Chlf. verbleibende Rückstand wurde in 5% ig. Lauge erwärmt, filtriert u. durch CO_2 ein Nd. abgeschieden, der in Ä. aufgenommen, bräunliche Krystalle abschied; aus W. erhielt man farblose Krystalle von *Galipolin*, F. 193° . Methylierung liefert *Galipin*, $C_{20}H_{21}O_3N$ (I); man methylierte mit äth. Diazomethan in methylalkoh. Lsg., verjagte A. u. Ä. u. schüttelte mit 5% ig. Lauge u. Ä.; beim Verdampfen des Ä. entsteht ein amorphes Prod., das aus Lg. krystallisiert; F. 110° . — 2- $[\beta$ -(4'-Oxy-3'-methoxyphenyl)-äthyl-äthyl-4-methoxychinolin, $C_{19}H_{17}O_3N$ (V); aus 2-Methyl-4-methoxychinolin, F. $84-85^\circ$ [CONRAD u. LIMPACH: F. 82° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887]. 954); MEYER: F. 62° (Monatsh. Chem. 27 [1906]. 989)], Vanillin u. W.-freiem $ZnCl_2$, 6 Stdn. bei $108-110^\circ$; mittels HCl wurde das Hydrochlorid abgeschieden, das mittels Pyridin zerlegt wurde; gelbe Krystalle aus Chlf. u. A.; F. 210 bis 211° ; zwl. in A.; mit Säuren intensiv orangefarbige Salze. — 2- $[\beta$ -(4'-Oxy-3'-methoxyphenyl)-äthyl-4-methoxychinolin, $C_{19}H_{19}O_3N$ (II), aus vorst. Verb. durch Red. mittels Wasserstoff mit Tierkohle u. Palladium als Katalysator in 50% ig. Essigsäure,

Filterieren u. Ausfällen mittels Soda. Krystalle, aus wss. A., F. 186—187°, nicht ident. mit *Galipolin* (IV). — 2-[β -(3'-Oxy-4'-methoxyphenyl)-äthylenyl]-4-methoxychinolin, C₁₉H₁₇O₃N (VII); analog V aus 2-Methyl-4-methoxychinolin u. Isovanillin; gelbe Krystalle aus Chf.-A., F. 267—268°. — 2-[β -(3'-Oxy-4'-methoxyphenyl)-äthyl]-4-methoxychinolin (III), aus vorst. Verb. analog II; Krystalle aus w. Methylalkohol; F. 147—148°; Salze farblos; mit Diazomethan entsteht Galipin. — 2-Methyl-4-oxychinolin, C₁₀H₉ON, F. 241—242° [CONRAD u. LIMPACH: F. 230—231° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887]. 947)]. — 2-Methyl-4-chlorchinolin, C₁₀H₈NCl, F. 25—26° (CONRAD u. LIMPACH: F. 42—43°, krystallwasserhaltig; l. c., S. 952). — 2-[β -(3',4'-Dimethoxyphenyl)-äthylenyl]-4-chlorchinolin, C₁₉H₁₉O₂NCl (VI), aus vorst. Verb., Veratrumaldehyd u. ZnCl₂, 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei 120°. Gelbe Krystalle, aus Ä., F. 144—145°, in Ä. u. Methylalkohol zwl.; schwach bas. Chlorhydrat orangefarbig. — 2-[β -(3',4'-Dimethoxyphenyl)-äthylenyl]-4-benzyloxychinolin, C₂₀H₂₃O₃N, aus vorst. Verb., Benzylalkohol u. Na, 18 Stdn. bei 100° im EinschluBrohr. Orangefarbige Krystalle, aus Ä., F. 138 bis 139°. — 2-[β -(3',4'-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-4-benzyloxychinolin, C₂₀H₂₅O₃N, aus vorst. Verb. durch katalyt. Hydrierung mittels Palladiumtierkohle in 50%ig. Essigsäure u. A. — 2-[β -(3',4'-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-4-oxychinolin, C₁₉H₁₉O₃N (IV), aus vorst., nicht erst isolierter Verb. durch Verseifen mittels HCl u. Ausfällen mittels Soda. Krystalle, F. 193°. Ident. mit natürlichem *Galipolin* (IV). (Monatsh. Chem. 52. 129 bis 140. Juni. Wien, II. Chem. Inst. d. Univ.)

HOFFMANN.

Wilson Baker, *Einige Substanzen, die sich von den Anhydrocatechintetramethyläthern ableiten*. Anhydrocatechintetramethyläther (I) enthält dasselbe Kohlenstoffskelett wie die natürlichen Isoflavone. Vom Gesichtspunkt genet. Beziehungen aus war es von Bedeutung, die Oxydation der CH₂-Gruppe in dieser Verb. zu CO zu versuchen, um so zum 5,7,3',4'-Tetramethoxyisoflavon zu gelangen. Es wurde als zweifelhaft betrachtet, ob eine solche Verwandtschaft in der Natur wirklich vorkommt, da das den Catechinen entsprechende Isoflavon unbekannt ist u. keine Catechine bekannt sind, die einem der bekannten Isoflavone entsprechen. — Die CH₂-Gruppe in I reagiert nicht mit aromat. Aldehyden oder Nitrosoverb. Von anderen Oxydationsmitteln liefern nur KMnO₄ u. CrO₃ definierte Verb. Mit KMnO₄ in Aceton entsteht 5,7,3',4'-Tetramethoxy-3-phenylcumarin (II) (Ausbeute ca. 12%), dessen Konst. durch Synthese bestätigt wurde, u. eine bas. Substanz, die mit konz. HCl 5,7,3',4'-Tetramethoxyisoflavylumchlorid (III) (Ausbeute ca. 8%) liefert u. als IV zu formulieren ist. III ist ident. mit dem von DRUMM (Proc. Roy. Irish Acad. 36 [1923]. 41) durch Einw. von Br auf I erhaltenen, aber anders formulierten Pyryliumsalz. — Oxydation von I mit KMnO₄ in Pyridin lieferte ca. 25% II u. sehr wenig III, CrO₃ in Pyridin gab ca. 4% von beiden Verb. — Die Pseudobase des Salzes III, wahrscheinlich V, wird unter den für die Oxydation von I angewandten Bedingungen fast gar nicht angegriffen; neben einer nur durch die Fluorescenz nachweisbaren Spur des Cumarins II entsteht eine geringe Menge 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzoesäure (?). Die Pseudobase ist also nicht als Zwischenprod. der Oxydation von I zu II anzunehmen. — Auf Grund dieser Vers. ist Vf. der Ansicht, daß die Isoflavone nicht von catechinähnlichen Stoffen abstammen. Diese Ansicht findet eine Stütze in der Abnahme der Zahl natürlich vorkommender Verb. in der Reihe Flavonol (9 Verb.), Flavon-Anthocyanidin (8 Verb.), Flavanon-Chalkon (3 Verb.), Catechin (1 Verb.) mit fortschreitender Red. Vielleicht entstehen die Isoflavone durch W.-Abspaltung aus 2,3-Dihydroflavonolen. — Das von FREUDENBERG, CARRARA u. COHN (C. 1926. I. 1205) beschriebene rötlichviolette „Hydrochlorid“ von I ist ident. mit dem Chlorid III, u. ist durch Einw. des Luftsauerstoffs auf I entstanden; in H-Atmosphäre bildet sich das „Hydrochlorid“ nur langsam u. in geringer Menge. Die Unters. des analog erhaltenen Hydrochlorids des Anhydroepicatechintetramethyläthers (VI) (FREUDENBERG, FIKENTSCHE u. WENNER, C. 1925. I. 2557), das auch aus 3,4-Dimethoxyphenyl- β -[2-oxy-4,6-dimethoxyphenyl]-äthylketon erhalten wird, zeigte, daß in Wirklichkeit das Chlorid des Tetramethyluteolinidins (VII) vorlag. Dieser Befund ist eine neue Stütze für die Formel des Anhydroepicatechintetramethyläthers.

Versuche. Anhydrocatechintetramethyläther (I). Man behandelt d-Catechintetramethyläther (F. 143°) in CS₂ mit PCl₅ u. kocht das Rk.-Prod. mit Pyridin. Prismen aus A. F. 133—134°. Gibt in konz. H₂SO₄ eine orange Lsg. Die Lsg. in Eg. gibt mit konz. HNO₃ eine orangegelbe Färbung, die rasch in grünlich, dann langsam in ein schiefriges Blau übergeht. Beim Kochen mit Eg. u. HJ (D. 1,7) erfolgt Entmethylierung, W. fällt aus der roten Rk.-Lsg. eine rötlichbraune, flockige, amorphe Substanz, die den

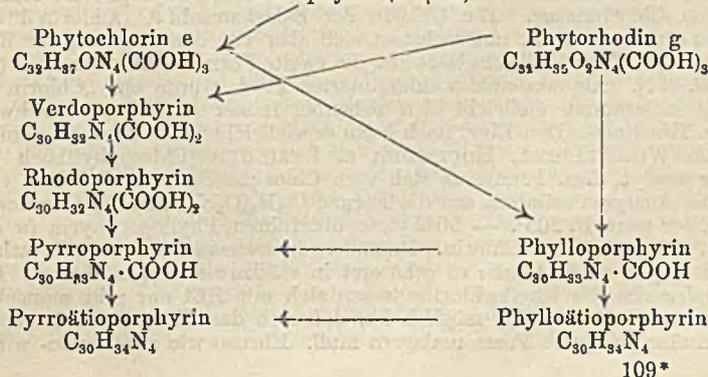


aus α -Catechintetramethyläther oder α -Catechin durch HJ oder HCl in Eg. erhaltenen „Catechinanhydriden“ oder „Phlobaphenen“ ähnelt. I ist gegen KOH bemerkenswert beständig; Kalischmelze oder Oxydation mit CrO_3 in Eg. liefert keine definierten Prodd. — 5,7,3',4'-Tetramethoxy-3-phenylcoumarin, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (II). Aus I durch Oxydation mit KMnO_4 in Aceton, mit besserer Ausbeute in Pyridin. Fast farblose Nadeln aus A. F. 177°. Wl. in A., Essigsäure, zll. in Bzl., Aceton, sl. in Chlf. Die Lsgg. sind schwach gelb u. fluorescieren bläulichgrün (A.), blau (Bzl., Aceton) bzw. grünlichblau (Chlf.). Lsg. in H_2SO_4 gelb, fast ohne Fluorescenz. Konz. HCl gibt kein Oxoniumsalz. — 5,7,3',4'-Tetraoxy-3-phenylcoumarin, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_8$. Aus II u. HJ (D. 1,7) bei 140°. Gelbe Prismen aus 50%ig. Essigsäure. F. 337° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Meist swl., wl. in h. W. (schwach gelb). Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb mit schwacher grüner Fluorescenz. Auf Zusatz von etwas NaOH zu einer Suspension in luftfreiem W. entsteht eine hellgelbe Lsg., die beim Schütteln dunkelrotbraun wird. FeCl_3 -Rk. in A. grünlichgelb, mit Überschuß dunkelgelbbraun u. rotbraun, in W. rötlichviolett. Wolle wird mit Sn-Beize gelb, mit Fe-Beize olivgrün gefärbt. Mit Dimethylsulfat u. KOH entsteht wieder II. — 5,7-Diacetoxy-3',4'-dimethoxy-3-phenylcoumarin, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8$. Aus Phloroglucinaldehyd, homoveratrumsaurem Na u. Acetanhydrid. Schwach gelbe Nadeln aus A. F. 151°. Wl. in A. ohne Fluorescenz; die Lsg. in Chlf. fluoresciert bläulichgrün. — Beim Kochen mit wss.-alkoh. NaOH 5,7-Dioxy-3',4'-dimethoxy-3-phenylcoumarin, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$, gelbe Prismen aus A., F. ca. 327° (Zers.) bei raschem Erhitzen. L. in Alkali u. konz. H_2SO_4 gelb, ohne Fluorescenz, in A. gelb mit grünlichblauer Fluorescenz, swl. in Methanol, Aceton, unl. in Bzl., Chlf. Gibt keine FeCl_3 -Rk. Wird durch Dimethylsulfat u. Alkali bei ca. 40° zu II methyliert. — 5,7,3',4'-Tetrahydroxyisoflavylumchlorid („Hydrochlorid“ von I) (III). Neben II aus I u. KMnO_4 in Aceton oder über das Bromid aus I u. Brom nach DRUMM (l. c.) entsteht ferner aus I nach FREUDENBERG, CARRARA u. COHN (l. c.) oder beim Einleiten von HCl in eine w. Lsg. von I in Eg. + Acetanhydrid, weniger gut beim Kochen von I mit Eg. + konz. HCl. Hellrote Prismen aus HCl. F. 128—129° (Zers.) (Bad 115°, Temp.-Erhöhung 5°/Min.). Die Pseudobase läßt sich aus der mit W. verd. Lsg. in konz. HCl durch Ausschütteln mit Bzl. vollständig entziehen; man erhält sie durch Verdampfen des Bzl. als Öl, durch Behandlung des Chlorids mit NH_3 als festen Körper. Beide Prodd. liefern mit KMnO_4 in Aceton oder Pyridin Spuren von II (Fluorescenz) u. wenig 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzoesäure (?) (prismat. Nadeln aus W., F. 154—155°; zers. sich oberhalb des F., gibt rötlichviolette FeCl_3 -Rk.). — I liefert beim Vers., durch Einw. von H_2SO_4 in Eg. das III entsprechende Sulfat darzustellen, rote Nadeln, F. 200° (Zers.), in denen wahrscheinlich ein Sulfonierungsprod. vorliegt. — 5,7,3',4'-Tetramethoxyflavyllumchlorid, Tetramethyluteolinidinchlorid (VII); „Hydrochlorid“ des Anhydroepicatechintetramethyläthers VI). Aus 2-Oxy-4,6-dimethoxytyryl-3,4-dimethoxyphenylketon u. HCl, oder aus 3,4-Dimethoxyphenyl- β -[2-oxy-4,6-dimethoxyphenyl]-äthylketon u. HCl in Bzl. Das Chlorid hat die Zus. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Rote bis orangefarbene Krystalle mit grünlichgelbem Reflex. F. 161—162° (Zers.). Ll. in W. u. A. (orangerot), etwas in Chlf., unl. in Ä. Die wss. Lsg. wird durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oder durch Zn u. Essigsäure sofort entfärbt. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1593—1604. Juli. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) OSTERTAG.

Alfred Treibs und Erwin Wiedemann, Über den Abbau des Chlorophylls durch Alkali. (IV. Mitt. zur Kenntnis des Chlorophylls.) (III. vgl. C. 1928. II. 2728.) Anknüpfend an den von WILLSTÄTTER durchgeführten Abbau des Chlorophylls haben Vff. die Beziehungen der beim alkal. Abbau auftretenden Porphyrine untereinander u. ihr Verhältnis zu den Blutfarbstoff-Porphyrinen u. den synthet. Porphyrinen studiert.

Als Ausgangsmaterial diente ausschließlich *Phäophytin* u. daraus hergestelltes *Phytochlorin e* u. *Phytorhodin g*. Bei den ersten Verss. konnte bereits ein Porphyrin gefaßt werden, das sich als ident. mit *Rhodoporphyrin* erwies. Da *Rhodoporphyrin* nach WILLSTÄTTER aus *Chlorin e* u. aus *Rhodin g* nicht zu erwarten war (vgl. Tabelle im Chlorophyllbuch, WILLSTÄTTER u. STOLL [1913]), tauchte die Vermutung auf, daß die dem *Rhodoporphyrin* nahestehenden Porphyrine, *Erythro-* u. *Rubiporphyrin*, mit *Rhodoporphyrin* ident. seien. Im Gegensatz zu WILLSTÄTTER, der die Trennung u. Isolierung der Abbauprodukte über die Phylline vorgenommen hat, haben Vff. die Aufarbeitung über die Porphyrine durchgeführt. Neben den Kriterien für die Einheitlichkeit von Porphyrinen, die schon durch FISCHER u. seine Mitarbeiter bei der Unters. analyt. u. synthet. Präparate Bedeutung erlangt haben (Spektrum, Salzsäurezahl, Schmelzpunkt des Esters, Krystallform u. Farbe der Lsgg.) hat sich als weiteres Merkmal noch das Verh. der Chlorophylldeivv. u. ihrer Komplexsalze in äth. Lsg. gegen Alkalien bewährt. Gearbeitet wurde mit den von SÖRENSEN zu präparativen Zwecken herangezogenen Puffern. Der Salzsäurezahl, die das saure Verh. der Pyrrolfarbstoffe beschreibt, wird die „pH-Zahl“ zur Kennzeichnung der sauren Eigg. an die Seite gestellt. „Die pH-Zahl gibt die H-Ionenkonz. einer wss. Lsg. an, die ihrem vierfachen Vol. äth. Lsg. die Hälfte des Farbstoffs entzieht.“ Es zeigte sich, daß die Monocarbonsäuren, *Phyllo-* u. *Pyroporphyrin* u. ihre *Phylline* einander in sauren Eigg. sehr nahe stehen, ebenso die Dicarbonsäuren *Verdo-* u. *Rhodoporphyrin*. Mono- u. Dicarbonsäuren unterscheiden sich jedoch scharf. *Chlorin e* u. *Rhodin g* besitzen pH-Zahlen, die bereits im sauren Bereich liegen. Die pH-Zahl des *Verdoporphyrins* liegt knapp unter dem Neutralpunkt. Oberhalb des Neutralpunktes geht *Chlorin e* mit grüner Farbe in die Pufferlsg., *Rhodin g* mit roter Farbe; unterhalb des Neutralpunktes wird die Farbe von *Chlorin e* im Puffer zunehmend mehr violett, die von *Rhodin g* zunehmend grün. So findet die, auch schon von WILLSTÄTTER (Chlorophyllbuch S. 294) beobachtete Tatsache ihre Erklärung, daß *Chlorin e* beim Waschen äth. Lsgg. mit W. manchmal in die Waschlfl. geht. — Beim alkal. Abbau von *Chlorin e* u. *Rhodin g* wurden *Verdoporphyrin*, *Rhodoporphyrin*, *Pyroporphyrin* u. *Phylloporphyrin* gefaßt; *Cyano-*, *Erythro-*, *Glauko-* u. *Rubiporphyrin* konnten bisher nicht aufgefunden werden. *Verdoporphyrin*, $C_{30}H_{32}N_4(COOH)_2$, unterscheidet sich von den durch WILLSTÄTTER beschriebenen Dicarbonsäuren durch die hohe Salzsäurezahl 6 u. dadurch, daß es mit 3,5%ig. HCl die Verteilungszahl 0 hat. *Verdoporphyrin* ist eine Dicarbonsäure der gleichen Zus. wie *Rhodoporphyrin*, unterscheidet sich jedoch im Spektrum u. in der pH-Zahl davon. Die Phylline gleichen sich in ihren sauren Eigg., den pH-Zahlen, daher ist eine Trennung vom *Rhodophyllin* mittels schwacher Alkalien nicht möglich. Die Lsg. in Ä. ist rot, ähnlich der des *Rhodoporphyrins*, die Lsg. in HCl ist grün. Im festen Zustande u. in Lsg. geht *Verdoporphyrin* in *Rhodoporphyrin*, $C_{30}H_{32}N_4(COOH)_2$, über. Die von WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL u. FRITZSCHE (Chlorophyllbuch S. 359) gegebene Beschreibung wird bestätigt. Beobachtet wurden zwei Ausbildungsformen der Krystalle; beim Ester enthält die eine Form 2 Moll. Krystallmethylalkohol. Die Salzsäurezahl wurde colorimetr. zu 4 bestimmt; der F. des *Methylesters* liegt bei 268°. — *Pyro-* u. *Phylloporphyrin*, $C_{30}H_{33}N_4 \cdot COOH$, sind schon früher beschrieben worden (C. 1928. II. 2728). *Phylloporphyrin* wurde jetzt beim Abbau von *Rhodin g* mittels Na-Methylat erhalten.

Phäophytin (a + b)



Die WILLSTÄTTERSchen Originalpräparate wurden mit den beschriebenen Porphyrinen genau verglichen. Im Falle des Cyano-, Glauko- u. Erythroporphyrins, bzw. ihrer Phylline ergab sich Identität mit Rhodoporphyrin. Cyano- u. Glaukoporphyrin enthielten etwas Verdoporphyrin. Vorstehende Tabelle gibt die Beziehungen der Chlorophyllporphyrine wieder.

Da der Alkaliabbau von Chlorin e u. Rhodin g zu gleichen Porphyrinen führt, kann man von der durch Verseifung des Phäophytins nach WILLSTÄTER u. STOLL (Chlorophyllbuch S. 290) gewonnenen Verseifungslsg. direkt ausgehen. In der Tatsache, daß bei Verwendung des rohen Chlorin-Rhodin-Gemisches die gleichen Resultate erzielt wurden, erblicken Vff. eine starke Stütze dafür, daß die erhaltenen Porphyrine einheitliche Körper sind. — Die Konst. des *Pyrrorporphyrins* u. des *Pyrröatioporphyrins* sind weitgehend aufgeklärt; spektroskop. stehen sie dem *Mesoporphyrin* sehr nahe. FISCHER u. SCHORMÜLLER gelang es, durch Synthese ein *2,3,5,8-Tetramethyl-1,6,7-triäthyl-4-propionsäureporphin* darzustellen, das sich in allen Eigg., auch spektroskop. als ident. mit Pyrrorporphyrin erwies, dessen Ester aber im Mischschmelzpunkt eine erhebliche Depression mit Pyrröester ergab. Es handelt sich also um ein *Isopyrrorporphyrin*. Pyrrorporphyrin selbst ist ein *Tetramethyl-diäthylmonopropionsäureporphin*, *Pyrröatioporphyrin* das entsprechende *Tetramethyltriäthylporphin*, unbekannt ist nur die Stellung der Seitenketten. Phylloporphyrin u. Phylloätioporphyrin sind wahrscheinlich die dem Pyrrorporphyrin u. Pyrröatioporphyrin entsprechenden „Isoporphin“-Derivv. — Rhodoporphyrin unterscheidet sich von den beiden Monocarbonsäuren (FISCHER u. TREIBS, C. 1928. II. 2722) durch ein Mehr von CO₂. Aus der leichten Abspaltbarkeit einer COOH-Gruppe — im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Mesoporphyrin — hatte bereits FISCHER die Bindung einer COOH-Gruppe in einer anderen Form als in der einer Propionsäurekette gefolgert. Bei der Totaloxydation von Rhodoporphyrin nach WILLSTÄTER u. ASAHINA (LIEBIGS Ann. 373 [1910]. 227) entsteht *Hämatinsäure* in gleicher Ausbeute (unter 1 Mol.) wie die Monocarbonsäuren Phyllo- u. Pyrrorporphyrin. Während bei der Bromierung von Pyrrorporphyrin momentan Eintritt von Br in die freie β -Stellung erfolgt u. beim Phylloporphyrin die Substitution langsamer, aber doch vollständig verläuft, findet beim Rhodoporphyrin auch bei 100° keine vollständige Umsetzung statt. Es ist demnach unwahrscheinlich, daß Rhodoporphyrin eine freie β -Stellung besitzt. Die Existenz des *Monomethylesters* (FISCHER u. TREIBS, folgendes Ref.) weist mit Sicherheit auf beträchtliche Unterschiede der beiden Carboxylgruppen hin. Rhodoporphyrin läßt sich mit PbO₂ zum *Xanthoporphinogen* oxydieren, aus dem es durch Red. zurück-erhalten wird. Wahrscheinlich ist das Rhodoporphyrin ein *Tetramethyl-diäthylpropionsäurecarbonsäureporphin*. Phylloporphyrin ist bisher nicht aus Rhodoporphyrin erhalten worden. — Verdoporphyrin ist wahrscheinlich isomer mit Rhodoporphyrin. Bei dem Vers., Verdoporphyrin zum Phylloporphyrin abzubauen, wurde stets ausschließlich Rhodo- u. Pyrrorporphyrin gebildet. Neben dem Abbau in der Porphyrinreihe verläuft ohne Zweifel ein solcher in der Chlorinreihe. Spektroskop. verhält sich Verdoporphyrin zum Rhodoporphyrin wie Phyllo- zum Pyrrorporphyrin. (Über die Löslichkeit u. anderen Eigg. der vier Porphyrine vgl. Tabelle im Original.) — Als Nebenprod. des alkal. Abbaus entsteht, besonders beim Pyrrorporphyrin, eine in Ä. l. gelbe Substanz, deren Reinigung jedoch noch nicht gelungen ist. Unter milden Bedingungen, also besonders bei der Gewinnung von Verdoporphyrin, erhält man Begleiter von Chlorinnatur. Ein Chlorin der Salzsäurezahl 3, „Chlorin 3“ scheint dem Chlorin e nahestehen, unterscheidet sich aber von demselben in der Kristallform u. der analyt. Zus. Vielleicht liegt hier die zweite Form des Chlorins e vor (Chlorophyllbuch S. 297). Als weiteres, wohldefiniertes Prod. wurde ein „Chlorin 10“ erhalten. Es entstammt vielleicht den nebenbei immer entstehenden schwachbas. Chlorinen u. Rhodinen. Den Eigg. nach kann es vielleicht ident. sein mit dem *Phytochlorin f* von WILLSTÄTER, HOCHEDER u. UTZINGER (Chlorophyllbuch S. 303). Nach seiner analyt. Zus. könnte es sich vom Chlorin e durch Abspaltung von CO₂ ableiten. Die Analysen stimmen auf die Formel C₃₅H₃₈O₅N₄. Mit *Diazomethan* erhält man den Ester vom F. 203°. — Methyleate überführen Phylloporphyrin in ein mit dem analyt. offenbar ident. Chlorin. Besonders interessant ist das Verh. äth. Lsgg. des Chlorins gegen verd. Alkali; es geht erst in stärkere als 1/15-n. Lauge. Die Zn- u. Mg-Komplexsalze des Phyllochlorins lassen sich mit HCl nur sehr mangelhaft in das Chlorin zurückverwandeln; möglich ist, daß sich das Chlorin zur Komplexsalzbldg. erst in eine geeignete Form umlagern muß. Ebenso wie aus Phyllo- wird auch

aus Pyrroporphyrin ein Chlorin erhalten, das dem Phyllochlorin in seinen Eigg. gleicht, sich jedoch spektroskop. ähnlich unterscheidet wie die Porphyrine. Mit H_2SO_4 geht es in ein Rhodin (FISCHER, TREIBS, HELLBERGER, C. 1928. II. 2726) über, wobei ein Zwischenprod. auftritt, das mit Chlorin e spektroskop. die größte Ähnlichkeit besitzt. Auch aus Rhodoporphyrin entsteht mit Alkoholat ein Chlorin. Diese Chlorine stehen dem Chlorin e in ihren Eigg., Farbe, Spektrum u. Fluorescenz nahe; vielleicht gehören sie hydrierten Porphinsystemen zu, die 2 oder 4 H-Atome mehr enthalten als der Porphinkern. — Aus Chlorin e u. Rhodin g konnten mit Diazomethan Triester erhalten werden, die sich von den Ausgangsmaterialien durch einen Mindergeh. von H_2O unterscheiden. Auch ließen sich die Ester nicht zu unverändertem freien Chlorin e u. Rhodin g verseifen. Die Umwandlung der Lactamhydratform in die Lactamform (Chlorophyllbuch S. 298) durch Aufbewahren von Chlorin e in 4%ig. HCl gelang nicht. Vff. halten sämtliche O-Atome von Chlorin e sowie Rhodin g für strukturell gebunden. Der Abbau des Phäophytins wird kurz folgendermaßen gedeutet: Bei der Verseifung zum Chlorin e u. Rhodin g werden Phytol u. CH_3OH abgespalten u. 2 COOH-Gruppen frei gemacht. Außerdem wird eine COOH-Gruppe unbekannter Bindung freigelegt. Eine COOH-Gruppe ist als Propionsäurerest vorhanden, für die zweite ist Kernstellung wahrscheinlich gemacht, dagegen ergeben sich für die Haftstelle der dritten COOH-Gruppe keine festen Anhaltspunkte. Der Übergang Chlorin, Rhodin \rightarrow Porphyrin scheint keinen sehr tiefen Eingriff ins Mol. darzustellen. Vff. halten Verdoporphyrin u. Phylloporphyrin für die dem Chlorophyll näherstehenden Abbauprod., Rhodoporphyrin u. Pyrroporphyrin für stabilisierte Isomere.

Versuche. Die Trennung des Phäophytins in seine Komponenten wurde nach dem Verf. von WILLSTÄTTER u. STOLL (Chlorophyllbuch S. 275) bewerkstelligt. — *Phäophytin a*, $C_{55}H_{71}O_6N_4$ bzw. $C_{56}H_{76}O_6N_4$, Krystalle aus Chlf.-Me.; die Phasenprobe ist gelb; beginnt beim schnellen Erhitzen bei 150° zu sintern, um dann bei 178 bis 180° in den zähfl. Zustand überzugehen. — *Phäophytin b*, $C_{55}H_{72}O_6N_4$ bzw. $C_{56}H_{76}O_6N_4$, wurde aus Chlf.-Me. in kristallisiertem Zustande erhalten; die Phasenprobe ist rot. Beim schnellen Erhitzen erfolgt ab 170° geringe Sinterung, dann bei 190 – 195° Übergang in den fl. Zustand. — *Chlorin e*, $C_{35}H_{38}O_7N_4$ bzw. $C_{35}H_{40}O_7N_4$, durch h. Verseifung von Phäophytin ohne Pyridinzusatz, Krystalle. Eine Anhydrierung von Chlorin e gelang nicht. — *Chlorin-e-Methylester*, $C_{38}H_{44}O_6N_4$ bzw. $C_{37}H_{42}O_6N_4$, Nadeln oder Prismen aus Aceton-Me. Die Krystalle sind in der Durchsicht grün. in der Aufsicht blauschwarz; F. 215° (korr.). HCl-Zahl 8. Der Ester ist spektroskop. ident. mit freiem Chlorin e; er ist ll. in Chlf., Aceton u. Ä., fast unl. in Me., A. u. PAc. — *Rhodin-g-Methylester*, $C_{38}H_{42}O_7N_4$ bzw. $C_{37}H_{40}O_7N_4$, Täfelchen aus Aceton-Me., in der Durchsicht sind sie braun, in der Aufsicht erscheinen sie tiefschwarz, F. 251° (korr.), HCl-Zahl 13,5. Der Ester ist mit freiem Rhodin g spektroskop. ident. Die Löslichkeit ist der des Chlorin-e-Esters sehr ähnlich. Die Verseifung von Chlorin-e u. Rhodin-g-Ester mit 30%ig. methylalkoh. KOH ergab Prodd., die sowohl spektroskop. als auch nach ihrer HCl-Zahl ident. mit Chlorin e u. Rhodin g schienen; sie sind es aber nicht, da in neutralen Lösungsm. bald eine auffällige Veränderung der spektroskop. Erscheinungen eintritt. — *Chlorin-e-Ester-Kupfersalz*, $C_{38}H_{42}O_6N_4Cu$ bzw. $C_{37}H_{40}O_6N_4Cu$, Nadeln aus Chlf.-Me., F. 225° (korr.). — *Rhodin-g-Ester-Kupfersalz*, $C_{38}H_{40}O_7N_4Cu$ bzw. $C_{37}H_{38}O_7N_4Cu$, Täfelchen aus Chlf.-Me., F. 225° (korr.). — Der alkal. Abbau des Chlorin e mit 30%ig. methylalkoh. KOH gibt bei 120° ein Chlorin der Salzsäurezahl 3; es steht dem Chlorin e nahe u. ist sehr zersetzlich. Bei 135° entsteht daneben ein Gemisch von Verdo- u. Rhodoporphyrin, bei 150° außerdem viel Phylloporphyrin. Pyridinzusatz erhöht die Ausbeute ein wenig. Neben dem erwähnten Chlorin entsteht bei 120° wenig Verdoporphyrin, bei 135° dazu noch Rhodoporphyrin, bei 150° entstand neben Rhodoporphyrin ein Gemisch von Phyllo- u. Pyrroporphyrin. Der Zusatz von MgO erfordert eine um 30 – 50° höhere Temp. Aus dem bei 120° erhaltenen Gemisch ließ sich etwas Verdo- u. Rhodoporphyrin isolieren, bei 135° war wenig Phylloporphyrin entstanden; bei 150° überwiegt das Rhodoporphyrin. Zusatz von Pyridin u. wenig 5%ig. Na-Methylatlg. lieferte bei 130 u. 150° alle vier Porphyrine. — Der alkal. Abbau des Rhodin g verläuft verschieden von dem des Chlorin e. Bis 165° konnten keine nennenswerten Porphyrinausbeuten erzielt werden; es entstanden stets große Mengen flockiger Abscheidungen, die nach Lösen in Pyridin kein Porphyrinspektrum zeigten u. auf Zusatz von Ä. wieder ausfielen. Dagegen gelang es, durch den alkal. Abbau mittels verd. Alkoholatlgg. bei 130 – 150° alle Porphyrine zu erhalten. — *Verdoporphyrin*, $C_{32}H_{34}O_4N_4$, blaustichigviolette Nadeln

aus Ä., zeigt wie Rhodoporphyrin Dimorphismus; aus Pyridin-Eg. krystallisieren lange Prismen; HCl-Zahl 6, p_H -Zahl 6,8, Verseifungszahl gegen 3,5%ig. HCl 0, gegen 6%ig. HCl 34. Charakterist. sind die Farberscheinungen des Verdoporphyrins in HCl verschiedener Konz. In Substanz u. in Lösungsm. wandelt es sich selbst bei Lichtabschluß in Rhodoporphyrin um. Andererseits wird Verdoporphyrin durch Alkalien im Rohr erst bei ca. 150° in Rhodoporphyrin überführt. — *Verdoporphyrindimethylester*, $C_{34}H_{38}O_4N_4$, Prismen aus Chlf.-Me., F. 280° (korr.). — *Kupferkomplexsalz des Verdoporphyrins*, rötlichviolette Nadelchen aus Pyridin + wenig Eg. — *Mg-Komplexsalz des Verdoporphyrins (Verdophyllin)* wurde zunächst nur in spektroskop. Mengen dargestellt. Es erwies sich in äth. Lsg. als sehr beständig. Die Lsg. in A. ist in dünner Schicht gelbgrün, in dicker Schicht gelbrot; in beiden Fällen fluoresciert die Lsg. rein ziegelrot. Der Abbau des Verdoporphyrins mit Alkali im Rohr bei 165° lieferte fast quantitativ reines Rhodoporphyrin. — *Chlorin 3*, $C_{34}H_{40}O_6N_4$ bzw. $C_{33}H_{38}O_6N_4$, rhomb. Blättchen; HCl-Zahl 3, p_H -Zahl 5,9. Das einige Monate alte Material gab Analysenwerte, die beträchtlich von denen des frischen Chlorin 3 abwichen; sie stimmten annähernd für die Formel $C_{32}H_{36}O_5N_4$. — *Chlorin 10*, $C_{33}H_{38}O_5N_4$ bzw. $C_{34}H_{38}O_5N_4$, rhomb. Täfelchen aus feuchtem Ä.; die Krystalle sind in der Durchsicht grün, in der Aufsicht schwarzgrün; HCl-Zahl 10, p_H -Zahl 8,3. Ist nach 4 Monate langem Aufbewahren noch unverändert. — *Chlorin-10-Methylester*, $C_{36}H_{42}O_5N_4$, olivgrüne Blättchen aus Chlf.-Aceton-Me., F. 203° (korr.); HCl-Zahl 13, zwl. in Aceton. — *Chlorin-10-Ester-Kupfersalz*, $C_{36}H_{40}O_5N_4Cu$, Nadeln aus Chlf.-Me., F. 210° (korr.). — *Rhodoporphyrin*, $C_{32}H_{34}O_4N_4$, rotbraune Nadeln oder Blättchen aus Ä. oder Eg., zeigt Dimorphismus; HCl-Zahl 4, p_H -Zahl 8,25. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist blaugrün mit stark roter Fluorescenz. — *Rhodoporphyrindimethylester*, $C_{34}H_{38}O_4N_4$, Blättchen oder Nadelchen aus Chlf.-Me., F. 268° (korr.). HCl-Zahl 7,5. Der Ester krystallisiert fast immer mit 2 Moll. Krystallalkohol, der erst bei 210° im Hochvakuum restlos abgegeben wurde. — *Kupferkomplexsalz des Rhodoporphyrindimethylesters*, $C_{34}H_{38}O_4N_4Cu$, rotbraune Krystalle aus Chlf.-Me., F. 243° (korr.). — *Eisenkomplexsalz des Rhodoporphyrindimethylesters (Rhodohämester)*, $C_{34}H_{36}O_4N_4ClFe$, Prismen aus Chlf.-Me.; der Ester krystallisiert mit 1 Mol. CH_3OH . — *Magnesiumkomplexsalz des Rhodoporphyrins (Rhodophyllin)*, Kryställchen; die Lsg. in A. zeigt blautüchtig rote Farbe u. starke gelblichrote Fluorescenz. — *Salzsaures Salz des Rhodoporphyrins*, $C_{32}H_{34}O_4N_4 + 2 HCl$, mkr. Nadelchen; zeigt beim Auflösen in A. das saure Porphyrinspektrum. — *Xanthoporphinogen des Rhodoporphyrindimethylesters* (FISCHER u. TREIBS, C. 1927. II. 2313), $C_{34}H_{38}O_8N_4$, gelbe Krystalle, aus CH_3OH -PAe. F. 284° (korr., Zers.), verwitern beim Liegen an der Luft. — *Xanthoporphinogen des Rhodoporphyrins*, aus dem Ester durch Verseifen mit wss. KOH in Ggw. von wenig Pyridin, gelbe Nadelchen aus Chlf.-PAe. Der Xanthoporphinogenester u. die Säure ließen sich mit 3%ig. Na-Amalgam in das Porphyrin zurückverwandeln. Der Abbau des Rhodoporphyrins durch 5—6-std. Erhitzen im Rohr mit Pyridin u. 25%ig. methylalkoh. NaOH auf 200° ergab reines Pyrroporphyrin. Das gleiche Prod. gewannen Vff. beim 4-std. Erhitzen des Rhodoporphyrins mit 50%ig. H_2SO_4 im Rohr auf 175°. — Bei der Bromierung von Rhodoporphyrin u. seinem Dimethylester in Eg. bzw. Chlf.-Eg. wurde viel unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten; eine geringe Menge wurde zu einem Bromid umgesetzt, der Ester wurde in Prismen krystallisiert erhalten. — Der Vergleich des Rhodoporphyrins mit dem Rhodoporphyrin von WILLSTÄTTER ergab völlige Übereinstimmung. Durch genauen Vergleich des *Erythroporphyrins* mit reinstem Rhodoporphyrin wurde völlige Identität dieser beiden Porphyrine festgestellt. — Der Abbau von *Erythroporphyllin* durch Erhitzen mit 30%ig. methylalkoh. KOH u. wenig Pyridin im Rohr auf 205° ergab quantitative Bldg. von Pyrroporphyrin, vollkommen frei von Spuren Phylloporphyrin. (Nach WILLSTÄTTER, FISCHER u. FORSÉN, LIEBIGS Ann. 400 [1913]. 161, soll Phylloporphyrin entstehen.) Erhitzen von Erythroporphyrin mit 30%ig. methylalkoh. KOH u. wenig Pyridin im Rohr auf 175° lieferte neben unverändertem Ausgangsmaterial nur Pyrroporphyrin, aber ebenfalls keine Spur Phylloporphyrin. Vff. vermuten, daß das von WILLSTÄTTER u. Mitarbeiter (Chlorophyllbuch S. 350, 356, 360) beschriebene *Rubioporphyrin* gleichfalls mit Rhodoporphyrin ident. ist. — Phylloporphyrin, HCl-Zahl 0,35, p_H -Zahl 10,4. — *Phylloporphyrinester-Kupfersalz*, $C_{32}H_{34}O_2N_4Cu$, prismat. Nadelchen aus Chlf.- CH_3OH , F. 255° (korr.). — *Salzsaures Salz des Phylloporphyrins*, $C_{31}H_{34}O_2N_4 + 2 HCl$, mikrokrySTALLIN. In LIEBIGS Ann. 466 [1928]. 283 (C. 1928. II. 2728) unten ist statt „Eisensalz des Phylloporphyrinmethylesters“ zu lesen: Eisensalz des Phylloporphyrins;

ebenso S. 280 statt „Eisensalz des Pyrroporphyrinesters“: Eisensalz des Pyrroporphyrins. — *Phyllochlorin*, $C_{31}H_{38}O_2N_4$ bzw. $C_{31}H_{36}O_2N_4$, aus Phylloporphyrin durch Erhitzen mit Na-Äthylat u. wenig Pyridin im Rohr auf 185—190°; moosgrüne Nadelchen aus PAe.; sll. in den gebräuchlichen Lösungsm. außer PAe. u. CH_3OH . Die Farbe in äth. Lsg. ist genau gleich der von Chlorin e schwach olivstichig grün; auch die tiefrote Fluoreszenz ist vorhanden. Die Lsg. in ca. 5%₀ HCl ist blau, in stärkerer Säure blaugrün. HCl-Zahl 6, p_H -Zahl 12,2. — *Phyllochlorinmethylester*, $C_{32}H_{38}O_2N_4$, Nadelchen aus PAe., F. 164° (korr.). Die Verseifung des Esters in Pyridinlsg. mit methylalkoh. KOH gelingt glatt. — Die Rückverwandlung von Phyllochlorin in Phylloporphyrin gelang durch Erhitzen mit 30%₀ methylalkoh. KOH u. wenig Pyridin im Rohr auf 150°; daneben entstand eine geringe Menge Pyrroporphyrin. — Die *Leukoverb. des Phyllochlorins* entstand durch Lösen des Chlorins in Eg. u. Versetzen mit Zinkstaub u. wenig HCl. — Das *Phyllin des Phyllochlorins* bildet eine in dicker Schicht violettblaue, blau tingierende, in dünner Schicht indigoblaue äth. Lsg. mit sehr intensiver, carminroter Fluoreszenz. Die Lsg. ist zersetzlich. — *Zinkkomplexsalz des Phyllochlorins*, die Farberscheinungen in äth. Lsg. sind denen des Mg-Salzes gleich, nur ist die Fluoreszenz der Lsg. schwächer. — Die Bromierung des Phyllochlorins in Chlf. oder Eg. ergab ein aus Ä. in kleinen Tafelchen krystallisierendes Br-Chlorin der HCl-Zahl 10. — *Pyrroporphyrin*, $C_{31}H_{34}O_2N_4$, Prismen aus Ä.; HCl-Zahl 1,3, p_H -Zahl 10,4. — *Pyrroporphyrin-Kupfersalz*, $C_{31}H_{32}O_2N_4Cu$, rote prismat. Nadelchen. — *Pyrroporphyrinester-Kupfersalz*, $C_{32}H_{34}O_2N_4Cu$, rote Nadelchen aus Chlf.- CH_3OH , F. 231° (korr.). — *Pyrochlorin*, $C_{31}H_{38}O_2N_4$ bzw. $C_{31}H_{36}O_2N_4$, Nadelchen aus PAe., ähnelt in seinen Eigg. sehr dem Phyllochlorin; HCl-Zahl 6, p_H -Zahl 12,0. — Beim Schütteln von Pyrroporphyrinester in Chlf. oder Eg. unter Pt-Katalyse mit H entstand neben viel unverändertem Ausgangsmaterial eine geringe Menge Pyrochlorin. Bei dem Vers. der katalyt. Hydrierung von Phylloporphyrin wurden nur Spuren Chlorin erhalten. — Die Überführung des Pyrochlorins in *Pyrrhochdin* (C. 1928. II. 2726) gelang fast quantitativ durch ca. 1-std. Erwärmen mit wenig konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad. Beim Einengen der äth. Lsg. schieden sich einige Kryställchen ab. Als Zwischenprod. konnten wenige lange Nadeln der HCl-Zahl 9 isoliert werden; das Prod. ist in seinem Spektrum charakterist. verschieden vom Pyrochlorin u. dem Chlorin e noch ähnlicher als Phyllochlorin. — Ausfärbungsvers. nachstehend angeführter Chlorophyllderiv. auf unbeschwerte Seide aus schwach salzsaurem Bade bei 70° hatten folgendes Ergebnis: Es färben: Phylloporphyrin kupfrig-braun, dichroit.; Pyrroporphyrin kupfrig braun, weniger dichroit. u. vielleicht etwas rotstichiger; Rhodoporphyrin kupfrig-gelbstichig-braun; Chlorin e olivstichig-resedagrün; Chlorin 10 wie Chlorin e, aber gelbstichiger; Phyllochlorin graublaustichig-stumpfgrün; Rhodin g kanariengelgrün. Die Farben sind alle stumpf im Sinne der OSTWALDSchen Farbenlehre. — Zum Schluß berichten Vff. ausführlich über die Bestst. der Verteilungs- u. p_H -Zahlen der Chlorophyllporphyrine. Über das Ergebnis der spektroskop. Messungen vgl. Tabelle im Original. (LIEBIGS Ann. 471. 146—236. 5/7. München, Techn. Hochsch.)

HILGER.

H. Fischer, G. Hummel und A. Treibs, *Über Acetate der Porphyrine und Hämine und über die Konstitution des Rhodoporphyrins*. (V. Mitt. zur Kenntnis des Chlorophylls.) (IV. vgl. vorst. Ref.) Beim Umkrystallisieren von Hämin aus *Essigsäureanhydrid* haben Vff. krystallisierte Körper erhalten, die sich in den Eigg. dem von KUHN u. SEYFFERT (C. 1928. I. 1423) beschriebenen „*Allohämin*“ als ähnlich erwiesen. Auch Kollidin ist zur Krystallisation des Hämins sehr geeignet u. je nach den Rk.-Bedingungen krystallisiert das Hämin dabei mit 1 oder 2 Moll. Collidin. Die Analysen des *Essigsäureanhydridhämins* stimmten auch sehr gut auf eine Additionsverb. von Hämin u. Essigsäureanhydrid. Das bei 110° getrocknete *Collidinhämin* oder *Essigsäureanhydridhämin* lieferte bei der Analyse Zahlen, die gut auf Hämin mit 34 C-Atomen stimmen. Beim höheren Erhitzen (auf 150°) wird das Hämin sehr schwer verbrennlich. *Mesohämin* verhält sich dem Hämin durchaus analog. *Essigsäureanhydridhämin* lagert wie Hämin in Ggw. von H_2SO_4 leicht 2 Moll. CH_3OH an, desgleichen mit $CH_3OH-HCl$ u. es entstand das gut krystallisierende *Tetramethylhämatoporphyrin-Eisensalz*. HBr-Eg. gab wie Hämin *Hämatoporphyrin*, die Red. *Mesoporphyrin*. Das nach der Vorschrift von KUHN dargestellte „*Allohämin*“ verhielt sich nach Analyse u. Eigg. genau wie *Essigsäureanhydridhämin*. Es wurden Werte erhalten, die auf die durch Synthese bewiesene Formel mit 34 C-Atomen stimmen. Daß KUHN u. SEYFFERT Zahlen erhielten, die besser auf 33 C-Atome stimmten, ist

mit der erwähnten Schwerverbrennlichkeit des Hämins zu erklären. Die Annahme von KUHN u. SEYFFERT, daß in dem „Allohämin“ ein Umlagerungsprod. des Hämins vorliege, ist nicht zutreffend, vielmehr handelt es sich bei diesen „Allokörpern“ um gemischte Anhydride zwischen Hämin u. Essigsäure. Die von WILLSTÄTTER u. PFANNENSTIEL (LIEBIGS Ann. 358 [1908]. 205) gemachte Beobachtung, daß sich bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf *Rhodoporphyrin* ein Anhydrid von diesem bilde, während beim Kochen von *Pyroporphyrin* mit Essigsäureanhydrid ein gemischtes Säureanhydrid entstehen soll (WILLSTÄTTER u. FRITZSCHE, LIEBIGS Ann. 371 [1909]. 34. 104) u. beim kurzen Kochen von *Hämatoporphyrin* mit Eg. eine *Monoacetylverb.* entstehe, wird von Vff. bestätigt. Nur entsteht auch bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf *Rhodoporphyrin* primär ein gemischtes Anhydrid mit Essigsäure, das erst beim 14-tägigen Trocknen im Vakuum bei 140° seine Acetylgruppen verliert. Nach diesen Ergebnissen war es ausgeschlossen, daß es sich um C-Acetylverb. handelt. Die Konst. obiger Verb. ist also zweifellos die von WILLSTÄTTER für *Pyroporphyrinacetat* angenommene, nämlich eine einfache Anhydridbdg. zwischen Essigsäure u. der COOH-Gruppe bzw. den COOH-Gruppen der Porphyrine oder, was Vff. auch für diskutierbar halten, es liegen Molekülverb. zwischen Porphin-carbonsäureanhydrid u. Essigsäureanhydrid vor. Wenn nun „Allohämin“ lediglich das FeCl-Salz des *Protoporphyrindiaceats* ist, mußte aus diesem auf synthet. Wege „Allohämin“ erhältlich sein. Die Synthese des „Allohämins“ selbst ist nicht gelungen; es entstand das *Acetat* des *Fe-Komplexsalzes* des *Protoporphyrinacetats* (*Acetoxyhäminacetat*). Dagegen vollzog sich in der Mesoreihe auch bei *Pyro-* u. *Phylloporphyrin* der Ersatz der $> \text{FeOOC} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe durch $> \text{FeCl}$ glatt. Da das aus *Mesoporphyrindiaceat* (u. anderen Acetaten) mit Hilfe von FeCl_2 in Essigsäureanhydrid gewonnene *Mesochlorhäminacetat* in allen Eigg. mit dem „*Allomesohämin*“ KUHNs übereinstimmt, halten Vff. es für erwiesen, daß auch „Allohämin“ kein Umlagerungsprod. des Hämins darstellt, sondern lediglich ein Acetylierungsprod. ist. — KUHN hatte beobachtet, daß sich das „Allohämin“ schlecht mit Hilfe von *Ferrum reductum* in *Protoporphyrin* umwandeln läßt. Aber auch aus Hämin erhält man nach dieser Methode oft kein oder sehr wenig *Protoporphyrin*, da es sich durch *Ameisensäure-Fe* leicht in einen braunen Farbstoff umwandelt. Das „Allohämin“ ist nach KUHN besonders II. in *Ameisensäure*, daher mißlingt die *Protoporphyrin*bdg. besonders leicht u. man muß die *Fe-Ameisensäurebehandlung* bei 70° durchführen, da das *Chlorhäminacetat* bei dieser Temp. noch wl. ist. So gelang die Überführung des *Chlorhäminacetats* in *Protoporphyrin* mit der gleichen Ausbeute wie bei der Darst. aus Hämin. Somit ist KUHNs „Allohämin“ als FeCl-Salz des *Protoporphyrindiaceats* erkannt u. es wird verständlich, daß dieser Körper in Soda unl. ist u. auch kristallograph. vom Hämin abweicht. — Alle Acetate der Porphyrinkomplexsalze u. alle Porphyrinacetate verlieren bei höherer Temp. ihre Acetylgruppen u. gehen in Anhydride der Porphyrine über. Dieselben weisen keine freien COOH-Gruppen auf, lassen sich der Lsg. mit Alkalien nicht entziehen; die bas. Eigg. sind noch erhalten, die HCl-Zahlen liegen höher als die der freien Porphyrine. Durch Behandeln mit methylalkoh. HCl erhält man die Ester der zugrundeliegenden Porphyrine neben Zersetzungsprod. Von Porphyrinacetaten wurden dargestellt die des *Pyro-, Meso-, Proto-, Phyllo-, Rhodo-, Kopro-* u. *Uroporphyrins*. Die Zahl der eintretenden Acetylreste richtet sich nach den vorhandenen COOH-Gruppen; so konnten in das *Koproporphyrin* 4 u. in das *Uroporphyrin* 8 Acetylreste eingeführt werden. Bei der Einführung von Fe in *Protoporphyrinacetat* erhält man immer *Protoacetoxyhäminacetat*, einerlei, ob Cl-Ionen an- oder abwesend sind, während man es bei den übrigen Porphyrinacetaten in der Hand hat, Cl- oder Essigsäureverb. zu erhalten. „Allohämin“ ließ sich auch nicht durch Verwendung von FeCl_2 an Stelle von FeCl_3 aus *Protoporphyrindiaceat* erhalten, obwohl die Überführung von *Protoacetoxyhäminacetat* in das entsprechende *Hämatin* gelungen ist. Einw. von 5%ig. Sodalsg. auf das in Chlf. gel. Acetat lieferte das *Protobämatinacetat* in kleinen, sehr unstabilen Kryställchen. Zu der Verb. aus *Protochlorhäminacetat* gelangten Vff. durch vorsichtige Behandlung mit KOH. Leicht ließ sich der Übergang von *Protochlorhäminacetat* in *Acetoxyhäminacetat* über das *Hämatin* bewerkstelligen. Alle diese Umwandlungsmöglichkeiten bestätigen die Konstitutionsauffassung des „Allohämins“ als Cl-Fe-Verb. des *Protoporphyrindiaceats*. Leicht ist das *Dimethylhämatin* isolierbar durch Behandlung von *Dimethylchlorhämin* in Chlf.-Lsg. mit überschüssiger NaOH; der Ester kristallisiert gut (WILLSTÄTTER u. FISCHER, Ztschr. physiol. Chem. 87 [1913]. 491). Beim *Ätiohämin* führt die analoge Rk. zum *Ätiohämatin*. Auch aus

Mesorhodin erhielten Vff. ein prachtvoll krystallisierendes Acetat. Beim Decarboxylieren von Rhodoporphyrin entsteht Pyrroporphyrin. Da Mesoporphyrin bzw. sein Hämin unter den gleichen Bedingungen nicht decarboxylierbar ist, kann Rhodoporphyrin nicht dem Mesoporphyrintyp zugehören. Die Darst. von *Rhodoporphyrinmonomethylester* gelang mit HBr-Eg. auf einem unerwarteten Wege. Der *Monomester des Rhodoporphyrin-Fe-Salzes* lieferte bei der Decarboxylierung den *Ester des Pyrroporphyrins*. — Für die Konst. des *Chlorophylls* selbst läßt sich die früher vertretene Auffassung einer freien Methingruppe nun nicht mehr aufrecht erhalten. Am wahrscheinlichsten erscheint es, daß die COOH-Gruppe des Rhodoporphyrins aus einem Glyoxylsäurerest hervorgeht. Im Gegensatz zum Blutfarbstoff, der zwei Propionsäurereste trägt, hat das Chlorophyll nur einen Propionsäurerest. Im Blutfarbstoff gelingt es nicht, durch Alkoholate unter den Bedingungen, unter denen im Chlorophyll glatt Bldg. von Phyllo- u. Pyrroporphyrin erfolgt, Decarboxylierung zu erzielen. Daß beim alkal. Abbau des Chlorophylls der Glyoxylsäurerest leicht partiell zu Monocarbonsäure, Monoaldehyd u. bis zur freien Methingruppe abgebaut werden kann, ist auch verständlich; unklar bleibt nur die Beziehung des Phylloporphyrins zum Pyrroporphyrin, die ohne Analogie dasteht, experimentell aber faßbar sein muß, da Phylloporphyrin sehr stabil ist im Gegensatz zum *Verdoporphyrin* von TREIBS u. WIEDEMANN (vgl. vorst. Ref.), das leicht in Rhodoporphyrin übergeht.

Versuche. *Essigsäureanhydridhämin (Cl-Hämindiäacetat)*, $C_{38}H_{36}O_6N_4ClFe$, Prismen (krystallograph. Unters. **Steinmetz**); l. in h. Eg., Chlf. u. Ameisensäure, unl. in 2-n. Sodalg. — *Hämin*, $C_{34}H_{32}O_4N_4ClFe$, aus der Lsg. von vorst. Verb. in Chlf. mit sd. Eg., Krystalle; löst sich in h. Pyridin auf Zusatz von Hydrazinhydrat. — *Tetramethylhämatoporphyrin-Fe-Salz*, $C_{38}H_{44}O_6N_4ClFe$, Krystalle aus $CH_3OH-HCl$. — *Hämatoporphyrinhydrochlorid*, Nadeln aus h. 2,5%ig. HCl. — *Mesoporphyrindimethylester*, $C_{36}H_{42}O_4N_4$, F. 212°. — Durch katalyt. Hydrierung von Essigsäureanhydridhämin in Eg. u. Verarbeitung des Filtrats auf den Ester entstand ein bei 210° schm. Körper, der mit Mesomester keine Depression gab. — Das nach der Vorschrift von KUHN (l. c.) dargestellte „Allohämin“ wurde bei 40° getrocknet; die Analysen stimmten ebenfalls auf die Formel $C_{38}H_{36}O_6N_4ClFe$, nach dem Trocknen bei 110° auf die Formel $C_{34}H_{32}O_4N_4ClFe$. Das so getrocknete „Allohämin“ wurde in Hämatoporphyrin übergeführt. Rückverwandlung des „Allohämins“ im Hämin gelang glatt. — *Collidinhämin*, $C_{34}H_{32}O_4N_4ClFe + 2C_8H_{11}N$ oder $C_{34}H_{32}O_4N_4ClFe + C_8H_{11}N$, Krystalle. — *Collidinmesohämin*, $C_{34}H_{36}O_4N_4ClFe + 2C_8H_{11}N$, glitzernde Blättchen. — *Deuterohämin*, $C_{30}H_{28}O_4N_4FeCl$, die Analyse gibt nach dem Trocknen bei 150° ebenfalls ungenaue C-Werte. — *Pyrroporphyrinacetat*, $C_{33}H_{36}O_3N_4$, Prismen, F. 183° (Zers., korr.), ll. in Chlf., Aceton u. Ä.; l. in Essigester u. Bzl. HCl-Zahl 2. Gelegentlich krystallisierte dieses Acetat in Blättchen, nach der Analyse enthielt es 1 Mol. Krystall-Essigsäureanhydrid. — *Mesoporphyrinacetat*, $C_{38}H_{42}O_6N_4$, Krystalle, F. (auf dem Block) 225° (Zers., korr.). Löst sich in Eg.; wl. in Essigester, h. Bzl., CCl_4 u. CS_2 ; unl. in Lg. Pyridin löst sofort unter Zerlegung. HCl-Zahl 2; beim Aufbewahren in 2,5%ig. HCl war nach 4 Min. fast quantitativ Verseifung eingetreten. Das Acetat war nach 3 Monate langem Aufbewahren zerlegt. Aus Mesoporphyrinacetat auf übliche Weise dargestellter Mesoporphyrinmethylester hatte den normalen F. 214° (korr.). — *Cu-Komplexsalz von Mesoporphyrinacetat*, $C_{38}H_{40}O_6N_4Cu$, rote Nadeln. — *Mesorhodinacetat*, $C_{36}H_{38}O_4N_4$, Nadeln, der F. (auf dem Block) liegt bei 225° (Zers., korr.). Ll. in Chlf. u. Aceton, wl. in Essigester u. Bzl., Eg. löst mit grüner Farbe, Pyridin zerlegt sofort. HCl-Zahl 1,5; nach 3 Min. langem Verweilen in 3%ig. HCl war ca. die Hälfte des Acetats verseift; 10%ig. NaOH verseift rasch. Wird beim längeren Aufbewahren zers. — *Protoporphyriacetat*, $C_{38}H_{38}O_6N_4$, schwarzviolette Nadelchen, F. (auf dem Block) 231° (Zers., korr.); relativ wl. in allen Lösungsmm. HCl-Zahl 5; bei 3 Min. langem Verweilen in 6%ig. HCl war es fast völlig zerlegt. — *Phylloporphyriacetat*, $C_{33}H_{36}O_3N_4$, braune Nadeln, F. (auf dem Block) 220° (Zers., korr.), l. in Chlf., Aceton, Essigester, wl. in Bzl. Pyridin zerlegt nach kurzem Aufbewahren quantitativ. HCl-Zahl 0,7; 2%ig. NaOH zerlegt langsam, 10%ig. schnell. — *Rhodoporphyrindiäacetat*, $C_{36}H_{38}O_6N_4$, Nadeln, F. (auf dem Block) 199° (Zers., korr.), l. in Chlf., Aceton, Essigester, Bzl., wl. in Eg.; Pyridin zerlegt sofort. HCl-Zahl 8,5; nach 3 Min. langem Verweilen in 10%ig. HCl war Verseifung eingetreten. — *Rhodoporphyrinmonomethylester*, $C_{33}H_{36}O_4N_4$, Prismen aus Pyridin-Aceton, F. 330° (ab 285° Sintern). HCl-Zahl 5,5. Der Ester wird durch kurzes Erwärmen mit methylalkoh. KOH verseift. — *Rhodoporphyrindimethylester*, $C_{34}H_{38}O_4N_4$, ist nach 24-std.

Aufbewahren in 8 $\frac{0}{10}$ ig. HCl quantitativ zum Monoester verseift. — *Rhodoporphyrinmonomethylesterhämîn*, $C_{33}H_{34}O_4N_4ClFe$, Krystalle. Wird durch schm. Resorcin bei 180—190° nicht verändert. — *Rhodoporphyrinmonomethylesteracetat*, $C_{35}H_{38}O_5N_4$, violettglänzende Blättchen, F. (auf dem Block) 208° (Zers., korr.); l. in Chlf., wl. in Bzl. u. h. Essigester; Pyridin zerlegt sofort. HCl-Zahl 9; nach 3 Min. langem Verweilen in 11 $\frac{0}{10}$ ig. HCl war Verseifung eingetreten. Nach 3 Mon. war das Präparat noch unversehrt. — *Koproporphyrin-I-Acetat*, $C_{44}H_{46}O_{12}N_4$, lange Nadeln, F. (auf dem Block) 182° (Zers., korr.); ll. in Chlf., swl. in Ä. HCl-Zahl 1,2; beim Aufbewahren in HCl findet rasch Verseifung statt. 10 $\frac{0}{10}$ ig. Soda zerlegt die äth. Lsg. nicht, 10 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH zerlegt schnell, 2 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH auch in relativ kurzer Zeit. Beim Aufbewahren war in 3 Mon. Zers. erfolgt. — *Uroporphyrinacetat*, $C_{50}H_{58}O_{13}N_4$, Nadelchen. *Isouroporphyrinacetat* krystallisierte wegen zu großer Leichtlöslichkeit nicht aus dem Acetanhydrid aus; erst nach starkem Einengen u. Versetzen mit Bzl. kamen kleine Krystalle. — *Mesoacetoxyhämînacetat*, $C_{40}H_{43}O_8N_4Fe$, violett-schwarze Stäbchen, F. ca. 235° (Zers., korr.). Das Acetat war nach 3 Mon. langem Aufbewahren noch völlig unzers. — *Mesochlorhämînacetat*, $C_{38}H_{40}O_6N_4ClFe$, Nadeln. F. (auf dem Block) 260° (Zers., korr.), ll. in Chlf. u. Aceton, fast unl. in CH_2OH , wl. in Essigester u. h. Eg.; ll. in Pyridin, nach einigen Min. völlig zerlegt. Durch Zerlegung mit H_2SO_4 u. Veresterung entstand *Mesoporphyrinester* vom F. 214° (korr.). 10 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH verseift sehr rasch, 2 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH noch schnell. Das zum Vergleich nach der Vorschrift von KUHN aus *Mesohämîn* zum Vergleich dargestellte „*Allomesohämîn*“, $C_{38}H_{40}O_6N_4ClFe$, krystallisierte in schönen Nadeln, die (auf dem Block) bei 269° (korr.) schm. — *Mesoacetoxyhämîndimethylester*, $C_{38}H_{43}O_6N_4Fe$, Prismen, F. (auf dem Block) 237° (korr.). Das Präparat enthielt eine Spur Cl. — *Protoacetoxyhämînacetat*, $C_{40}H_{39}O_8N_4Fe$, Stäbchen oder Nadelchen, F. (auf dem Block) 204° bzw. 206° (Zers., korr.), ll. in Chlf. u. Aceton, wl. in Ä., CH_2OH , Bzl. u. Eg. Die Lsg. in Ä. ist gegen 15 $\frac{0}{10}$ ig. Sodalsg. beständig, ebenso gegen $\frac{1}{10}$ -n. KOH; 10 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH zerlegt schnell, 2 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH verseift beim Schütteln noch ziemlich schnell. Beim Schütteln der äth. Lsg. mit 20 $\frac{0}{10}$ ig. HCl findet keine Zerlegung statt, wohl aber bei Verwendung von konz. HCl. — *Proto-Cl-hämînacetat* („*Allohämîn*“), F. (auf dem Block) 248° (korr.). — *Protohämînacetat*, $C_{38}H_{37}O_7N_4Fe$, Kryställchen, kein scharfer F. Die konz. Lsg. in Chlf. ist dichroit., olivgrün-braunrot, beim Verdünnen mit viel Ä. ist die Farbe gelboliv-rotbraun. — *Dimethylhämâtin*, $C_{38}H_{37}O_6N_4Fe$, Prismen, F. (auf dem Block) 232° (korr.). — *Dimethylhämîn*, $C_{36}H_{35}O_4N_4ClFe$, Nadeln, F. (auf dem Block) 277° (korr.). — Die Darst. von Protoporphyrin aus Proto-Cl-hämînacetat u. aus Protoacetoxyhämînacetat wurde mit Fe-HCOOH bei 70° vorgenommen. Die Ausbeute betrug 50%. Ein Teil des Protoporphyrins wurde verestert, u. der Ester durch Umkrystallisieren aus Chlf.- CH_2OH gereinigt; dabei wurden schöne Dreiecke erhalten, die eine seltene, kristallograph., aber nicht definierbare Wachstumsform darstellen (**Steinmetz**), F. 239° (korr.). — *Phylloacetoxyhämînacetat*, $C_{35}H_{37}O_5N_4Fe$, stahlgraue Prismen oder violett-schwarze Kryställchen, F. (auf dem Block) 327° (Zers., korr.), swl. in k., wl. in h. Aceton u. Chlf., l. in h. Eg. Löst sich in Pyridin nach einigen Sekunden unter Verseifung. Die äth. Lsg. wird durch 10 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH sofort verseift, auch durch 2% NaOH schon schnell. — *Phyllo-Cl-hämînacetat*, $C_{33}H_{34}O_3N_4ClFe$, bräunlichgraue Prismen, F. (auf dem Block) 329° (Zers., korr.). Gegen 2 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH u. gegen 15 $\frac{0}{10}$ ig. Soda ist das Acetat beständig, während 10 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH sofort verseift. — *Pyrroacetoxyhämînacetat*, $C_{35}H_{37}O_5N_4Fe$, Krystalle; 2 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH verseift rasch, selbst $\frac{1}{10}$ -n. KOH wirkt noch deutlich verseifend. — *Pyrro-Cl-hämînacetat*, $C_{33}H_{34}O_3N_4ClFe$, grauschwarze Krystalle, F. (auf dem Block) 271° (Zers., korr.); ll. in Aceton u. Chlf., 10 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH u. Pyridin verseifen rasch, auch 2 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH noch ziemlich rasch. — *Koproacetoxyhämînacetat I*, $C_{46}H_{47}O_{14}N_4Fe$, schwarzbraune Stäbchen. Das Präparat enthielt Spuren Cl u. Fe-Salz, u. war nach 3 Monaten zers. — *Ätioporphyrin I*, $C_{32}H_{38}N_4$, u. *Ätiohämîn I*, $C_{32}H_{36}N_4ClFe$, ließen sich aus Acetanhydrid unverändert umkrystallisieren. — *Ätioacetoxyhämîn*, $C_{34}H_{39}O_2N_4Fe$, blauschwarze Prismen aus h. Acetanhydrid, F. (auf dem Block) 355° (unkorr.). Der *Cl-Hämînester* krystallisiert aus Kollidin in schwarzgrauen Nadelchen, die nach der Analyse etwas Kollidin enthalten; F. (auf dem Block) 272° (korr.). — *Rhodoporphyrinanhäydrid*, die Analysenwerte liegen zwischen $C_{32}H_{34}O_4N_4$ u. $C_{35}H_{32}O_3N_4$, löst sich in Chlf. mit Dichroismus rotgrünlich, swl. in Ä. Der durch Veresterung mit methylalkoh. HCl gewonnene Rhodoporphyrindimethylester (F. 265°, korr.) zeigt völlige Identität mit dem bekannten Ester. Aus Lsgg. geht das Anhydrid nicht in Alkalien, aus Ä. jedoch in Säuren; beim Erwärmen mit alkoh. Alkali wird es in kurzer

Zeit verseift. Dieses Verh. trifft für alle Anhydride zu. HCl-Zahl 8. — *Rhodoporphyrinmonomethylesteranhydrid*, $C_{66}H_{70}O_7N_8$, Krystalle, ll. in Chlf. mit violetter Farbe, swl. in Ä. HCl-Zahl 8,5. Eine mit methylalkoh. HCl veresterte Probe ergab schöne Prismenbüschel des mit Rhodoporphyrindimethylester völlig ident. Esters, F. 264° (korr.). — *Phylloporphyrinanhydrid*, $C_{62}H_{66}O_3N_8$, löst sich in Chlf. mit orangeroter Farbe, wl. in Ä. HCl-Zahl 1. Durch Verestern mit CH_3OH -HCl wurde Phylloporphyrinester vom F. 230° erhalten. — *Pyroporphyrinanhydrid*, $C_{62}H_{66}O_3N_8$, löst sich in Chlf. mit orangeroter Farbe ohne Fluorescenz. HCl-Zahl 2,5. — *Mesoporphyrinanhydrid*, die Analysenwerte liegen zwischen $C_{34}H_{38}O_4N_4$ u. $C_{34}H_{36}O_3N_4$, Kryställchen aus trockenem Chlf.; aus dieser Lsg. geht es nicht in Alkalien, 10%/ig. NaOH zers. jedoch rasch. Die Lsg. in Ä. (mit Hilfe von Chlf.) ist gelbbraunrot. HCl-Zahl 1. — *Meso-Chämianhydrid*, die Analysenwerte liegen zwischen $C_{34}H_{36}O_3N_4ClFe$ u. $C_{34}H_{34}O_2N_4ClFe$, ll. in Chlf., wl. in Ä. mit brauner Farbe. 10%/ig. NaOH verseift sofort. — *Protoporphyrinanhydrid*, $C_{34}H_{32}O_2N_4$, unl. in Chlf., swl. in Pyridin. Mit methylalkoh. HCl wurde der Protoporphyrinester vom F. 229° (korr.) zurück erhalten. — Zum Schluß beschreiben Vff. die Darst. von Protoporphyrin u. von Mesoporphyrin aus Hämin u. Häminacetat nach dem Trocknen bei 150°. (LIEBIGS Ann. 471. 237—85. 5/7.) HILLG.

H. Fischer und H. Helberger, *Synthese von Chlorinen*. (VI. Mitt. zur Kenntnis des Chlorophylls.) (V. vgl. vorst. Ref.) Chlorine u. Rhodine, die Mg-freien Deriv. der entsprechenden Isochlorophylline, sind nach der chem. Seite hin noch wenig erforscht. Ein exakter Beweis, daß in ihnen Pyrrolkerne enthalten sind, ist noch nicht erbracht; dagegen gehen sie, wie WILLSTÄTTER fand, mit alkoh. Kali leicht in Porphyrine über. Über die Synthese von Rhodinen haben Vff. in einer früheren Mitt. (C. 1928. II. 2726) berichtet. Damals wurde bereits auf das Auftreten von Chlorinen bei der Umwandlung von Porphyrinen mit Alkoholaten hingewiesen; auch bei der Decarboxylierung (Ätioporphyrinbildg.) von Chlorophyllmonocarbonsäuren war in geringer Menge Chlorinbildg. eingetreten. Der beste Erfolg war noch immer bei der Einw. von Alkoholaten auf Porphyrine zu erzielen. Vollkommen substituierte Porphyrine (*Meso-* oder *Protoporphyrin* u. die synthet. Monocarbonsäuren) zeigten aber nur in geringem Ausmaße Chlorinbildg. im Gegensatz zu *Isopyroporphyrin* u. den Chlorophyllporphyrinen, die von TREIBS u. WIEDEMANN (C. 1928. II. 2728 u. IV. Mitt.) der analogen Rk. unterworfen wurden. Da schon bei vielen Gelegenheiten die erhöhte Reaktionsfähigkeit der Fe-Komplexsalze erkannt worden war, u. da die Chlorinrk. als Reduktionsprozeß angesprochen werden mußte (vgl. dagegen FISCHER u. BÄUMLER, nachst. Ref.), unterwarfen Vff. die Fe-Komplexsalze der Behandlung mit Na u. Amylalkohol. Bei der *Monocarbonsäure VII* (1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthyl-5-propionsäureporphin) geht das Fe-Salz unter dem Einfluß von Na u. Amylalkohol sehr schnell als *Hämochromogen* in Lsg.; diese Lsg. ist außerordentlich luftempfindlich. Durch Eintragen in HCl erfolgt die restliche, jedoch nicht ganz vollständige Enteisung. In dem so entstandenen Gemisch sind dann *Perhydrochlorin*, nicht zers. Chlorinkomplexsalz, *freies Chlorin* u. wenig *Porphyrin* enthalten. Die Lsg. in 18%/ig. HCl wird vor der Isolierung des Chlorins der Oxydation unterworfen. In saurem Medium bildet das Chlorin mit Eisenchlorid eine ätherlösliche Molckülverb., die durch W. wieder zerlegt wird. (WILLSTÄTTER, Ztschr. physiol. chem. 87 [1913]. 498, hat eine solche Additionsverb. bereits beim Ätioporphyrin beobachtet.) Die Chlorincarbonsäure krystallisiert in grünen Nadelchen, F. 217°. Beim Schmelzen bildet sich bereits Porphyrin. Nach der Analyse liegt wahrscheinlich ein Dihydroporphyrin vor. Der akt. H wurde merkwürdigerweise eindeutig zu 0 gefunden. Beim Behandeln der Chlorinmonocarbonsäure mit konz. H_2SO_4 bzw. Oleum entstehen neben wenig Rhodin zwei spektroskop. deutlich verschiedene *Anhydride des Chlorins*. *Anhydrid b* ist interessanterweise mit *Chlorin e* spektroskop. nahezu ident. Die komplexen Mg-Salze der beiden Anhydride sind spektroskop. auch deutlich verschieden. Der Alkaliabbau des Chlorins führte zur *Porphyrinmonocarbonsäure VII*, die als Ester durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte. Die Umwandlung in das Porphyrin ließ sich auch unter milderen Bedingungen (Einleiten von Luft in die Lsg. in methylalkoh. KOH) erzielen. Auch durch Zinkstaub-Eg. läßt sich das Chlorin in das Porphyrin zurückverwandeln, wobei intermediär die *Leukoverb.* auftritt. Wird dagegen das Chlorin mit Na- oder K-Amalgam zur Leukoverb. reduziert u. durch Luft reoxydiert, so entstehen nur Spuren von Porphyrin, im wesentlichen wird Chlorin gebildet. Demnach ist es vorläufig noch nicht bewiesen, daß es sich bei diesen Chlorinen um Dihydroporphyrine handelt, möglicherweise hat lediglich eine Umwandlung unbekannter Natur

stattgefunden. Bei der Annahme von Dihydroporphyrinen müßte man Pyrrolinbildg. in einem Pyrrolkern annehmen; vielleicht würde die Pyrrolinbildg. auch die Tatsache des Nullwertes des akt. H erklären, aus einer Inaktivierung der COOH-Gruppe infolge Zunahme der Basizität eines Ringes. Im Sinne einer Umlagerung spricht dagegen das außerordentlich verschiedene Verh. der Porphyrine bei der Chlorinrk. Mit Alkoholen gelingt sie bei den freien, vollkommen substituierten Porphyrinen im allgemeinen nur sehr schwierig. Sowie eine freie Methingruppe vorhanden ist, geht die Rk. bedeutend besser, wie Vf. beim *Isopyrroporphyrin* beobachteten, u. relativ glatt verläuft sie beim *Pyrro-*, *Phyllo-* u. *Rhodoporphyrin*, von denen nur die beiden ersteren eine freie Methingruppe besitzen, während Rhodoporphyrin vollkommen substituiert ist. Demnach ist die freie Methingruppe allein nicht für die Chlorinbildg. verantwortlich zu machen; vielmehr hat vielleicht die noch unbekannte Anordnung der Substituenten im *Chlorophyll* einen begünstigenden Einfluß. So steht Isopyrroporphyrin hinsichtlich der Chlorinbildg. hinter Pyrroporphyrin zurück. Entscheidend für die Chlorinrk. ist wahrscheinlich die negative Substitution Rhodoporphyrin ist ein carboxyliertes Pyrroporphyrin, u. hier ist die Chlorinrk. glatt gelungen. Bei einem Pyrroporphyrin, das die Gruppe der Glyoxylsäure enthält, wäre demgemäß noch leichtere Chlorinbildg. zu erwarten. — Vf. haben die synthet. Chlorine mit den „natürlichen“ Chlorinen WILLSTRÄTTERS genau verglichen u. weitgehende Ähnlichkeit festgestellt. Wenn demnach auch in der Konst. gleich gebaute Körper vorliegen, so bestehen doch beträchtliche Stabilitätsunterschiede, die durch die Anordnung der Seitenketten bedingt sind. So ist es bis jetzt nicht gelungen, die Chlorine (oder auch Rhodine) aus Chlorophyll durch milde Oxydation in Porphyrine zu überführen. Dagegen hat Vf. mit BÄUMLER (vgl. nachst. Ref.) zahlreiche Chlorophyllderiv. (auch Chlorine) mit Hilfe von Eg.-HJ u. anderen Reduktionsmitteln in neuartige Porphyrine überführen können. Angesichts der nahen Beziehungen, die zwischen Chlorinen u. Porphyrinen bestehen, scheint es, besonders bei Berücksichtigung der mit BÄUMLER (l. c.) erzielten Resultate, keinem Zweifel mehr zu unterliegen, daß das Chlorophyll den Porphinkern selbst, bzw. ein ihm nahe verwandtes System primär enthält.

Versuche. *Fe-Komplexsalz der Porphyrinmonocarbonsäure VII*, $C_{33}H_{38}O_2N_4 \cdot ClFe$, Blättchen. — *Chlorinmonocarbonsäure VII*, $C_{33}H_{12}O_2N_4$ bzw. $C_{33}H_{40}O_2N_4$, moosgrüne Nadelchen aus PAe., F. 217° (korr.). Löst sich in den gebräuchlichen Lösungsm., auch in Ä. spielend; wl. in PAe. Die Lsg. in neutralen Lösungsm. ist grün, rot fluoreszierend; die salzsaure Lsg. ist blau, violett tingierend mit roter Fluorescenz; die Lösungsfarbe in Eg. ist violett. HCl-Zahl 7,5. Na-, NH_4 - u. K-Salz, hellgrüne amorphe Flocken. — *Mischkrystallisation des Porphyrinhämins u. -hämats mit Chlorinhämin u. -hämatin*, schwarze Nadeln aus wenig Amylalkohol; bei der Enteisung mit konz. H_2SO_4 entsteht in der Hauptsache Porphyrin u. nur sehr wenig Chlorin. — Das *Perhydrochlorin* wurde noch nicht in reinem Zustande isoliert; der Körper ist eine Säure, die in W. wl. NH_4 - u. Alkalisalze liefert; sie werden beim Ausschütteln der angereicherten PAe.-Lsg. mit der betreffenden Lauge in amorphen carmoisinroten Flocken erhalten. Perhydrochlorin läßt sich aus ca. 5%ig. HCl teilweise als *Hydrochlorid* mit violett-blauer Farbe in Ä. treiben. Durch Auswaschen mit W. schlägt die Farbe nach carmoisinrot um, Hydrolyse. Durch Dehydrierung mit milden Oxydationsmitteln in alkal. oder saurem Medium wird der Körper leicht in Chlorin übergeführt. — Der Alkaliabbau der Chlorinmonocarbonsäure VII im Rohr bei 180—190° ergab Krystalle des Porphyrinkaliumsalzes, die sofort mit methylalkoh. HCl verestert wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Chlf.- CH_3OH schm. der *Porphyrimonocarbonsäuremethylester VII* bei 217°. Auch durch sauren Abbau der Chlorinmonocarbonsäure mit Zinkstaub-Eg. gelangt man zu demselben Ester, während der Abbau mit HJ-Eg. nicht durchgeführt werden konnte. — Beim Kochen des Chlorins in absol. CH_3OH mit Na-Amalgam tritt nach einigen Minuten vollständige Entfärbung ein. Bei der Reoxydation der sehr luftempfindlichen Lsg. mit Luftsauerstoff entsteht Chlorin zurück, dem geringe Mengen Perhydrokörper u. Porphyrin beigemischt waren. — *Fe-Komplexsalz der Chlorinmonocarbonsäure*, $C_{33}H_{40}O_2N_4ClFe$, schwarzblaue Krystalle. Beim längeren Aufbewahren unter Eg. erfolgt quantitativer Übergang in das *Porphyrim-Fe-salz*. — *Cu-Komplexsalz*, $C_{33}H_{40}O_2N_4Cu$, violette amorphe Aggregate. Die Lösungsfarbe in Pyridin ist schön blau. Auch dieses Salz wird leicht in das entsprechende Porphyrinkomplexsalz übergeführt: Löst man eine Probe Chlorin in Eg., fügt Cu-Acetat hinzu u. erwärmt, bis Blaufärbung erzielt ist, so scheidet sich beim Versetzen mit W. das Komplexsalz in violetten Flocken ab. Erhitzt man nun zum Kochen, so schlägt die violette Farbe

des Nd. fast momentan nach hellrot um; es hat sich, wie aus dem spektroskop. Befund hervorgeht, das Cu-Komplexsalz des Porphyrins nahezu quantitativ gebildet. — *Mg-Komplexsalz*: Die Lsg. des Phyllins ist prachtvoll blau gefärbt u. zeigt stark rote Fluoreszenz; sie ist sehr lichtempfindlich. — *Methylester der Chlorinmonocarbonsäure VII*, $C_{33}H_{42}O_8N_4$, moosgrüne Nadeln aus PAe., F. 152° (korr.); sll. in organ. Lösungsmm. *Cu-Komplexsalz*, $C_{37}H_{40}O_2N_4$, blaugrüne Nadelchen. — Bei Einw. von ca. 3 $\frac{1}{2}$ ig. Oleum in der Kälte während mehrerer Tage oder besser mit konz. H_2SO_4 während 20 Minuten auf dem Wasserbad entstehen nebeneinander zwei, nach der Analyse zu urteilen, isomere Anhydride des Chlorins u. wenig Rhodin. *Anhydrid a*, $C_{33}H_{38}ON_4$, blauviolette Krystalle aus Ä., F. 285° (Zers.); ll. in Pyridin, wl. in Ä., fast unl. in PAe. Die Farbe der äth. Lsg. ist olivbraun, die der salzsauren Lsg. blautschig-grün. *Mg-Komplexsalz*, grünstichig-blaue Lsg. mit schwacher Fluoreszenz. HCl-Zahl 3,5. — *Anhydrid b*, $C_{33}H_{38}ON_4$, blaue Blättchen aus Ä. oder PAe., F. 282° (Zers.); ll. in Pyridin, wl. in Ä. u. PAe. Die Lösungsfarbe in Ä. ist olivgrün, in HCl blau. HCl-Zahl 11. *Mg-Komplexsalz*, blaue Lsg. mit schwacher Fluoreszenz. (LIEBIGS Ann. 471. 285—304. 5/7.) HILLG.

Hans Fischer und Rudolf Bäumler, Überführung von Chlorophyllderivaten in Phylloerythrin. Aus Chlorophyll sind beim energ. alkal. Abbau eine Reihe von Porphyrinen isoliert worden, in die Fe komplex eingeführt werden kann. Die so erhaltenen Fe-Salze stehen spektroskop. dem Hämin nahe. Die Überführung von Chlorophyll in Porphyrine auf enzymat. Wege ist bis jetzt negativ verlaufen. Phylloerythrin ist nach seinen Spektralerscheinungen ein Porphyrin. MARCHLEWSKI (Ztschr. physiol. Chem. 43 [1904]. 208. 464) hat bei der Verfütterung von Grünfütter im Kot von Wiederkäuern *Phylloerythrin* gefunden, LÖBISCH u. FISCHLER (Monatsh. Chem. 24 [1903]. 335) haben es aus Rindergalle in kristallisiertem Zustande gewinnen können; es ist also anzunehmen, daß bei der Einw. der Enzyme des Magen- u. Darmkanals eine Abspaltung des *Phytols* u. CH_3OH erfolgt. Da im Darm in erster Linie Reduktionsvorgänge auftreten, haben Vff. die Red. von *Chlorin e* u. *Phäophorbid a* mittels Na-Amalgam durchgeführt. In den Lsgg. befanden sich die Leukoverbb. der Porphyrine, denn durch Reoxydation mit Luft erfolgt Rotfärbung, aber die Ausbeute an Porphyrinen war überaus gering. Auch die Red. von *Phäophorbid a* mit Eg.-Zinkstaub ergab nur mäßige Mengen Porphyrin; die spektroskop. Unters. in Pyridin-Ä. ergab absol. Identität mit Phylloerythrin. Die besten Ausbeuten wurden mit Eg.-HJ aus *Phäophorbid a* als Ausgangsmaterial erhalten. Das auf diesem Wege gewonnene Porphyrin stimmte nach Analyse, spektroskop. Unters. u. Eigg. mit Phylloerythrin genau überein. Sowohl das künstliche, als auch das natürliche Prod. wurde der Veresterung unterworfen, u. in beiden Fällen ein gut kristallisierender *Monomethylester* vom F. 260° (korr.) erhalten. Das Phylloerythrin gibt mit HCl ein Porphyrin mit 3 Sauerstoffatomen. Da die Analysen die Formel $C_{33}H_{36}O_6N_4$ bestätigen, dürften dem Chlorophyll nach Abzug der Estergruppen event. auch 33 C-Atome zukommen. Neben dem Phylloerythrin trat ein zweites Porphyrin ähnlicher Zus. auf.

Versuche. Beim Schütteln von *Phäophorbid a* oder *Chlorin e* in Ä. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. nachfolgendem Behandeln mit 2 $\frac{1}{2}$ ig. Na-Amalgam wurde eine schwach rötliche Lsg. erhalten. Im Polarisationsapp. konnte keine Drehung festgestellt werden. Beim Durchleiten mit Luft wurde die Lsg. zunehmend rötlich. Nach dem Ansäuern u. Übertreiben in Ä. ließen sich Spuren eines *Porphyrens* spektroskop. nachweisen. — Beim Kochen von *Phäophorbid a* mit Zinkstaub u. Eg. unter Durchleiten von H entstand eine hellbraunrote Lsg., aus der durch W. eine amorphe Verb. gefällt wurde (*Leukoverb. des Porphyrens*). Der Vers., das Prod. in CO_2 -Atmosphäre aus Eg.-W. umzukristallisieren, scheiterte; erhalten wurde eine amorphe Verb., die bei 200° sintert u. sich bei 240° zers. Während die Leukoverb. in Pyridin mit gelblicher Farbe swl. ist, löst sich das Oxydationsprod. in Pyridin sehr leicht mit roter Farbe. Auch beim Durchleiten von Luft durch die Eg.-Lsg. der Leukoverb. wurde das Porphyrin gewonnen; Salzsäurezahl ca. 8. Die erhaltenen, häufig verwachsenen Prismen zeigen spektroskop. keine Identität mit dem analog aus der Komponente b erhaltenen Porphyrin. — Beim Erwärmen von *Phäophorbid a* in Eg. mit HJ (D. 1,69) auf dem Wasserbad tritt ein Farbumschlag der grünen Lsg. nach Rot ein. Die Lsg. wurde in Ä. gegossen, mit Ammoniak schwach alkal. gemacht u. der Ä. mit 15 $\frac{1}{2}$ ig. HCl extrahiert. Der salzsaure Auszug wird nun mit Ä. verd., getrennt u. der Ä. sehr stark eingengt. Das Porphyrin schied sich quantitativ gut kristallisiert ab; die grüne Mutterlauge enthält ein bei der Rk. als Nebenprod. entstehendes, in Ä. gut l. Chlorin (Säurezahl 10). Das Porphyrin, $C_{33}H_{36}O_6N_4$, kristallisiert aus Pyridin in Blättchen. Beim Versetzen der h. Pyridinlsg.

mit Ä. wurden prachtvoll glänzende Prismen erhalten. Das Spektrum dieses Porphyrins ist mit dem reinen Phylloerythrin aus Rindergalle ident. Dagegen ist das Spektrum des aus den äth. Mutterlaugen gewonnenen Porphyrins II, $C_{33}H_{36}O_6N_4$, gegen das des Porphyrins I u. des Phylloerythrins nach violett verschoben. *Phäophytin* u. *Athylchlorophyllid* gaben unter den gleichen Bedingungen ebenfalls Phylloerythrin, das mit den anderen Präparaten übereinstimmte, dagegen lieferte *Phytochlorin e* (mit **Moldenhauer**) ein neues Porphyrin. Phäophorbid a u. Chlorin e weichen also in der Konst. voneinander ab. (Sitzungsber. Bayr. Akad. Wiss. 1929. 77—83.) HILLGER.

Hans Fischer, *Über den Rhodinen ähnliche Körper*. Gemeinsam mit **A. Treibs** und **J. Helberger**. Das von Willstätter eingehend untersuchte *Chlorophyll* besteht aus Farbstoff u. *Phytol*, einem hochmolekularen Alkohol; der Farbstoff enthält Mg komplex gebunden. Das Mg läßt sich dem Chlorophyll mittels *Oxalsäure* entziehen, u. man erhält *Phäophytin*. Durch kurzdauernde Verseifung mit alkoh. Kali läßt sich letzteres in *Chlorine* bzw. *Rhodine* überführen. Vff. haben gefunden, daß *Porphyrine* unter der Einw. von konz. $H_2SO_4 \cdot H_2O_2$ oder H_2SO_4 allein, besser unter Zusatz von SO_3 oder durch Behandlung von $AlCl_3$ in gut kristallisierende Körper übergehen, die in ihren Eig. den Rhodinen prinzipiell ähnlich sind. Bei Körpern von Ätioporphyrintyp können bei der Behandlung mit $H_2SO_4 \cdot H_2O_2$ ein u. mehrere Sauerstoffatome aufgenommen werden, u. bei weiterer Oxydation entsteht schließlich *Methyläthylmaleinimid*. Monocarbonsäuren geben mit SO_3 -haltiger H_2SO_4 indifferente Verbb. vom Rhodintyp, die Tri- u. Tetracarbonsäuren saure Prodd. Beim *Mesoporphyrin* entstehen beim Behandeln mit $H_2SO_4 \cdot H_2O_2$ indifferente u. saure Verbb. nebeneinander. *Mesoporphyrinester* gibt mit $AlCl_3$ in der Schmelze, sowie in Lösungsm., besonders Acetylchlorid oder Oleum, gut kristallisierendes „*Rhodin*“. Beim Abbau verschiedener Porphyrine mit *Kaliummethylat* wurden geringe Mengen *Chlorin* gewonnen. (Sitzungsber. Bayr. Akad. Wiss. 1928. 141—42. München, Techn. Hochsch.) HILLGER.

A. Hamsik, *Über die Einwirkung der Ameisensäure auf das Oxy- und Chlorhäm.* *Oxyhäm*, Bldg. durch Extraktion von mit Aceton gefälltem u. pulverisiertem Blutkuchen mit Aceton + Oxalsäure. Bei längerer Extraktion fällt der schon in Lsg. befindliche Farbstoff wieder aus, bei Ggw. von Blutchloriden als *Chlorhäm*, wenn diese beseitigt waren als *Oxalylhäm* (?); der in dem Preßkuchen in letzterem Falle gebliebene Farbstoff konnte erst mit H_2SO_4 -haltigem A., Pyridin-Chlf., am besten mit $CH_3OH \cdot KOH$ ausgezogen werden; mittels HCl-haltigem A. fiel *Chlorhäm* aus. — Das durch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ -stdd. Extraktion erhaltene Prod. bestand aus dem α -Modifikation des Oxyhämins u. seinem *Anhydrid*, $C_{34}H_{31}O_4N_4Fe$, zu gleichen Teilen. Gibt mit 5%ig. methylalkoh. KOH *Kaliumoxyhäm*, mit Eg. u. NaCl gekocht, TEICHMANNsche Krystalle, mit 95%ig. Ameisensäure (D. 1,22) + NH_3 -Lsg. im Verhältnis 10:1 *Formylhäm*, mit 85%ig. Ameisensäure u. Fe-Pulver gekocht, *Protoporphyrin*-Lsg. von reiner Farbe. — Das α -Rohoxyhäm gibt in CH_3OH + KOH in CH_3OH , Behandlung mit 95%ig. Ameisensäure (D. 1,22) + W. u. Dest. *Formylhäm* (α -Modifikation) $C_{35}H_{33}O_6N_4Fe$; verliert bei 60—105° getrocknet, an Gewicht u. ist dann dem Oxyhämianhydrid ähnlich zusammengesetzt. Bei Verarbeiten größerer Mengen wird das Oxyhäm durch die 95%ig. Ameisensäure, namentlich beim Erwärmen alteriert u. in eine Pseudoform übergeführt. — *Protoporphyrin*, Bldg. aus α -Rohoxyhäm in 95%ig. Ameisensäure + Fe-Pulver in der Kälte, danach kurzes Erwärmen auf dem W.-Bade. — Beim Kochen des Gemisches resultierte grünbraunrote Lsg. des *Pseudoporphyrins*, beim längeren Kochen wurde ein Hämatinkörper wieder erhalten. Nur bei überaus starkem Überschuß an 95%ig. Säure u. kleiner Menge des Oxyhämins konnte violette Lsg. (des *Protoporphyrins*) erzielt werden. — α -*Acetonchlorhäm* wird von der k. 95%ig. Ameisensäure nur gering gel. u. wenig alteriert, noch weniger von der 85%ig. Säure; mit 95%ig. Ameisensäure gekocht, wird es ziemlich gel. u. in eine Pseudomodifikation überführt, während die 85%ig. Säure selbst beim Kochen weniger lösend u. alterierend wirkt. Das in Pyridin-Chlf. gel. Acetonchlorhäm ist gegen Ameisensäure mehr empfindlich u. gibt mit sd. 95%ig. Ameisensäure nicht mehr die α -Form zurück; in k., mit NaCl versetzter 95%ig. Ameisensäure wird es nur wenig verändert. Das Acetonchlorhäm ist gegen die Ameisensäure widerstandsfähiger als das Acetonchlorhäm. Auch die Enteisung mit Ameisensäure u. Fe-Pulver verläuft bei letzterem schneller als bei dem ersteren. Die mit 85%ig. Säure erhaltene *Protoporphyrin*lsg. ist reiner als die mit 95%ig. Säure erzielte. Letztere Säure führt bald zu *Pseudoporphyrin* u. wieder zu *Pseudohämatin*. — Aus dem Oxyhämoglobin oder aus dem Oxyhäminkalium kann der Farbstoff durch saure Mittel

ohne Beschädigung der ursprünglichen (α)-Modifikation ausgezogen werden. Die Verkettung mit Kali schützt hier die Farbstoffgruppe analog wie diejenige mit dem Globin (vgl. HAUROWITZ u. WAELSCH, C. 1929. II. 310). (Ztschr. physiol. Chem. 183. 103—12. 28/6. Brünn, Univ.)

A. Windaus und E. Auhagen, Umlagerungsversuche am Ergosterin. *Ergosterin* u. seine Hydroderivv. werden bekanntlich durch Ultraviolettbestrahlung in isomere Alkohole verwandelt, welche durch Digitonin nicht gefällt werden. Vff. haben derartige Isomere auf rein chem. Wege darzustellen versucht. — Mangels einer rationellen Nomenklatur werden alle Ergosterine, welche dasselbe Ergostanol geben wie Ergosterin, als Ergosterine bezeichnet u. durch Buchstaben unterschieden: Ergosterin selbst = A; Isoergosterin von REINDEL u. Mitarbeitern (C. 1927. I. 1483) = B; das aus A über das Cinnamat oder Benzoat erhaltene Isomere (WINDAUS u. RYGH, C. 1929. II. 322) = C. — Wird Ergosterin mit Ni erhitzt, so wird es — analog dem Cholesterin (WINDAUS, C. 1927. I. 3197) — zu 2 Ketonen isomerisiert. Das eine, *Ergostadienon* genannt, ist das n. Keton des von WINDAUS u. BRUNKEN (C. 1928. I. 1879) dargestellten, mit Digitonin fällbaren *Dihydroergosterins*, zu welchem es durch Na u. A. reduziert wird. Bei der katalyt. Hydrierung liefert es das auch durch Digitonin fällbare *Allo- α -ergostanol*. Das andere Keton, *u-Ergostadienon* genannt, wurde nicht rein erhalten. Es liefert mit Na u. A. ein *u-Ergostadienol* u. katalyt. ein *u-Ergostanol*, beide durch Digitonin nicht fällbar. Alle Ergosterinderivv., welche u-Ergostanol liefern, erhalten das Präfix u (umgelagert). — *Dehydroergosterin* (WINDAUS u. LINSERT, C. 1928. II. 1575) liefert mit Ni ebenfalls 2 isomere Ketone $C_{27}H_{40}O$. Das eine, *Ergostatrienon D* genannt, wird durch Na u. A. zu einem mit Digitonin fällbaren *Ergostatrienol D*, katalyt. zu *Allo- α -ergostanol* reduziert. Der erste Alkohol kann auch durch Dehydrierung des Dihydroergosterins erhalten werden. Das andere Keton, *u-Ergostatrienon* genannt, liefert ebenso ein durch Digitonin nicht fällbares *u-Ergostatrienol* u. obiges *u-Ergostanol*. — Sämtliche neuen ungesätt. Alkohole u. Ketone sind, auch bestrahlt, antirachit. unwirksam.

Versuche. *Ergostadienon*, $C_{27}H_{42}O$. Ergosterin mit Ni im CO_2 -gefüllten Rohr $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf 225° erhitzen, mit A. extrahieren. Grünlich gelbe Blättchen aus A. oder PAe., nach Erwärmen mit Acetanhydrid farblos, F. $182-183^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = +2^\circ$ in Chlf. LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk. rot, blau, grün; mit $AsCl_3$ u. $SbCl_3$ keine Färbung. *Oxim*, $C_{27}H_{43}ON$, Nadeln aus Chlf.-A., Zers. bei $240-250^\circ$. — *u-Ergostadienolacetat*, $C_{29}H_{46}O_2$. Neben vorigem erhaltenes Öl mit Na u. A. reduziert, mit A. isoliertes Prod. in A. mit Digitonin gefällt, Filtrat mit PAe. extrahiert, Rückstand des Extraktes acetyliert, Prod. mit CH_3OH ausgekocht. Nadeln aus Ä.- CH_3OH , F. 128° , $[\alpha]_D^{18} = +58^\circ$ in Chlf. — *u-Ergostadienol*, $C_{27}H_{44}O$. Aus vorigem mit h. methylalkoh. KOH. Nadeln aus CH_3OH , F. 170° , $[\alpha]_D^{17} = +42^\circ$ in Chlf. LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk. positiv; $AsCl_3$ u. $SbCl_3$ negativ. — *u-Ergostylacetat*, $C_{29}H_{46}O_2$. Durch Hydrierung obigen Acetats in Eg. (+ Pt) bei 60° . Nadeln aus Ä.- CH_3OH , F. 96° , $[\alpha]_D^{17} = +39^\circ$ in Chlf. — *u-Ergostanol*, $C_{27}H_{48}O$. Aus vorigem wie oben. Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 184° , $[\alpha]_D^{18} = +34^\circ$ in Chlf. — *Ergostatrienon D*, $C_{27}H_{40}O$. Wie oben. Gelbe Blättchen aus PAe., dann A., nach Erwärmen mit Acetanhydrid farblos, F. $199-200^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +56^\circ$ in Chlf. Spektrum zeigt Hauptabsorption bei $240\ m\mu$. *Oxim*, $C_{27}H_{41}ON$, Nadeln, Zers. bei ca. 245° . — *Ergostatrienol D*, $C_{27}H_{42}O$, Nadeln aus Ä.- CH_3OH , F. 165 bis 166° , $[\alpha]_D^{20} = +22^\circ$ in Chlf. LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk. grün, dann braun. Spektrum dem des vorigen ähnlich. *Acetylderiv.*, $C_{29}H_{44}O_2$, Blättchen aus CH_3OH , F. 171° , $[\alpha]_D^{17} = +17.5^\circ$ in Chlf. — Darst. derselben Verb. durch Kochen von Dihydroergosterin in A. mit Hg^{II} -Acetat u. etwas Eg. (45 Min.), Verdampfen im Vakuum, Ausziehen mit Chlf. u. 2-maliges Wiederholen der Operation. — *u-Ergostatrienon*, $C_{27}H_{40}O$. Aus den Mutterlaugen des obigen Isomeren. Blättchen aus Aceton-W. oder PAe., F. $130-131^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = +53^\circ$ in Chlf. — *u-Ergostatrienol*, $C_{27}H_{42}O$, Nadeln aus wss. Aceton oder wss. CH_3OH , F. 154° , $[\alpha]_D^{16} = +88^\circ$ in Chlf. LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk. positiv; $SbCl_3$ negativ. *Acetylderiv.*, $C_{29}H_{44}O_2$, Nadeln, F. 151° , $[\alpha]_D^{17} = +103^\circ$ in Chlf. (LIEBIGS Ann. 472. 185—94. 26/7.)

LINDENBAUM.

A. Windaus, W. Bergmann und A. Lüttringhaus, Über einige Umsetzungen des Ergosterinperoxyds. Das von WINDAUS u. BRUNKEN (C. 1928. I. 1879) beschriebene *Ergosterinperoxyd* geht bei der Dest. unter $0,0007\ mm$ aus einem Bad von $180-215^\circ$ in eine isomere Verb. $C_{27}H_{42}O_3$ über, welche keine Peroxydrkk. mehr gibt, sondern 1 OH, 1 CO u. 1 vielleicht oxydartig gebundenes O-Atom enthält. Benzopersäure zeigt nur $\bar{\Gamma}$ an. — Der von WINDAUS u. LINSERT (C. 1928. II. 1575) aus dem Peroxyd

dargestellte 3-wertige Alkohol $C_{27}H_{44}O_3$, *Ergostadienriol*, läßt sich auch mit Al-Amalgam erhalten. Derselbe wird durch Acetanhydrid nicht nur acetyliert, sondern auch dehydriert. Bei der Hydrierung mit Pd in A. liefert er (u. ebenso das Peroxyd) ein *Ergostadienol*: $C_{27}H_{44}O_2 + 2 H_2 = C_{27}H_{46}O_2 + H_2O$. Bei der Perhydrierung mit Pt in Eg. bei 70° geben das Peroxyd, Triol u. Diol (als Acetat) dasselbe *Allo- α -ergostanol*. Durch Na u. A. werden das Peroxyd u. Triol zu *Dihydroergosterin* reduziert, wobei *Ergosterin* als Zwischenprod. nachweisbar ist. Dagegen liefert Dehydroergosterin bei derselben Red. ein noch zu untersuchendes isomeres Ergosterin.

Versuche. *Verb. $C_{27}H_{42}O_3$* . Destillat mit CH_3OH verreiben u. öfters daraus umkristallisieren. F. 159—160°, $[\alpha]_D^{17} = +55,2^\circ$ in Chlf., ll. in Ä., Chlf., Aceton, Essigester, wl. in k. CH_3OH , swl. in PaC., beständig gegen sd. alkoh. KOH. Gibt ein in w. A. ll. Digitonid. Antirachit. unwirksam, auch bestrahlt. — *Oxyd*, $C_{27}H_{42}O_4$. Mit Benzopersäure in Chlf. Nadeln aus Essigester, F. 218°, $[\alpha]_D^{17} = +94,6^\circ$ in Chlf. — *Acetylderiv.*, $C_{29}H_{44}O_4$, Nadeln aus CH_3OH , F. 168—168°, $[\alpha]_D^{17} = +41^\circ$ in Chlf. — *Oxim*, $C_{27}H_{43}O_3N$, Nadelchen, F. 260° (Zers.). — *Dihydroderiv.*, $C_{27}H_{44}O_3$. Durch Hydrieren in A. (+ Pd). Blättchen aus CH_3OH , F. 152—153°, $[\alpha]_D^{20} = +94,6^\circ$ in Chlf. *Acetylderiv.*, $C_{29}H_{46}O_4$, auch durch Hydrieren obigen Acetylderiv. erhältlich, Nadeln aus A., F. 161°, $[\alpha]_D^{17} = +74,6^\circ$ in Chlf. — *Tert. Alkohol $C_{28}H_{46}O_3$* . Aus $C_{27}H_{42}O_3$ u. CH_3MgJ . Blättchen aus Chlf.-PaC., F. 190°. — *Ergostadienriol* zeigt $[\alpha]_D^{20} = -13,5^\circ$ in Pyridin (l. c. falsch angegeben). Besitzt keine antirachit. Wrkg. u. kein Absorptionsvermögen bis 250 μ . — *Ergostadienol*, $C_{27}H_{46}O_2$, Blätter aus Essigester, F. 234°, $[\alpha]_D^{20} = +14,7^\circ$ in Chlf., im Hochvakuum unzers. sd., beständig gegen Na u. A. **LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk.** positiv. Gibt ein Digitonid. *Monoacetylderiv.*, $C_{29}H_{48}O_3$, Blättchen aus Ä.- CH_3OH , F. 227°, $[\alpha]_D^{16} = +14,7^\circ$ in Chlf.; nimmt aus Benzopersäure 1 O auf. (LIEBIGS Ann. 472. 195—201. 26/7. Göttingen, Univ.) LB.

B. Bavink, Introducción a la química orgánica. Traducido por A. García Banús. Barcelona: Labor, S. A. 1928. (188 S.) 8°. — Manuales técnicos Labor. Vol. 17. Tela 4.50.

E. Biochemie.

Frederick George Donnan, *Physikalische Chemie im Dienste der Biologie*. Vortrag. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1387—98. Juli.) OSTERTAG.

George Barger, *Die Beziehungen der organischen Chemie zur Biologie*. Vortrag. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 751—57. 2/8.) P. WOLFF.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

J. Dufrenoy, *Cytologische Untersuchungen über wasser- bzw. fettlösliche Bestandteile der Citrone*. (Journ. agricult. Res. 38. 411—29. 15/4. U. S. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

J. F. Fonder, *Schwankungen im Calcium- und Magnesiumgehalt von Erbsen auf verschiedenen Bodentypen*. (Vgl. C. 1929. I. 2891.) Vf. studiert 1. den Einfluß der Vegetation von feldmäßig angebauten Erbsen auf den Ca- u. Mg-Geh. der Bodenslg. u. auf die Bodenrk. u. 2. umgekehrt den Einfluß des Bodens auf den Ca-Geh. von Zweigen, Blättern u. Saft der Erbse. Erbsen verringern den Ca- u. Mg-Geh. der Bodenslg. erheblich; sehr saure Böden werden etwas neutralisiert, neutrale u. alkal. Böden jedoch etwas angesäuert. Der Ca-Geh. der Erbse ist dem des Bodens proportional, der Mg-Geh. jedoch nicht. Die Erbsenblätter haben den höchsten Ca- u. Mg-Geh., der mit dem Alter ansteigt. Der Geh. an Ca überwiegt. Langsam gewachsene Pflanzen waren daran reicher als schnell gewachsene. (Soil Science 28. 15—26. Juli. Michigan State Coll.) TRÉNEL.

F. Holweck, *Die Erzeugung von monochromatischen Röntgenstrahlen großer Wellenlänge. Quantitative Wirkung auf Mikroben*. Mit Röntgenstrahlen von 4 Å u. 8 Å werden Kulturen von *Pyocyanus* bestrahlt. Bei 4 Å nimmt die Zahl der Überlebenden exponentiell mit der Dosis ab. Ein Quant ($s = 1$) muß absorbiert werden innerhalb der sensiblen Zone, um zu töten, während bei 8 Å $s = 4$ ist. Die Abhängigkeit der bakteriziden Wrkg. der Strahlungen ist kompliziert u. man muß drei Gebiete unterscheiden: 1. ($s > 1$). Mehrere oder gar sehr viele Quanten sind nötig, um zu töten; UV-Gebiet u. sehr weiche Röntgenstrahlen. 2. ($s = 1$). Ein Quant genügt u. das Sterblichkeitsgesetz ist exponentiell. 3. Die sensible Zone ist sehr klein gegenüber dem ausgelösten Photoelektron im Falle der durchdringenden

Röntgenstrahlen, wo das Gesetz sich von neuem kompliziert. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 197—99. 7/1.)
NOETHLING.

W. E. Pauli und E. Sulger, *Über die baktericide Wirkung der Röntgenstrahlen*. Pycocyanus u. Staphylokokken werden in vitro u. im Tiervers. mit gleichen Dosen (in H E D) bei 37° u. 41° bestrahlt. Die Erhöhung der Temp. um 4° ergibt eine Erhöhung der bakteriziden Wrkg. der Röntgenstrahlen um 80% u. mehr. (Strahlentherapie 32. 761—68. 5/6.)
NOETHLING.

Phisalix und F. Pasteur, *Die Wirkung der ultravioletten Strahlen auf den Tollwutvirus und seine antigenen Eigenschaften gegen Tollwut und Schlangengift*. (Vgl. C. 1928. I. 2629.) Vf. bestrahlen mit der Hg-Quarzlampe Tollwutvirus u. finden, daß er sowohl seine infektiösen Eigg. wie auch seine antigenen gegen Tollwut u. Schlangengift verliert. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 276—78. 14/1.)
NOETHLING.

R. B. Kilborn, H. B. Pierce und R. P. Tittsler, *Die baktericide Wirkung von Indol*. 0,1% Indol verursacht starke Wachstumshemmung in den Kulturen verschiedener Mikroorganismen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 391—92. Febr. Pennsylvania State Coll., Div. of Bacteriol.)
OPPENHEIMER.

R. J. V. Pulvertaft, *Wirkung von Streptokokkentoxin und -hämolyisin auf Kaninchen mit besonderer Beziehung auf die Ätiologie der Purpura fulminans*. Das Streptokokkentoxin wird hergestellt aus 72-std. Bouillonkulturen, indem diese mit eisgekühltem A. gefällt werden u. der Nd. in NaCl-Lsg. aufgenommen wird. Nur Toxine, die noch in der Verdünnung 1:50 000 beim scharlachempfindlichen Menschen (Dicktest positiv) eine Rk. geben, sind für den Tiervers. brauchbar. Das Toxin erzeugt bei Kaninchen Leukocytose, hämorrhag. Nephritis, Blutungen in den Magen, die Lungen, das Bauchfell. Am Ort der Injektion ist es reizlos. Das Hämolyisin wurde aus der überstehenden Fl. von abgeschleuderten 6-std. Kulturen gewonnen; es rief beim Kaninchen Hämorrhagien am Ort der Einspritzung u. Leukopenie hervor. Mit Toxin immunisierte Kaninchen sind noch empfänglich gegen lebende Streptokokken u. gegen Hämolyisin. Das Bild der Toxinvergiftung des Kaninchens entspricht der *Purpura fulminans* des Menschen. (Lancet 217. 318—25. 17/8. London, St. Thomas' Hosp.)
SCHNITZER.

Nanna Svartz, *Beitrag zur Klassifizierung der jodophilen Clostridien des Darmes*. Vf. verglich die biolog. Funktionen der jodophilen Clostridien des Stuhls bei Gärungsdysepsie mit Stämmen, die aus der Erde isoliert waren, u. fand sie ident. Dagegen waren 5 Stämme von *Amylobacter* mit diesen nicht ident. Diese Stämme zeigten auch untereinander starke Abweichungen. (Acta med. Scandinavica 71. 1—9. 12/6. Stockholm, Serafine Lazarett.)
SCHNITZER.

Alfred Gottschalk, *Nochmals zur Frage der biochemischen Fumarsäuresynthese aus Brenztraubensäure*. In Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen von EHRlich u. BENDER (C. 1928. I. 81 u. 1784) findet Vf. seine frühere Feststellung (C. 1928. I. 1784), daß der Schimmelpilz *Rhizopus nigricans* Fumarsäure aus Brenztraubensäure bilden kann, durch neue Verss. mit einer frischen Reinkultur nicht bestätigt. Vf. weist darauf hin, daß dieses veränderte chem. Verh. des Pilzes vielleicht auf „Degenerieren“ zurückgeführt werden könnte. (Ztschr. physiol. Chem. 182. 311—12. 10/6. Stettin, Städt. Krankenh.)
MICHAELIS.

E₄. Tierchemie.

H. Becks, *Elektrolyte im Speichel unter normalen und pathologischen Bedingungen*. Unters. über den Geh. des Speichels an K, Ca, Mg, Na, Cl, P, CNS, u. pH. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 93—95. Nov. 1928. San Francisco, Univ. of Calif.)
OPP.

Yutaka Jono, *Über die chemische Zusammensetzung der menschlichen Epidermis*. Analyt. Unters. W.-Geh. der Epidermis 20%, Asche 1,5% (bei der schwarzen Rasse 2%). Unter den Aschenteilen relativ hoher SiO₂-Geh. u. S 0,78%, also viel weniger als in andern epidermalen Gebilden (Haare, Nägel). Fettgeh. 2%. Als Eiweißspaltprod. sicher nachgewiesen: Tyrosin, Cystin, Leucin, Alanin, Phenylalanin, Valin, Isoleucin, Prolin, Glutaminsäure, Arginin, Lysin. (Journ. Biochemistry 10. 311—23. Jan. Mukden, Mandsch. med. Hochsch., Med. Klin.)
OPPENHEIMER.

E₅. Tierphysiologie.

O. Mühlbock, *Die Chemie der Hormone*. Übersicht. (Metallbörse 19. 1575—76. 1685—86. 17/7.)
WADEHN.

James L. Mc Cartney, *Das männliche Sexualhormon. Seine Standardisierung.* Als Test wird der Klammereflex von Winterfröschen benutzt. Beschreibung einer Hodenextraktherst. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 686—87. Mai. Washington, St. Elisabeth-Hosp.)

OPPENHEIMER.

J. A. Morrell, H. H. Powers und J. R. Varley, *Vorläufige Mitteilung über quantitative Untersuchungen über die Wirkung des Follikelhormons an kastrierten Affen.* Bei subcutaner Injektion sind 30 Ratteneinheiten nur bei 50% der Tiere wirksam. Erst von 84 Einheiten an bleiben die Versager aus. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 685—86. Mai. New Brunswick, Biol. Lab. E. R. SQUIBB u. Sons.)

OPPENHEIMER.

J. A. van Dongen, *Hormontherapie in der Gynäkologie.* Zusammenfassendes Referat über die Anwendung von Präparaten innersekretor. Drüsen, besonders des Eierstocks bei den Störungen der Menstruation. Die eigenen Erfahrungen des Vfs. betreffen die Wrkg. von *Sistomensin* bei verstärkter Blutung verschiedener Ätiologie u. des *Menformons* bei Amenorrhöe u. Hypomenorrhöe. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 73. II. 3781—97. 17/8. Amsterdam.)

SCHNITZER.

Robert Courrier und Max Aron, *Über den Übergang des Schilddrüsenhormons der Mutter auf den Fötus durch die Plazenta.* Tragende Hündinnen erhielten frische Schilddrüsen unter die Nahrung. Es stellten sich bei ihnen sehr bald die bekannten Veränderungen an der Schilddrüse ein; die Schilddrüsen der Föten blieben unbeeinflusst. Nach dem Wurf saugten die jungen Tiere die hormonreiche Milch der Mütter, es traten nun bei ihnen sehr schnell die nach Verfütterung von Schilddrüse charakterist. Veränderungen an der Schilddrüse auf. Die Föten waren also durch die Plazenta vor der Thyroxinvergiftung geschützt gewesen. Die Plazenta ist für dieses Hormon nicht passierbar. (Compt. rend. Soc. Biol. 100. 839—41. 8/4. Inst. d'hist. des Fac. de med. de Strasburg et d'Alger.)

WADEHN.

C. I. Parhon, H. Derevici und M. Derevici, *Untersuchungen über p_{H} und die Alkalireserve bei thyreoparathyreoidektomierten Hunden.* In Übereinstimmung mit älteren Unterss. wird Neigung zur Acidose gefunden, d. h. verminderte Alkalireserve, ohne daß im allgemeinen p_{H} unmittelbar berührt ist. (Compt. rend. Soc. Biologie 101. 613—14. 21/6. Jassy, Hosp. Socola.)

OPPENHEIMER.

Rudolf Siegel, *Einfluß von Schilddrüse und Pankreas auf den Kohlehydratumsatz der Leber.* Bei weißen Mäusen wurde der Geh. der Leber an freiem Zucker sofort nach der Tötung u. nach wechselnden Zeiten ermittelt. Der Zuckergeh. der Leber 1 Minute nach der Tötung betrug etwa 347 mg-% u. stieg in 10 Minuten bis etwa 851 mg-% an. Die Injektion von 0,2 mg Thyroxin einige Stdn. vor der Tötung hatte zur Folge, daß die Hydrolyse des Glykogens wesentlich beschleunigt war, von wenig über n. stieg der Zuckergeh. der Leber in 10 Min. auf 1020 mg-%. Die entgegengesetzte Wrkg. hatte die Injektion von Insulin (0,06 Einheiten auf 100 g Maus). Der Zuckergeh. der Leber war geringer als n. u. blieb im Laufe der nächsten 10 Min. fast unverändert. — Die diabet. Stoffwechselstörung läßt sich in 2 Hauptgruppen gliedern: die Störung der Assimilation zugeführten Nahrungszuckers u. die Instabilität des Leberglykogens. Zur Erklärung dieser Instabilität ist die Tatsache der Hypofunktion des Pankreas allein nicht ausreichend. Wohl aber läßt der Mangel an Insulin die Wrkg. der Schilddrüse stärker hervortreten, die sich, wie der Tiervers. erwies, in einer Mobilisierung des Leberglykogens dokumentiert. Das Adrenalin dürfte bei dieser Mobilisierung des Leberglykogens keine Rolle spielen. (Klin. Wchschr. 8. 1069—71. 4/6. Frankfurt a. M., Innere Abt. d. Krankenh. d. Israelit. Gemeinde.)

WADEHN.

Howard Anderson Mc Cordock, *Veränderungen in der Schilddrüse nach Fütterung mit KJ und Hypophysenvorderlappen.* Auszählung der Mitosen in mkr. Schnitten der Schilddrüse nach Zufuhr des Jodsalzes u. des Vorderlappens. Es hat den Anschein, als ob die Wrkg. beider Stoffe sich gegenseitig ausbalancieren könnte. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 109—10. Nov. 1928. St. Louis, Washington Univ., School of Med.)

OPPENHEIMER.

J. Cordonnier, *Wirkung des Kaliumjodids und getrockneter Schilddrüsensubstanz auf den Stoffwechsellumfang des Meerschweinchens.* KJ erregt die Schilddrüsensekretion, aber die Abgabe von Thyroxin muß nicht erhöht werden. KJ + Schilddrüsensubstanz hat eine ganz andere Wrkg. als KJ (Stoffwechselsteigerung), sie kommt an die Verfütterung von reiner Drüsensubstanz heran. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 636—39. Mai. St. Louis, Washington-Univ., School of Med.)

OPPENHEIMER.

Georges Fontès und Lucien Thivolle, *Die hyperglucidämische Wirkung des Adrenalin.* Das durch Differenz der Red.- u. Gärungswerte sich ergebende „Glucid X“

des Blutes wird durch Adrenalin stärker vermehrt als die Glucose. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1200—02. 3/5. Straßburg, Inst. de chim.-biol., Fac. de méd.) OPP.

Fred R. Griffit jr. und F. E. Emery, *Adrenalin- und Pituitrinwirkung auf das Lebervolumen*. Vers. zur Feststellung der Bedingungen, unter denen sich das Lebervolumen vermindert oder vermehrt, d. h. die Lebergefäße verengt oder erweitert werden. Dosis wie Injektionsstelle (verschiedene Gefäße) spielen eine Rolle. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 628—29. Mai. Univ. of Buffalo, Dep. of Physiol.) OPPENHEIMER.

L. B. Nice, D. S. Greenberg und S. L. Greenberg, *Adrenalin und Ermüdbarkeit der Muskeln bei nebennierenlosen Ratten*. Tägliche Adrenalinzufuhr ändert an der Ermüdbarkeit der Ratten, denen die Nebenniere operativ entfernt wurde, nichts. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 136—37. Nov. 1928. Ohio State Univ., Physiol. Lab.) OPPENHEIMER.

Ulf v. Euler, *Über die Abhängigkeit der oxydationssteigernden Wirkung des Adrenalins von der Umversehrtheit der Innervation*. (Vgl. C. 1928. I. 1054.) Die Oxydationsgeschwindigkeit von quergestreifter u. glatter Muskulatur u. von Lebergewebe wird (nach der THUNBERG'schen Methylenblaumethode) durch Adrenalin in bestimmten Konzz. erhöht, was wahrscheinlich mit der Umversehrtheit der sympath. Nervenapp. im Muskel in engster Beziehung steht. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 143. 209—22. Juli. Stockholm, Karolin. Inst.) P. WOLFF.

James Murray Luck und Jean Spaulding, *Insulinwirkung auf den Eiweißstoffwechsel. Bedeutung der Hypoglykämie*. Gleichzeitige Glucoseinjektion beseitigt die Insulinwrkg. auf den Amino-N-Geh. des Organismus (vgl. C. 1928. II. 1455) nicht. Die Effekte am Eiweißstoffwechsel sind also nicht sekundärer Natur, etwa von den Erscheinungen am Zuckerstoffwechsel abhängig. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 631—32. Mai. Stanford Univ., Biochem. Lab.) OPPENHEIMER.

X. Chahovitch, *Antagonismus zwischen Atropin und Insulin*. Große Atropindosen steigern den Blutzuckergeh. beim Kaninchen. Wahrscheinlich erklärt sich damit die antagonist. Atropinwrkg. auf Insulinkrämpfe. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1215—17. 3/5. Belgrad, Inst. de pathol.) OPPENHEIMER.

A. Landau, G. Glass und St. Kaminer, *Chlorverteilung in Blut. Beziehungen zum Säure-Basengleichgewicht*. Cl-Bstst. im Gesamtblut, im Plasma u. in den Blutkörperchen. Gefunden wird sehr strenge Konstanz in der Norm (2,70—3,02, 3,41—3,62, 1,70—1,95 g pro Liter Blut bzw. Plasma bzw. Körperchen). Der Cl-Haftindex (Verhältnis Cl in Körperchen zu Cl im Plasma) schwankt nur zwischen 0,47 u. 0,55. Dieser Index ändert sich bei verschiedenen patholog. Zuständen u. soll sich für die Diagnose der Acidose als wertvoll erwiesen haben; er geht in die Höhe mit der Schwere des acidot. Zustandes. (Compt. rend. Soc. Biologie 101. 594—96. 21/6. Warschau, Hosp. Wola.) OPPENHEIMER.

Alvin R. Harnes, *Die Wechselbeziehungen von anorganischem und Lipoid-Phosphor im Kaninchenblut*. Die Bewegung des anorgan. P einerseits u. Lipoid-P andererseits geht gleichsam immer im Spiegelbild vor sich. Jedenfalls müssen enge Beziehungen zwischen beiden Faktoren bestehen, die vor allem bei Bestrahlung der Tiere mit ultraviolettem Licht hervortreten. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 360—62. Febr. ROCKEFELLER Inst. f. med. Res.) OPPENHEIMER.

L. Bugnard, *Veränderungen des Cholesterins, der Viscosität und des pH des Blutes nach Splenectomie*. Die genannten Faktoren nehmen nach Milzentfernung zu. (Compt. rend. Soc. Biologie 101. 546—48. 21/6. Toulouse, Lab. de pharmacol. de la Fac. de med.) OPPENHEIMER.

Minnie Gosden, J. Tylor Fox und W. Russell Brain, *Der Cholesteringehalt des Blutplasmas bei Epilepsie*. Der Blutcholesteringeh. ist bei Epileptikern niedriger als n., besonders bei solchen, die sich im Status epilepticus befinden. In der Anfallzeit schwankt der Cholesterinspiegel mehr als in der anfallsfreien Zeit. Vor dem Anfall kommt es meist zu einem krit. Abfall des Cholesterinspiegels. (Lancet 217. 12—16. 6/7. Lingfield Epileptic Colony.) MEIER.

Karl Axel Vannfalt, *Wirkung der ultravioletten Strahlen auf den Leukocyten- und Thrombocytengehalt des Kaninchenbluts*. Die Leukocytenzahl wird durch Quarzlampebestrahlung des Kaninchens nicht verändert. Die Thrombocyten nahmen deutlich zu. Bei der geringen Durchdringungsfähigkeit für Ultraviolett muß irgendein Stoff von der Haut infolge der Bestrahlung abgegeben werden, der seinerseits die Reizung des Knochenmarks, die in der Thrombocytensteigerung ihren Ausdruck

findet, hervorruft. (Compt. rend. Soc. Biologie 101. 607—09. 21/6. Upsala, Pharmakolog. Inst.)
OPPENHEIMER.

Karl Axel Vannfalt, *Ultraviolettlichtwirkung auf die Zusammensetzung des Menschenbluts.* (Vgl. vorst. Ref.) Auch beim Menschen kommt es zur Thrombocytose nach Bestrahlung. Die einzelnen Individuen reagieren allerdings verschieden, auch spielt die Bestrahlungstechnik eine Rolle. (Compt. rend. Soc. Biologie 101. 610—12. 21/6. Upsala, Pharmakol. Inst.)
OPPENHEIMER.

Emil Huth, *Über die Wirkung der Nebennierenrinde und des Histamins auf die Blutzellenregeneration.* Vf. behandelte eine große Reihe von Fällen von Anämie mit *Nebennierenrinde* u. mit *Histamin*. Nach beiden war die Blutzellenregeneration der Leber gleichwertig. Neben Erhöhung der Blutkörperchenzahlen zeigte sich regelmäßig Apetenz u. meist auch Körpergewichtszunahme. (Wien. klin. Wchschr. 42. 739—41. 30/5. Wien, Allgem. Krankenh.)
FRANK.

E. M. K. Geiling und **C. A. Eddy**, *Die hyperglykämische Wirkung von Vasopressin, Oxytocin und Pituitrin.* (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 146—47. Nov. 1928. JOHNS HOPKINS Univ., Pharm. Lab.)
OPPENHEIMER.

Sten Hanson, *Yohimbinwirkung auf den Blutzuckergehalt.* Das Alkaloid bewirkt eine konstante, aber geringe Blutzuckererhöhung, über deren Ursache nur Vermutungen angestellt werden können. (Compt. rend. Soc. Biologie 101. 601—03. 21/6. Upsala, Pharmakol. Inst.)
OPPENHEIMER.

Sten Hanson, *Yohimbineinfluß auf Adrenalin-Blutzuckerwirkung.* (Vgl. vorst. Ref.) Schon in relativ kleinen Dosen (0,25 mg/kg Kaninchen) kann Yohimbin die Adrenalinhyperglykämie unterdrücken. Bei Verwendung größerer Yohimbindosen kommt es dann wieder zu einem kleinen Anstieg, der aber als Eigenwrkg. des Yohimbins gedeutet wird. (Compt. rend. Soc. Biologie 101. 603—05. 21/6. Upsala, Pharmakol. Inst.)
OPPENHEIMER.

Sten Hanson, *Verstärkung der Insulin-Blutzuckerwirkung durch Yohimbin.* (Vgl. vorst. Ref.) Auch für die experimentell erwiesene stärkere Blutzuckersenkung einer bestimmten Insulindosis durch Yohimbin kann eine eindeutige Erklärung nicht gegeben werden. Auch hier wird an direkte Leberbeeinflussung (Glykogenolyse) oder an die Lähmung der motor. Sympathicusfunktionen durch Yohimbin als ursächliche Momente gedacht. (Compt. rend. Soc. Biologie 101. 605—07. 21/6. Upsala, Pharmakol. Inst.)
OPPENHEIMER.

Ilija Djuricic, *Glucose und Erythrocytenresistenz.* Durch Glucose wird die Resistenz der Blutkörperchen gegen Hypotonie gesteigert. Im Zusammenhang mit NECHKOVITCH (C. 1925. II. 1466) wird die Erscheinung mit einer Beeinflussung des kolloidchem. Zustandes der Proteine durch die Glucose erklärt. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1222—23. 3/5. Belgrad, Physiol. Inst. d. med. Fak.)
OPPENHEIMER.

Ilija Djuricic, *Glucose und Normohämolytine.* (Vgl. vorst. Ref.) Auf die Hämolyse durch Hämolytine (Serum u. Blutkörperchen verschiedener Tierarten) hat die Glucose keinen Einfluß, so daß geschlossen wird, daß der Mechanismus dieser Hämolyse ein anderer ist als bei Hypotonie u. nicht mit einer kolloidalen Veränderung der Eiweißkörper der Oberflächenschicht einhergeht. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1224 bis 1225. 3/5.)
OPPENHEIMER.

Hashime Kawai, *Untersuchungen über die Hämatoporphyrinhämolyse.* Irgendein chem. Agons, das als unmittelbare Ursache für die auf Belichtung in Hämatoporphyrin-Ggw. erfolgende Hämolyse anzusprechen wäre, konnte nicht gefunden werden. Die Energie zur Hämolyseentw. muß wohl von der Bestrahlung herrühren, u. die Bereitschaft der Körperchen, zu zerfallen, in Zusammenhang stehen mit der Menge des aufgenommenen Hämatoporphyrins. In verd. Mengen wird Hämatoporphyrin von den Erythrocyten adsorbiert (Adsorptionskurve demonstrierbar), bei größeren Konz. muß eine Bindung eintreten. Bei der Belichtung läßt sich dann eine Permeabilitätserhöhung nachweisen. Beziehungen zur Körperchenresistenz werden gefunden insofern, als die Empfindlichkeit gegen Hypotonie u. Saponine in der Tierreihe, wie sie RYWOSH aufgestellt hat, auch bei der Hämatoporphyrinbelichtungshämolyse gefunden wird, mit dem Unterschied, daß die Empfindlichkeit nach beiden Seiten der Reihe abnimmt, in der Mitte — wo das Blut der Tierarten mit hohem Eiweiß- u. Cholesteringeh. steht — die Resistenz am geringsten ist. Vermutlich hängt die Hämolyse bei der Belichtung mit einer Veränderung der kolloidchem. Struktur der Proteine u. Lipide des Stromas zusammen. (Journ. Biochemistry 10. 325—41. Jan. Tokio, Imp. Univ., Bioch. Inst.)
OPPENHEIMER.

A. C. Roy und K. C. Sen, *Über die hemmende Wirkung des Traubenzuckers auf die Taurocholol-, Saponin- und Oleathämolyse*. In isoton. NaCl- u. Glucoselsg. ist Oleat am stärksten hämolyt. wirksam auf Schaffblutkörperchen, dann Saponin u. Taurocholol. Zucker hemmt die hämolyt. Wrkg. bei allen dreien, am stärksten bei Taurocholol. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 89—92. 28/2. 1929. Allahabad, Univ., Chem. Dep.)
MEIER.

Kshitish Chandra Sen und Narendra Nath Mitra, *Über die hämolytische Wirkung von Mischungen hämolytisch wirkender Stoffe*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Hämolyse von Taurocholol, Oleat u. Saponin wird in Mischungen von je zwei der genannten Stoffe geprüft. Die Wrkg. ist meist additiv, in einigen Fällen mehr als additiv. H⁺-Ionen hemmen die Wrkg. von Oleat, steigern die von Saponin u. Taurocholol, OH⁻ verhalten sich im wesentlichen entgegengesetzt. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 111—20. 28/2.)
MEIER.

Paul Gross, *Beziehungen der Dauer der gerinnungshemmenden Wirkung von Heparin zur Dosierung*. Graph. Darst. der Beziehungen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 383—87. Febr. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med., Dep. of Pathol.)
OPPENHEIMER.

H. Claude, P. Schiff und A. Dimolesco, *Die Leukocytenveränderung bei der Dementia praecox nach Injektion massiver Dosen von Natriumnucleinat*. Blutbildstudien nach Na-Nucleinat-Injektionen u. Vers., das Ergebnis mit patho-physiolog. Überlegungen für den speziellen Krankheitszustand in Einklang zu bringen. (Compt. rend. Soc. Biologie 101. 539—41. 21/6.)
OPPENHEIMER.

Shun-Ichi Yoshimatsu, *Versuche an „peroxydasepunktierten“ Tieren*. Durch Ausführung einer nicht näher beschriebenen Operation tritt am Kaninchen eine charakterist. Veränderung der weißen Blutzellen auf. Die emigrierten Blutzellen zeigen nicht mehr die Peroxydaserk. nach SATO u. SEKIYA, sondern nur noch die Oxydaserk. nach WINKLER-SCHULZE. (Tohoku Journ. exp. Med. 7. 116—18. 1926. Sendai Tohoku Imp. Univ. Dep. of Pediatrics. Sep.)
MEIER.

Koji Tokué und Tayuru Arakawa, *Eine Peroxydasereaktion der Leukocyten mit pharmazeutischen Tinkturen*. VII. Mitteilung über die Peroxydasereaktion. Eine große Zahl von pharmazeut. Tinkturen werden auf Peroxydaserk. nach ARAKAWA geprüft. Alle alten Tinkturen geben die Peroxydaserk. (modifizierte Benzidinrk.), frische geben sie nicht, wohl aber nach Zusatz von H₂O₂. (Tohoku Journ. exp. Med. 9. 650—54. 1927. Sendai Tohoku Imp. Univ. Ped. Dep. Sep.)
MEIER.

F. Ottenssoer und E. Strauß, *Erwiderung auf die Bemerkungen von L. Hektoen und K. Schulhof*. (Vgl. C. 1929. I. 2071). Auseinandersetzung über die Frage, ob die Antigenatur des Hämoglobins durch das Globin allein bedingt ist u. wie sich dieses Kausalitätsverhältnis in serolog. Grundexperimenten ausdrückt. (Biochem. Ztschr. 205. 489—90. 13/2. Frankfurt a. M., Staatsinst. f. exper. Ther.)
OPPENHEIMER.

Bayard T. Horton und George E. Brown, *Histaminähnliche Allgemeinreaktion bei Kälteallergie*. Bericht über 6 Kranke, die nach örtlicher Kälteeinw. (Hände) zunächst örtliche Blässe, dann Rötung u. Schwellung zeigten. Nach 3—4 Min. traten Allgemeinerscheinungen auf in Form von Blutdrucksenkung, Pulsbeschleunigung, Gesichtsrötung. Vff. nehmen an, daß sich unter der Kälteeinw. ein histaminähnlicher Körper in der Haut bildet, der in den Blutstrom gelangend, die Allgemeinerscheinungen hervorruft. (Amer. Journ. med. Sciences 178. 191—202. Aug. Rochester, MAYO Klinik.)
SCHNITZER.

Dora Hartmann-Karplus, *Aktive Immunisierung gegen Diphtherie mittels Tozoid*. I. u. II. Teil. Zusammenfassender Bericht über Ergebnisse der prophylakt. Schutzimpfung von Kindern gegen Diphtherie mit dem Wiener Tozoid. Sowohl das Tozoid zur Injektion als auch die Tozoidsalbe erwiesen sich bei richtiger Anwendung als wirksam u. unschädlich. Der Prozentsatz der mit Erfolg Immunisierten, bewertet nach dem Negativwerden der SCHICK-Probe, betrug 88%. Der Schutz wurde nach relativ kurzer Zeit erreicht, bei 46% der Kinder nach 3 Wochen, bei 88% nach 5 Wochen. Bei Salbenbehandlung tritt die Immunität erst nach längerer Zeit ein. (Wien. klin. Wchschr. 42. 706—08. 742—44. Wien, Leopoldstädter Kinderspital, Serotherapie. Inst.)
FRANK.

Robert O. Loebel und Ephraim Schorr, *Wirkung von Atemgiften auf den respiratorischen Quotienten ausgeschnittenen Gewebes*. Unters. nach der WARBURG-Methode mit Äthylurethan u. Thymol. Feststellung von O₂-Verbrauch u. respirator. Quotient.

Umrechnung auf Kohlehydrat- u. Fettkonsum nach bekannten Methoden. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 722—23. Mai. Russell Sage Inst. of Pathol.) OPPENHEIMER.

Wendell H. Griffith, *Wachstum der Ratten bei einer Natriumbenzoat enthaltenden Nahrung*. Bis zu 2,5% Na-Benzozatzusatz gutes Wachstum (bei Ggw. von Gelatine oder Glycin bis zu 3%), darüber hinaus schlechtes Wachstum, Tod von 1/3 der Tiere. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 354—55. Febr. St. Louis, Univ., School of Med., Dep. of Biol. Chem.) OPPENHEIMER.

J. B. Brown und A. L. Rawlins, *Wirkung der Walfischtranfütterung auf das Fettdotter der weißen Ratte*. Zwischen dem Nahrungsfett u. dem Körperfett tritt nach 4—6-wöchiger Fütterung ein Gleichgewichtszustand ein. Die charakterist. ungesätt. Fettsäuren des Walfischtrans (C₁₈, C₂₀- u. C₂₂-Reihe mit 4—6 Doppelbindungen) werden deponiert. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 704—05. Mai. Columbus, Ohio, State Univ., Coll. of Med.) OPPENHEIMER.

Alfred Behrendt, *Praktische Untersuchungen zur Vitaminfrage*. Vers. an Ratten mit *Jemalt* (Herst. Dr. A. WANDER, Osthofen), einem aus Malzextrakt u. gehärtetem Lebertran unter Zusatz von Kakao u. Aromatisierungsmitteln hergestellten Präparat. Sowohl prophylakt. bei gesunden, als auch kurativ bei rachitiskrank gemachten Tieren waren nach Zufuhr von *Jemalt* im Röntgenbild keine rachit. Erscheinungen zu beobachten. *Jemalt*zufuhr ist imstande, im Tiervers. Rachitis zu verhüten, bestehende zu heilen u. das Wachstum zu fördern. Das Präparat bewährte sich ferner im klin. Vers. bei an Rachitis, Skrofulose, Anämie u. dgl. leidenden Kindern. Auch bei Erwachsenen konnten in entsprechenden Krankheitsfällen gute Erfolge erzielt werden. Der Lebertran hat demnach durch die spezielle Art der Härtung nichts von seinen ursprünglichen Eigg. eingebüßt. (Med. Welt 3. 1005—08. 13/7. Berlin, Univ.) FRANK.

N. Schepilewskaja, *Vitaminwirkung und Oberflächenaktivität*. 1. Mitt. *Die Anwendung oberflächenaktiver, vitaminfreier Stoffe bei der Avitaminose der Meerschweinchen*. Die Hypothese von F.-V. v. HAHN (C. 1926. I. 156) kann nicht gestützt werden. Phenolphthalein, MgSO₄, A. u. Tinctura chinae sind bei Meerschweinchenskorbut wirkungslos, ebensowenig antiskorbut. wirkt 0,015% Lsg. von Na-Oleat, obwohl man den Eindruck bekommt, als werde der Gewichtssturz verzögert. (Biochem. Ztschr. 204. 371—88. 14/1. Moskau, Experim. Inst. f. Ernährungsphysiol.) OPPENHEIMER.

D. Entin, *Zur physikalisch-chemischen Theorie der Karies*. Ausgehend von der Tatsache des häufigen Zusammentreffens von Rachitis und Zahnkaries bei Vitamin D-Mangel wird die Karies als latente Avitaminose aufgefaßt u. auf Veränderungen der Permeabilität u. der Richtung des Diffusions- bzw. elektroosmot. Stromes im dentalen Gewebe zurückgeführt. Beide werden beeinflusst durch die chem. u. physikal. Beschaffenheit des umgebenden Mediums (Speichel), die ihrerseits mit dem Mineralstoffwechsel u. dem endokrinen System in Zusammenhang gebracht werden. Es wurden untersucht der Geh. des n. Speichels an P, Ca, K, reduzierender Substanz, ferner spezif. Gewicht, p_H, elektr. Leitfähigkeit, Viscosität, Gefrierpunkt. Bei ausgesprochener Zahnkaries wurden deutlich abweichende Werte gefunden. Weiter wurde nachgewiesen, daß Zahnschmelz u. Dentin sich wie semipermeable Membranen gegen Salz- u. Farbstoffe verhalten. (Ztschr. f. Stomatologie 27. 239—74. Leningrad, Militärmedizin. Akad. Sep.) v. TROSSEL.

G. Mouriquand und A. Leulier, *Über die antirachitische Wirkung gewisser Lipide mit Cholesterincharakter der Weinbergschnecke (Helix pomatia)*. Es wurde — auf Grund der Eig. von Helix, sich das Schneckenhaus zu bauen, u. auf Grund des Ca-Reichtums des Helixblutes (3mal so viel wie im Menschenblut) — vermutet, daß die Weinbergschnecke Ca-fixierende Substanzen enthalten müsse. Die aus dem Tier isolierten Lipide in Mischung mit Helix-Cholesterin, das allein unwirksam ist, sind in der Tat nach Bestrahlung stark antirachit. wirksam. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1701—02. 24/6.) OPPENHEIMER.

Charles Sheard und George M. Higgins, *Einfluß von Ultraviolett, Sonnenstrahlung und Lebertran auf die Erzeugung, Fruchtbarkeit und Inkubationszeit von Eiern*. Durch Quarzlampebestrahlung bei 20% der Eier Verkürzung der Entwicklungszeit um 24—48 Stdn. Weitere Zeichen werden angeführt dafür, daß Ultraviolettstrahlen geeignet erscheinen, zur Regulierung des Stoffwechsels beizutragen. Nachweis, daß die Eischale u. Eihaut Wellen bis zu 300 m μ (bzw. 270 m μ) durchläßt. Die Eiproduktion im Winter ist bei Aufenthalt der Tiere hinter „Vita“- oder „Helio“-Glas gut, noch besser bei Lebertranfütterung, hinter gewöhnlichem Fensterglas deutlich geringer (vgl. auch C. 1928. II.

1118). (Proceed. Soc. exp. Med. Biol. 26. 615—18. Mai. Rochester, Mayo Foundat., Div. of Exper. Surg. a. Pathol.) OPPENHEIMER.

Ethel M. Luce Clausen, *Wirkung der Ultrarotbestrahlung auf das Wachstum bei Rachitis*. Ultrarote Strahlen haben auf die Krankheitserscheinungen keinen Einfluß, verursachen aber bei den Vers.-Tieren verstärktes Wachstum. (Proceed. Soc. exp. Med. Biol. 26. 77—78. Nov. 1928. Rochester, Dep. of Pediatr. at Yale a. JOHNS HOPKINS Univ.) OPPENHEIMER.

René Delaplace und G. Rebière, *Bestrahlung von Ergosterin: Wirkung ultravioletter Strahlung und weicher Röntgenstrahlen*. Alkoh. Lsgg. 1:4000 von Ergosterin wurden mit der Quecksilberdampflampe bestrahlt u. von Zeit zu Zeit Spektralaufnahmen gemacht. Zwischen 1 u. 6 Min. nimmt die Absorption gegenüber der unbestrahlten Lsg. zu, bei etwa 10 Min. findet sich wieder größere Durchlässigkeit, die jedoch die der unbestrahlten Lsg. nicht erreicht, darüber hinaus steigt die Absorption dann wieder regelmäßig an. Je länger man bestrahlt, desto mehr wird von den Wellenlängen 2600—2378 Å absorbiert, so daß bei 60 Min. die neue Absorptionsbande in diesem Gebiet deutlich registriert wurde. Diese schrieb man dem Vitamin D zu. Tatsächlich ist aber nach so langer Bestrahlung die biolog. Wrkg. des Ergosterins wieder ganz bedeutend herabgemindert. Diese ist am größten, wenn die größte Durchlässigkeit nach dem ersten Absorptionsmaximum erreicht ist. Hier ist aber in den Absorptionsspektren ein Unterschied zwischen bestrahlter u. unbestrahlter Lsg. noch nicht zu konstatieren. — Ferner wurde kristallisiertes Ergosterin mit weichen Röntgenstrahlen (Cu-Antikathode) bestrahlt u. dann Spektrogramme der alkoh. Lsgg. aufgenommen. Bei ganz kurzer Bestrahlung wurde eine Zunahme der Absorption, dann bei 10 Min. bis 1 Stde. eine größere Durchlässigkeit festgestellt, die bei 1 Stde. einen höheren Wert hatte als bei 10 Min. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1169—72. 29/4.) NOETHLING.

R. A. Phillips und D. R. Robertson, *Wirkung des bestrahlten Ergosterins auf die Zahl der Säugetierthrombocyten*. Zunahme der Thrombocyten bei Ratten auf Einnahme von 3 Tropfen „Acterol“ (1 Tropfen entspricht 6 ccm Lebertran). (Proceed. Soc. exp. Med. Biol. 26. 639—40. Mai. St. Louis, Barnes Hosp.) OPPENHEIMER.

J. A. Collazo, P. Rubino und B. Varela, *Experimentelle Hypervitaminose der Ratten durch große Dosen bestrahlten Ergosterins*. Hypervitaminose ist eine Dosierungsangelegenheit. 5 mg antirachit. wirkendes Vitamin D (*Vigantol*) erzeugt charakterist. Veränderungen des Gesundheitszustandes bei Ratten. Der Abstand zwischen therapeut. u. giftiger Dosis ist aber sehr groß. (Biochem. Ztschr. 204. 347—53. 14/1. Montevideo.) OPPENHEIMER.

L. von Noel und F. Dannmeyer, *Über eine mögliche Herstellung von hochgradig aktivem Ergosterin (Vitamin D) aus Rohkaffee*. Vorl. Mitt. Das Unverseifbare des Kaffeeöls, dessen Herst. u. Trennung durchgeführt wurde, zeigte eine auffällig hohe spezif. Drehung (150° links). Die aus dem Gesamt-Unverseifbaren gewonnenen Phytosterine mit 32° sowie ein weiterer Anteil mit 30° konnten nicht Träger der hohen Drehung sein. Schließlich gelang es, eine krystallin., gegen O₂ sehr empfindliche u., überaus zersetzliche Substanz zu gewinnen, die die sehr hohe Drehung von 200° links hatte. Sie gibt mit Digitonin keine in A. unl. Verb., aber mit Abnahme der Drehung (bei O₂-Aufnahme) tritt die Neigung zur Bldg. von in A. unl. Verb. ein. Spektroskop. Unters. ergaben das Spektrum des bestrahlten Ergosterins, so daß die gegen O₂ so empfindliche, opt. stark akt. Substanz zumindest als ein Ergosterin mit anormal hohem Zusatz an Vitamin D anzusprechen ist. Bei Aufbewahrung an der Luft findet man rasch Übergang in das Spektrum des unbestrahlten Ergosterins. Mit Öl als Schutzkolloid erhielten sich Spektrum u. Drehung u. an Ratten erprobte Wrkg. über ein halbes Jahr. (Strahlentherapie 32. 769—71. 5/6.) NOETHLING.

Fritz Ludwig und Julius v. Ries, *Rot als Antagonist von Ultraviolett*. (Über *Vigantolinaktivierung*.) Durch Rotlichtbestrahlung wird das durch Ultraviolett bestrahlte Ergosterin wieder inaktiviert. Während junge Ratten bei einer ausschließlichen Fütterung mit Rachitiskost plus n. *Vigantol* gut gedeihen, erkranken Ratten, die mit Rachitiskost plus mit Rotlicht bestrahltem *Vigantol* gefüttert werden u. gehen ein. Durch Ultraviolettbestrahlung wird durch Rotlicht inaktiviertes Ergosterin wieder aktiviert. Ähnliche Resultate wurden erhalten mit Cholesterin, sowie bei der Keimung von Weizenkörnern, die durch Rotlichtbestrahlung gehemmt, durch Ultraviolettbestrahlung beschleunigt wird. *Secale-cornutum*-Präparate konnten durch Rotlichtbestrahlung unwirksam gemacht werden, so daß sie den überlebenden Meer-

schweincheneruterus nicht mehr zur Kontraktion anregen. Durch nachträgliche Ultraviolettbestrahlung ließen sich diese durch Rotlicht inaktivierten Secalepräparate wieder aktivieren. Vff. nehmen an, daß das Rotlicht als Antagon von Ultraviolett aufzufassen ist, u. daß überall da, wo eine Ultraviolettstrahlenwrkg. auftritt, diese durch die Rot- u. Infrarotbestrahlung aufgehoben wird. (Strahlentherapie 32. 772 bis 775. 5/6.)

NOETHLING.

Max Phillips, Herman Weihe, D. B. Jones und F. A. Csonka, Die Demethoxylierung von Lignin im Tierkörper. Beim Hund konnte nachgewiesen werden, daß 15⁰/₁₀, bei der Kuh, daß 37⁰/₁₀ der Methoxygruppen des Lignins nach Fütterung abgespalten werden. In in vitro-Verss. zeigen die Vff. die Angreifbarkeit des Lignins durch Magensaft. Über 2 g Lignin pro kg Tiergewicht sind tox. Der Rest-N des Blutes steigt an, auf eine Nierenstörung hinweisend. (Proceed. Soc. exp. Med. Biol. 26. 320—21. Jan. Washington, U. S. Dep. of Agricult., Bureau of chem. a. soils.)

OPPENHEIMER.

F. Goebel, Leber und Stickstoffwechsel. Best. des Harnstoff-, NH₃- u. Oxyproteinsäuren-N im Harn von Hunden vor u. nach Anlegung einer Ecksehen Fistel. Die durch die Ausschaltung der Leber aus dem Portalkreislauf bedingten Veränderungen sind beträchtlich, besonders hinsichtlich der NH₃-Ausscheidung, die um das 4-fache an-, u. der Harnstoffausscheidung, die fast um die Hälfte absteigt. (Compt. rend. Soc. Biologie 101. 598—99. 21/6. Warschau, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

OPP.

H. Wassermeyer, Untersuchungen über den Ammoniakstoffwechsel der Niere und seine Beziehung zum Säure-Basenhaushalt. Adenosinphosphorsäure ist eine Quelle der Bldg. von NH₃ in der Niere. Verss. über Größenordnung der NH₃-Bldg., der Harnsäureausscheidung u. das Verhältnis zum Blut-NH₃. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 143. 117—28. Juli. Heidelberg, Med. Poliklin.)

P. WOLFF.

Robert L. Wilder und Frederic W. Schlutz, Die Wirkung flüchtiger Säuren auf den motorischen Mechanismus des Hundemagens. (Verss. am Fistelmagen.) Buttersäure 0,1—0,4⁰/₁₀ ist unwirksam, 0,5⁰/₁₀ führen zu Tonusabfall, bei noch stärkeren Konz. kommt es zu stärkeren Hemmungen, auf die später ein Anstieg des Tonusniveaus u. Vermehrung der rhythm. Bewegungen erfolgen kann. Capron-, Capryl- u. Caprinsäure sind schwächer wirksam. (Proceed. Soc. exp. Med. Biol. 26. 624—25. Mai. Univ. of Minnesota, Dep. of Pediatr.)

OPPENHEIMER.

E. A. Boyden und C. L. Birch, Entleerung der menschlichen Gallenblase nach salinischen Abführmitteln. Neben MgSO₄ bewirken auch Na₂SO₄ u. MgCl₂ bei Einbringen ins Duodenum Entleerung der Gallenblase. Die Erregung der Dünn Darmperistaltik ist für die Entleerung unwichtig, da andere salin. Abführmittel keine Entleerung der Gallenblase bewirken. Bei Einführung von Paraffinöl ins Duodenum kommt es zu Kontraktionen der Gallenblase, ohne daß Entleerung erfolgt. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 840—42. 1928. Univ. of Illinois, Coll. of Med., Dep. of Anat. and Med. Sep.)

MEIER.

H. C. Lueth, B. H. Orndorff und A. C. Ivy, Histaminwirkung auf die Gallenblasenentleerung. Die Gallenblasenkontraktion nach Histamininjektion erfolgt keineswegs regelmäßig. Histamin ist deshalb in diagnost. u. therapeut. Hinsicht unzuverlässig. Besprechung der Gründe für die unregelmäßige Wrkg. (Proceed. Soc. exp. Med. Biol. 26. 311—12. Jan. Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiol.)

OPP.

E. G. Martin, J. Field II und V. E. Hall, Lactate in Geweben und Blut bei Muskelarbeit. Der Lactatansammlung im arbeitenden Muskel arbeitet die Neigung der Lactationen zu diffundieren entgegen. Ruhende Muskeln können Lactate, die ins Blut gelangt sind, aufnehmen. Nach der Arbeit findet ein Ausgleich des Lactatvorrats im ganzen Organismus statt. (Proceed. Soc. exp. Med. Biol. 26. 292—93. Jan. Stanford Univ., Lab. of Physiol.)

OPPENHEIMER.

W. Schwarzhaupt, Sonnenstrahlen und Kölnisch Wasser. Die Köln. Wässer sowie gewisse andere Parfümeriestoffe machen die Haut bei einzelnen Menschen unter gewissen Umständen gegen Sonnenstrahlen stark empfindlich. Es ist hauptsächlich der A. neben äth. Ölen, welcher eine Art Ätzwrgk. auf die Haut ausübt, so daß es durch die dazutretende Wrkg. der ultravioletten Strahlen des Sonnenlichts zu einer regelrechten Oberflächenverbrennung kommt. Vorbedingung ist jedoch, daß die Haut vor der Einw. der Wässer stark geschwitzt hat, da nur so eine gewisse Tiefenwrkg. des A. u. der anderen Stoffe zustandekommt. Durch die verbrennende Wrkg. erfährt der menschliche Hautfarbstoff in der Deckhaut u. Lederhaut eine gewisse Vermehrung, die Pigmentzellen breiten sich auf den Reiz hin stärker aus als nach einem einfachen Sonnenbad. Die Rk. der Haut auf Köln. W. u. Besonnung ist sehr verschieden, die

individuelle Empfindlichkeit stark. Die Beseitigung einmal aufgetretener Braunfleckung der Haut ist sehr schwer. (Umschau 33. 516—17. 29/6.) FRANK.

Mario Ponzio, *Ionometrische Messungen in inhomogenen Absorptionsmitteln*. Es werden eingehend die mit den Tiefendosismessungen zusammenhängenden radiolog. Fragen diskutiert, insbesondere die in der Praxis sehr relative Bedeutung der auf Grund der Berechnungen von auf das Wasserphantom, auf Wachs oder Paraffinmassen oder Muskelgewebmassen angewendeten Tiefendosen festgelegten Werte beleuchtet. Ionometr. Messungen, die teils auf Paraffinmassen, die so modelliert waren, daß sich darin Höhlungen mit verschiedenartigem Inhalt fanden, vorgenommen wurden in verschiedenen Stellungen zur Ionisationskammer, teils direkt am Leichnam oder an Patienten bei der Bestrahlung, ergaben bemerkenswerte Abweichungen von den theoret. Werten. Die Änderungen, die je nach der atomaren u. molekularen Zus. der Gewebmassen, der mehr oder minder starken Füllung der Körperhöhlen, aber auch durch in dieselben gebrachte Arzneimittel usw. die in der Tiefe wirksame Strahlung erleidet, erreicht in gewissen Fällen 50% des theoret. Wertes. (Strahlentherapie 32. 163—80. 23/3. Turin, Ist. Radiol. Maurizioano Ospedale Umberto I.) NOETHL.

R. Glocker, E. Hayer und O. Jüngling, *Über die biologische Wirkung verschiedener Röntgenstrahlenqualitäten bei Dosierung in R-Einheiten*. In bezug auf die prozentuale Wachstumsschädigung von Bohnenkeimlingen sowie die Stärke des Hauterythems stellen Vff. fest, daß in einem Bereich unterhalb der Volldosis die weiche Röntgenstrahlung eine stärkere biolog. Wrkg. (15% maximal) ausübt als harte bei gleicher R-Zahl. In der Nähe der Volldosis (100% Schädigung) ist die Wrkg. beider Strahlungsqualitäten prakt. gleich. Daraus schließen Vff. auf die Gültigkeit des Grundgesetzes der physikal. u. chem. Wrkg. der Röntgenstrahlen, daß die Änderung der Wrkg. mit der Wellenlänge proportional mit dem aus physikal. u. chem. Daten berechenbaren Elektronenumsatz erfolgt, während sie die Abweichung unterhalb der „Volldosis“ damit erklären, daß dort die Wahrscheinlichkeit des Getroffenwerdens der strahlungsempfindlichen Teile der Zelle eine Rolle spielt. (Strahlentherapie 32. 1—38. 23/3.) NOETHLING.

Swale Vincent und J. H. Thompson, *Injektion von Salzlösungen*. Angewandt wurden 0,9%ig. NaCl-Lsg. u. RINGER-LOCKE-Lsg. bei decerebrierten Katzen. Die verschiedenartigen Wrkgg. auf den Blutdruck sind z. B. abhängig von der zugeführten Menge, Temp., Zus. der Lsg. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 36. 107—14. Mai. London, Middlesex Hosp.) P. WOLFF.

Marston T. Bogert, David Anchel und Helen A. Husted, *Pharmakologische Wirkungen von Benzthiazol*. Bei lokaler Applikation tritt Dermatitis auf, u. zwar bei blonden stärker als bei brünetten Individuen. Intravenöse Injektion bei Katzen führte zu Blutdrucksenkung, Pulszunahme, Atmungsbeschleunigung bei kleinen, Atemlähmung bei größeren Dosen. Minimal tödliche Dosis 100 mg pro kg. (Proceed. Soc. exp. Med. Biol. 26. 721—22. Mai. New York, Homocopathic Med. School a. Flower Hosp.) OPPENHEIMER.

Wieslaw Holobut, *Wirkung des Strychnins auf die motorischen Nerven und der Einfluß der Alkaliionen*. Die Erregbarkeit des Froschischiaadicus steigt unter Strychnin. KCl u. LiCl wirken synergist., MgCl₂, BaCl₂ u. CaCl₂ antagonist. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1232—34. 3/5. Lwow, Physiol. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

Frank P. Underhill und Oscar R. Johnson, *Eine vergleichende Untersuchung neuer Atherderivate der Barbitursäure*. Nach HILL u. KEACH (C. 1926. I. 2589) wurden neu dargestellt 5-Äthyl-5-benzylloxymethylbarbitursäure (I), 5-Äthyl-5-äthoxymethylbarbitursäure (II), 5-Äthyl-N-butylloxymethylbarbitursäure (III), 5-Äthyl-5-methoxymethylbarbitursäure (IV), 5-Äthyl-5-propylloxymethylbarbitursäure (V) u. 5-Äthyl-5-isobutylloxymethylbarbitursäure (VI). Bei Prüfungen an weißen Ratten ordnen sich diese Barbitursäurederiv. in bezug auf zunehmende Giftigkeit IV, II, III, V, VI u. I, in bezug auf zunehmende narkot. Wrkg. I, V, VI, während II, III u. IV keine Narkose erzeugen, in bezug auf die Stärke der letalen Dosis IV, II, III, V, VI u. I. Barbitaldiente als Vergleichssubstanz, ihm stand I in der Wrkg. am nächsten. Bei intravenöser Injektion beim Hund wirkt I tox. auf das Herz, per os tritt auch eine tox. Herzwrgg. auf, aber ohne tödlichen Verlauf. Beidemal verminderte sich der Blutdruck. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 441—48. April. New Haven [Conn.], Yale Univ.) BEHRLE.

L. Lendle, *Untersuchungen über den verschiedenen Angriffspunkt einiger Narkotika im Zentralnervensystem*. Durch die Quotienten der zur Lähmung einiger zentral-

nervöser Funktionen (Körperstellreflexe, Schmerzreflexe, vegetative Funktionen, z. B. Atmung) notwendigen Minimaldosen wurde die verschiedene Empfindlichkeit dieser Funktionen bestimmt (*Amylenhydrat*, *Isoamylalkohol*, *Avertin*, *Chloralhydrat*, *Paraldehyd*, *Urethan*, *Veronal-Na*, *MgSO₄*, *Chloreton*). Eine bevorzugte Empfindlichkeit des Thalamus ergab sich für keine dieser Verbb. Kombinationen aus der „thalam.“ u. der „kortikalen“ Narkoticagruppe, z. B. Veronal-Na u. Avertin mit Skopolamin, ergaben keine Verstärkung der narkot. Wrkg. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **143**. 108—16. Juli. Leipzig, Pharmakol. Inst.) P. WOLFF.

Helen Tredway Graham, *Milchsäurezunahme im Muskel unter dem Einfluß von Anästheticis*. Nach $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. Behandlung mit \bar{A} . (0,028 at Ä.-Dampf, N₂O (1 at) oder *Athylen* (0,85 at) nimmt der isolierte Froschmuskel an Milchsäure um 75—105% zu. Dabei handelt es sich nicht um eine Beeinflussung der Oxydationsvorgänge durch die Narkose, sondern um eine unmittelbare, die Milchsäureentstehung anregende Wrkg. der Narkoticis. Auch die Einw. der Narkoticis auf die Permeabilität spricht mit. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **26**. 641—42. Mai. St. Louis, Washington Univ., Dep. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

S. Flamm, *Kombinatorische Wirkungen von Coffein und Alkohol*. A. bewirkt am peripheren motor. Nerven in nicht narkot. Dosen eine langanhaltende konstante Steigerung der Motoraxie (Erregbarkeitsdepression). 0,05%ig. Coffein führt zu einer für Stdn. bestehenden Erregbarkeitssteigerung. Nach Auswaschen mit RINGER-Lsg. bleibt eine irreversible Abnahme der Erregbarkeit. In Kombinationsverss. vermag 0,05%ig. Coffein eine A.-Wrkg. bestimmten Grades zu durchbrechen. Die absol. Wirkungsstärke hängt von der Narkosetiefe ab. Es besteht die Möglichkeit, daß für die erregbarkeitssteigernden u. -dämpfenden Faktoren ein verschiedener Angriffspunkt vorliegt u. daß der Coffeinerregung eine Permeabilitätssteigerung parallel geht. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **143**. 79—87. Juli. Leipzig, Pharmakol. Inst.) P. W.

Otto Peter Tartler, *Über den Antagonismus und Synergismus zwischen einigen Analeptics und Medinal*. Die aufweckende, exzitierende Wrkg. auf Ratten im Medinalschlaf steigt in der Reihenfolge *Campher* (*Camphogen*), *Coramin*, *Hexeton*, *Coffein*, *Cardiazol*, die lähmende, dem Medinal synergist., in der Reihenfolge *Cardiazol*, *Coramin*, *Hexeton*, *Coffein*, *Campher*. *Cardiazol* ist also ein reiner Antagonist des Medinals. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **143**. 65—78. Juli. Gießen, Pharmakol. Inst.) P. W.

Clement C. Chesterman, *Die Behandlung des Schwarzwasserfiebers durch perorale Zufuhr von Natriumbicarbonat*. Bei einem Fall von Schwarzwasserfieber verschwand bei mehrfachen Anfällen von Hämoglobinurie dieselbe, wenn der Urin durch Zufuhr von Natriumbicarbonat alkal. gemacht wurde. Eine Schädigung durch Chinin lag nicht vor, da dieses in den Zwischenperioden ohne Idiosynkrasieerscheinungen genommen werden konnte. (Lancet **216**. 1355—56. 29/6. Yakuu, Haut Kongo Belge, Hospital of the Baptist Mission. Soc.) MEIER.

J. Dadlez und W. Koskowski, *Gaswechseluntersuchungen im Fieber, erzeugt durch Naphthylamingelb*. Die Veränderungen entsprechen denen beim Fieber durch *Methyltenblau* (vgl. C. 1928. I. 2960). *Methylorange*, *Methylrot*, *Alizarinengelb*, *Azolithmin* gehören in die gleiche Kategorie fiebererzeugender Farbstoffe, die vorwiegend durch periphere Vorgänge die Temp.-Steigerung herbeiführen. (Compt. rend. Soc. Biologie **100**. 1234 bis 1236. 3/5. Lwow, Inst. f. exper. pharmacol.) OPPENHEIMER.

J. Dadlez und W. Koskowski, *Gaswechseluntersuchungen im Fieber, erzeugt durch β -Tetrahydronaphthylamin*. (Vgl. vorst. Ref.) Das *Tetrahydronaphthylaminfieber* gehört im Gegensatz zu dem beschriebenen Farbstofffieber einem Typ an, der sowohl auf peripheren wie auf zentralen Vorgängen beruht u. zweiphasig abläuft. Zunächst: Abnahme der CO₂-Ausscheidung u. O₂-Aufnahme, leichte Hyperglykämie, geringe Erhöhung des respirator. Quotienten, dann (2. Phase) Vermehrung der CO₂-Ausscheidung u. O₂-Aufnahme, starke Zunahme des Atemvol., beträchtliche Zuckervermehrung. (Compt. rend. Soc. Biologie **100**. 1238—40. 3/5.) OPPENHEIMER.

Ferdinand Lebermann, *Diuretica*. Übersichtsreferat. (Med. Welt **3**. 965—68. Würzburg, Ischiasspital.) FRANK.

Karl Skutezky, *Prinzipielles zur Frage der Trypaflavinbehandlung bei Gonorrhoe*. (Vgl. C. 1928. I. 1063.) Klin. Bericht. *Trypaflavin* erwies sich als hervorragendes Unterstützungsmittel bei der Behandlung der Gonorrhoe, seine größte Bedeutung liegt in der Möglichkeit, den Erkrankungsprozeß auf die vordere Harnröhre zu beschränken. Die alleinige Trypaflavinanwendung hat jedoch versagt, es ist nicht

möglich, ohne eine Lokalbehandlung auszukommen. (Wien. klin. Wchschr. 42. 837 bis 839. 20/6. Innsbruck.)

FRANK.

Felix G. Meyer, *Hexamethylentetraminwirkung und -therapie*. Klin. Bericht über *Cystopurin* (Herst. JOHANN A. WÜLFING, Berlin), eine Doppelverb. von Hexamethylentetramin mit Natriumacetat. Das Präparat bewährte sich bei Fällen von Cystitis u. hat gegenüber dem reinen Hexamethylentetramin gewisse Vorzüge. (Med. Welt 3. 893—94. 22/6. Berlin-Schöneberg.)

FRANK.

Erich Rath, *Kürbiskerne als Wurmmittel*. Für die anthelminth. Wrkg. der Kürbiskerne erwies sich der Regenwurm als Testobjekt brauchbar. Wss. Emulsionen auf frischen Kernen töten den Regenwurm. Das wirksame Prinzip ist aus den Kernen mit Ä., Pae. oder A. extrahierbar u. liegt als schwach gelblich gefärbtes, fast geruchloses, süßlich schmeckendes, in der Kälte erstarrendes Öl vor. Von diesem töten wss. Emulsionen 1:500 Regenwürmer in 3—4 Stdn. Extraktionsrückstand, Schale u. „grünes Häutchen“ — von anderer Seite als Wirkungsträger angesprochen — sind unwirksam. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 142. 157—61. Juni. Bonn, Pharmacol. Inst. d. Univ.)

OPPENHEIMER.

E. Kassatkin, A. Grubina und S. Melbart, *Über den Einfluß von Salvarsaninfusionen auf den Pigmentstoffwechsel*. Nach Salvarsaninfusion ist beim Menschen die Ausscheidung von Urobilin in Stuhl u. Harn gesteigert, beim Kaninchen findet sich außerdem eine deutliche Herabsetzung der Erythrocyten u. des Häoglobins im Blut. Es wird daraus geschlossen, daß Salvarsan eine gesteigerte Hämolyse hervorruft. (Ztschr. klin. Med. 110. 596—610. 31/5. Moskau. I. Med. Klin. d. I. Univ.)

MEIER.

V. Niederwieser, *Verwendung von Spirocid bei Nichtluetischen*. Mit *Spirocid* konnten bei kachekt. u. anäm. Kindern sowie bei Durchführung von Mastkuren ohne irgendwelche Schädigungen sehr gute Erfolge erzielt werden. (Wien. klin. Wchschr. 42. 741—42. 30/5. Innsbruck, Univ.)

FRANK.

P. Wiemer, *Gefäßwirkungen von Sulfidlösungen am überlebenden Warmblüterherzen*. Na_2S beschleunigt stark den Durchfluß, wohl infolge Erweiterung der Kranzgefäße. BaCl_2 -Koronarkrampf kann durch Na_2S rasch gel. werden, ebenso ein etwa durch mehrfaches Durchströmen u. Wiederauswaschen erzeugter Krampf. Konz. bis 10^{-15} haben deutliche Wrkg. Von anderen S-haltigen Salzen kommt außer dem CaS_2 u. *Cysteinchloridhydrat* (MERCK) nur dem *Thiosulfat* eine gewisse ähnliche Wrkg. zu, wenn auch nicht in so starken Verdd. Das Sulfid der Jodschwefelquelle Wiessee zeigt die gleichen Eigg. im Durchströmungsvers. wie die unmittelbare Lsg. des Salzes. Künstliche Kombinationen von Na_2S u. NaJ , ähnlich der Quelle Wiessee, ließen eine Wrkg. über das Maß der Einzelfaktoren nicht erkennen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 143. 10—28. Juli. Leipzig, Med. Klin.)

P. WOLFF.

L. W. Rowe, *Versuche über Oxytocin und Vasopressin: Wirkung auf den Blutdruck*. Bericht über eine langjährig erprobte Methode zur Messung der blutdrucksteigernden Wrkg. von Pituitrinpräparaten. — Oxytocin, jetzt als *Pitocin* bezeichnet, ist auf den Blutdruck prakt. ohne Einfluß. (Endocrinology 13. 205—12. März-April.)

WADEHN.

K. K. Chen und Edgar J. Poth, *Ephedrin als Mydriaticum bei Kaukasiern*. Ephedrin in $5-10\%$ Lsg. ist besonders in Kombination mit *Homatropin* ($0,1\%$) oder *Euphthalmin* (1%) ein gut verträgliches u. wirksames Mydriaticum, dessen Wrkg. nach 5—10 Min. einsetzt u. ungefähr 1 Stde. anhält. Die Wrkg. kann durch *Pilocarpin* aufgehoben werden. Die Akkomodation u. der intraokulare Druck werden nur in geringem Maße beeinflusst. Bei Chinesen u. Negern ist es nicht wirksam. (Amer. Journ. med. Sciences 178. 203—09. Aug. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.)

SCHNITZER.

William Salant und Elkin Vogt, *Einfluß des Calciums und Kaliums auf die Ephedrinwirkung*. Ephedrin steigert die Tätigkeit der isolierten Froschherzen bis zu einer Konz. von 1:5000, stärkere Konz. hemmen. Die Hemmung wird durch Ca-Zusatz aufgehoben, durch Ca-Mangel vermehrt. Bei K-Überschuß wirkt Ephedrin nur hemmend. Bei Mangel beider Kationen tritt die erregende Wrkg. hervor. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 680—84. Mai. Augusta, Univ. of Georgia, Dep. of Physiol.)

OPP.

Elin Helaers, *Beitrag zum Studium der verschiedenen Respirationsanaleptica beim normalen wie beim durch Morphin oder Somnifen vergifteten Kaninchen*. Von den untersuchten Verbb. ist *Coramin* das regelmäßigeste u. wirksamste Analepticum beim n. wie beim durch Somnifen oder Morphin vorbehandelten Kaninchen. *Lobelin* wirkt auf die Atmung beim n. Kaninchen sehr unregelmäßig; es ist gefährlich bei Somnifen-

aber günstig bei Morphinvergiftung. Die *Cardiazol*wrkg. beim n. Kaninchen ist der des *Coramins* vergleichbar; die Wrkgg. sind verhältnismäßig konstant, nehmen aber bei wiederholter Zufuhr ab. *Hexeton* erregt die n. wie die durch Somnifen oder Morphin herabgesetzte Atmung des Kaninchens, aber die Wrkg. ist nur vorübergehend; bei Wiederholung können tox. Zustände auftreten. (Ar. Int. Pharmacodynamie Therapie 35. 221—65. Brüssel, Univ.) P. WOLFF.

Chas. C. Johnson, *Wirkungsmechanismus und Toxizität von Nitroprussid*. Die Wrkg. nichttödlicher Dosen von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ähnelt am Kreislauf der Wrkg. von Nitriten. Es handelt sich nicht (wie angenommen) um die Wrkg. freigeordneten HCN. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 102—103. Nov. 1928. Stanford Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

K. B. Lehmann, *Vergleichende Untersuchungen über die Giftigkeit des Bleisulfats und des Bleiweiß*. Vers. an Katzen u. Kaninchen, denen Pb in Form von *Bleiweiß* u. *Sulfobleiweiß* per os zugeführt wurde. Der Pb-Geh. im *Bleiweiß* [$2\text{CO}_3\text{Pb} + \text{Pb}(\text{OH})_2$] betrug = 80%, der im *Sulfobleiweiß* [$2\text{PbSO}_4 + \text{PbO}$] = 75%. Es ergab sich, daß beide Präparate nicht merklich verschieden giftig sind, so daß keine verschiedene gewerbehgien. Betrachtung in Frage kommt. *Sulfobleiweiß* ist ein Pb-Präparat, das in ganz ähnlichen Dosen u. nach ähnlicher Zeit wie *Bleiweiß* für Tiere giftig u. tödlich wirkt. Unterschiede in der wechselnden Giftigkeit der beiden Pb-Salze müssen einstweilen auf die wechselnde Pb-Empfindlichkeit der Tiere geschoben werden. (Arch. Hygiene 101. 197—204. Würzburg, Univ.) FRANK.

F. Koelsch, E. Lederer und R. Koelsch, *Vergleichende Untersuchungen über die Giftigkeit von Sulfobleiweiß und Carbonatbleiweiß*. Im Tiervers konnten keine nennenswerten Unterschiede zwischen *Sulfobleiweiß* u. *Carbonatbleiweiß* bzgl. ihrer Giftigkeit sowohl beim Verfüttern als auch bei der Aufnahme in Staubform beobachtet werden. Sämtliche Tiere zeigten mangelnde Freßlust u. Gewichtsabnahme bis zum Tode. Auch in den charakterist. Blutveränderungen waren grundsätzliche Unterschiede zwischen den *Sulfobleiweiß*-u. *Carbonatbleiweiß*tieren (Meerschweinchen u. Katzen) nicht feststellbar. Bei den Katzen waren regelmäßig die typ. Veränderungen im Zentralnervensystem zu beobachten. Das *Sulfobleiweiß* kann demnach nicht mehr als im Gebrauch für den Maler vollkommen ungefährlich u. prakt. ungiftig bezeichnet werden, wenn es auch gegenüber dem *Carbonatbleiweiß* einige hygien. Vorzüge besitzen mag, so wenn es nur in Öl angerieben dem Maler in die Hände kommt. Als prakt. ungiftig, vollkommen ungefährlich oder relativ harmlos darf das *Sulfobleiweiß* nicht bezeichnet werden. (Arch. Hygiene 101. 234—56. München, Arbeitsmedizin. Laborator. des bayr. Landesgewerbeamt.) FRANK.

N. W. Lazarew, *Über die Giftigkeit verschiedener Kohlenwasserstoffdämpfe*. (Vgl. auch C. 1929. II. 451.) Die Giftigkeit nimmt in folgender Reihenfolge ab: arom. KW-stoffe > Cycloparaffine > Paraffine. Oleine stehen zwischen den beiden letzteren u. auch hinter den Paraffinen, die cycl. ungesätt. KW-stoffe augenscheinlich zwischen den arom. KW-stoffen u. den Cycloparaffinen. Da die Wirkungsstärke verschiedener KW-stoffe in W. gel. nicht untersucht ist, bleibt unentschieden, ob die geringe Giftigkeit der Paraffin- u. Cycloparaffindämpfe von der geringen Giftigkeit der KW-stoffe selbst oder hauptsächlich von ihrer geringen Löslichkeit abhängt. Untersucht wurden *Pentan*, *Hexan*, *Heptan*, *2-Methylhexan*, *Octan*, *2,5-Dimethylhexan*, *2,7-Dimethyloctan*, *Cyclohexan*, *Methylcyclohexan*, *Dimethylcyclohexan* (Mischung von Isomeren), *Athylcyclohexan*, *Penten* (Mischung von Isomeren, hauptsächlich *3-Methyl-β-buten* u. etwas *β-Penten*), *α-Hexen*, *α-Hepten*, *3-Methyl-α,β-butadien*, *3-Methyl-α-buten*, *Cyclohexen*, *Cyclohexadien* (Mischung von Isomeren.) (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 143. 223 bis 233. Juli. Leningrad, Gummiwerke „Krassny Treugolnik“.) P. WOLFF.

Ronald Winston Brookfield, *Blutveränderungen während der Behandlung bösartiger Tumoren mit Blei mit besonderer Berücksichtigung der basophil punktierten Erythrocyten und der Blutplättchen*. Durch intravenöse Injektion von kolloidem Blei zur Behandlung bösartiger Tumoren kommt es zur peripheren Zerstörung von roten Blutkörperchen, die direkt nach der Injektion am stärksten ist. Es treten dann durch die Blutregeneration basophil punktierte Erythrocyten auf. Sämtliche Übergangsformen von erhaltenem Reticulum bis zur typ. basophilen Tüpfelung, die als degenerativer Prozeß bei beschleunigter Regeneration aufgefaßt wird, waren vorhanden. Das weiße Blutbild ist unverändert. Die Zahl der Blutplättchen ist nach Injektion von kolloidem Pb, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3 erhöht, nach Anwendung eines Pb-Se-Komplexes

vermindert. (Journ. Pathology and Bacteriology 31. 277—301. 1928. Liverpool, Univ., Thompson Yates Labor. Sep.) MEIER.

L. Langeron, M. Paget und P. Lohéac, *Adrenalinhalt bei 3 Fällen von Nebennierentumoren. Beziehungen zwischen der histologischen Struktur des Tumors und dem arteriellen Blutdruck des Kranken.* (Vgl. C. 1928. II. 1346.) In einem Fall war bei hohem Geh. der kranken Nebenniere an Adrenalin (18 mg) der Blutdruck erhöht, in den beiden anderen Fällen war Adrenalin in den Nebennieren kaum nachzuweisen, der Blutdruck einmal niedrig, das andere Mal aber erhöht. (Compt. rend. Soc. Biol. 100. 873—75. 8/4.) WADEHN.

Otto Warburg, *Ist die aerobe Glykolyse spezifisch für die Tumoren?* An Hand der früheren Ergebnisse (Zusammenstellung mit Literaturangaben) Verneinung der Frage. Jede Störung der Atmung läßt aerobe Glykolyse entstehen. Normale Zellen gehen bei aerober Glykolyse zugrunde, Tumorzellen bleiben am Leben u. nutzen die chem. Kraft der Glykolyse aus. (Biochem. Ztschr. 204. 482—83. 14/1. Berlin-Dahlem.) OPPENHEIMER.

Harold B. Wood, *Paraffin erzeugt keinen Krebs.* Reines Paraffin $C_{27}H_{56}$ ist hinsichtlich experimenteller Krebszeugung unwirksam u. überhaupt durchaus ungiftig. (Journ. Cancer Res. 13. 97—101. März. Harrisburg, Pennsylvania, Dep. of health.) OPP.

Fritz Dautwitz, *Beitrag zur Radiumwirkung auf die Glykosurie bei Carcinombestrahlung.* Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, daß bei gleichzeitigem Bestehen von Carcinom u. Diabetes die Radiumbestrahlung nicht bloß die bösartige Neubldg., sondern auch die Zuckerausscheidung u. andere diabet. Symptome günstig zu beeinflussen vermag, u. weist auf die durch lokale Oberflächenbestrahlung mit Ra ausgelöste, indirekte oder Fernwrkg. u. deren Bedeutung für die Therapie hin. (Strahlentherapie 32. 105—19. 23/3.) NOETHLING.

Georg Heinrich Schneider, *Über die Bekämpfung des Röntgenkaters nach Tiefen-therapie.* Vf. bestätigt die erfolgreiche Anwendung der Colsil-Verabreichung während u. nach insbesondere einzeitig durchzuführenden Intensivbestrahlungen als wirksames Mittel zur Röntgenkaterbekämpfung. (Strahlentherapie 32. 205—09. 23/3.) NOETHL.

H. S. Souttar, Radium and its surgical applications. London: Heinemann 1929. (60 S.) 8°. 7 s. 6 d. net.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. Thoms, *Die chemische Fabrik „Helsenberg“ A.-G. 60 Jahre alt. Erinnerungen an ihren Begründer Eugen Dieterich.* (Apoth.-Ztg. 44. 915—16. 31/7. Berlin.) A. MÜ.

Hermann Kunz-Krause, *Wissenschaftliche Beiträge zur praktischen Pharmazie.* 19. *Über bariumcarbonathaltiges Bariumsulfat und andere „Gift-Nichtgift“-Gemische und die Bedeutung ihrer mutmaßlichen Entstehung für die Art der Entnahme der Prüfungsproben.* (17. vgl. C. 1928. I. 2733.) Vf. berichtet über einige Vergiftungsfälle, verursacht durch Einnehmen von $BaCO_3$ -haltigem $BaSO_4$, $ZnSO_4$ -haltigem $MgSO_4$, außerdem über andere Zufallsverunreinigungen von Arzneimitteln, wie: Weinstein + Brechweinstein, Borsäure + Acetanilid, Rad. Bardanae + Rad. Belladonnae. Er beantwortet die Fragen: a) nach der Möglichkeit des Zustandekommens derartiger Verwechslungen bzw. Versehen oder Irrtümern, b) nach der Vermeidung von a, c) nach dem Schutz vor unvorherzusehenden Zufallsvorkommnissen (a). Es werden Angaben gemacht, wie Prüfungsproben zweckmäßig zu entnehmen sind. (Apoth.-Ztg. 44. 924—26. 937—40. 31/7. Dresden.) A. MÜLLER.

—, *Reagenzglas-Filtrierstativ für Rezeptur.* Das Stativ ist so leicht gebaut, daß es mitsamt Flasche, Trichter u. Reagenzglas bequem auf die Waage gestellt werden kann, um Lsgg. bis zu etwa 20 ccm anzufertigen. Hersteller: Firma SCHNABEL & WENZEL, Cannstatt. (Apoth.-Ztg. 44. 980. 14/8.) A. MÜLLER.

G. Weidmann Groff und Guy W. Clark, *Die botanischen Eigenschaften von Ephedra in Beziehung zur Menge physiologisch wirksamer Substanz.* Zusammenstellung einiger in Nord- u. Südamerika vorkommenden Ephedraarten. Einige Ephedraarten Nordamerikas werden pharmakolog. untersucht. E. californica, E. nevadensis enthalten Alkaloide von der gleichen Wrkg. wie reines Ephedrinsulfat. (Univ. California Publ. Botany 14. 247—82. 1928. Berkeley, Univ. of California, Div. of Biochem. and Pharmacol. Sep.) MEIER.

Edouard Frommel, *Einfluß der angeblich inaktiven bei der Digitalismaceration entstehenden Stoffe auf einige aktive Digitaliskörper*. Die „inakt.“ Anteile des Digitalisblattes werden durch Maceration mit W. u. anschließender erschöpfender Chlf.-Ausschüttelung gewonnen. Die akt. Digitalisglucoside werden durch Chlf. entfernt. Der sogenannte „inakt.“ Anteil wirkt der Fixation der Glucoside entgegen, d. h. er macht die Wrkg. von *Digitoxin* weniger irreversibel, außerdem begünstigt u. beschleunigt die Macerationsanteile die systol. Wrkg. von *Digitalin* u. *Digitaligenin*. Das dritte Glucosid *Gitalin* wird nicht beeinflusst. (Ar. Int. Pharmacodynamie Thérapie 34. 331. 1928. Zürich, Pharmakol. Inst. Sep.)
OPPENHEIMER.

William A. Stephens, Washington, V. St. A., *Jodlösungen*. Alkoh. Lsgg. von J_2 werden dest. u. das Übergehende, gegebenenfalls nach Verdünnung mit W., zu therapeut. u. Desinfektionszwecken benutzt. Die Erzeugnisse sollen keinen unangenehmen Geschmack besitzen, nicht gerbend wirken u. weniger färben als andere Lsgg. von J_2 . (A. P. 1 719 523 vom 31/5. 1918, ausg. 2/7. 1929.)
KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von das Wachstum von tierischen Zellen fördernden Stoffen*. Gewebepressäfte oder Extrakte, Eiweiß oder seine Abbauprodukte werden mit oder ohne Zusatz geeigneter Salzlsgg. u. Peptonlsgg. nach Zusatz von *Bact. coli* bei etwa 32° im Brutschrank 38 Stdn. gehalten. Die Lsg. wird dann bei etwa 70° pasteurisiert u. zentrifugiert. Die überstehende Fl. wird abpipettiert u. nochmals bei 70° pasteurisiert. (E. P. 287 465 vom 19/3. 1928, Auszug veröffentlicht 9/5. 1928. D. Prior. 18/3. 1927.)
SCHÜTZ.

Karl Richard Viganò, Koblenz a. Rh., *Zahnreinigungsmittel*, bestehend aus Glycerinmonoformiat, gegebenenfalls unter Zusatz von äther. Ölen. — Beispiel: 5% in A. zu lösende äther. Öle (Pfefferminz), etwa 60% Glycerinmonoformiat u. 35% eines Bindemittels. (D. R. P. 478 355 Kl. 30h vom 14/12. 1926, ausg. 21/6. 1929.)
ENG.

C. Craveri, *Formulario di specialità medicinali. 1200 ricette e numerose formole di soluzioni per uso ipodermico*. 2. ed. riveduta. Milano: U. Hoepli 1928. (VIII, 530 S.) 24°.

G. Analyse. Laboratorium.

A. W. Knapp, *Beschriften von Laboratoriumsgeräten*. Vf. schlägt zum Beschriften von Glasgefäßen die Verwendung einer 15% ig. Schellacklsg. in Spiritus vor, die mit einem spritlöslichen Farbstoff angefärbt u. mit einer gewöhnlichen Stahlfeder aufgebracht wird. Markierungsstriche an Pipetten u. Glaskolben können durch Ausfärben mit Tinte u. Überstreichen mit Canadabalsam gut sichtbar gemacht werden. Auch für Zinn u. Weißblech kann die Schellacklsg. verwandt werden. Zum Schreiben auf Porzellan empfiehlt sich eine Lsg. von 3 g Pb-Acetat, 3 g Mangannitrat u. 0,02 g Methylgrün in 0,03 g Eg. u. 9 ccm W. Nach Zugabe von etwas Dextrin kann die Tinte mit der Feder aufgebracht werden. Es ist erforderlich, das beschriebene Porzellangefäß auf schwache Rotglut zu erwärmen. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T. 126. 31/5.)
SIEBERT.

Norval F. Wilson und **R. K. Carleton**, *Ein Wasserbad von konstantem Niveau*. Beschreibung eines einfachen App. mit zwei Zeichnungen. (Journ. chem. Education 6. 1335—36. Juli/Aug. Alton [Ill.], Shurtleff Coll.)
BEHRLE.

R. Kempf, *Einfacher Extraktionsapparat für Flüssigkeiten*. Apparate zur selbständigen Extraktion durch spezifisch leichtere organ. Lösungsm. wie der von BACH (C. 1929. II. 1433) beschriebene sind längst bekannt. (Chem.-Ztg. 53. 633. 14/8.)
JUNG.

Bach, *Einfacher Extraktionsapparat für Flüssigkeiten*. Der Vf. bemerkt, daß er nur die Absicht hatte, auf die Brauchbarkeit derartiger Apparate gerade in der von ihm beschriebenen einfachen Form (vorst. Ref.) hinzuweisen. (Chem.-Ztg. 53. 633. 14/8.)
JUNG.

Jerome E. Andes, *Ein einfacher, wirksamer Rückflußapparat für quantitatives Arbeiten*. Einfacher App., insbesondere für quantitatives Arbeiten mit leichtflüchtigen Lösungsm. geeignet. Er besteht hauptsächlich aus einer langhalsigen (KJELDAHL-) Flasche, in die ein Reagensglas so eingelassen ist, daß dessen Rand ein Hineingleiten verhütet. Das Reagensglas wird mit k. W., das durch 2 durch einen Gummistopfen gehende Röhren in ihm zirkuliert, gekühlt. Zeichnung. (Journ. chem. Education 6. 1337. Juli/Aug. Bozeman, Montana State Coll.)
BEHRLE.

Arthur A. Ashworth, *Ein Apparat zur fraktionierten Vakuumdestillation*. Der Apparat, ohne besondere Beanspruchung der Vakuumpumpe während der Dest. eine beliebige Anzahl von Fraktionen zu entziehen, wird abgebildet u. beschrieben. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 15. 211—13. April.) NAPHALI.

Gr. Gutzeit und Ch. Devaud, *Über einen neuen automatischen Titrationsapparat*. Der App. automatisiert die auf Sättigung beruhenden Verff. Er benutzt die Erscheinung, daß bei der Titration einer starken Base durch eine starke Säure oder umgekehrt die erhaltene potentiometr. Kurve ein deutliches Minimum anzeigt, welches genau dem Neutralpunkt entspricht. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 11. März/April-Heft. 67—68.) BLOCH.

N. Joassart und Ed. Leclerc, *Über eine stabilisierte Elektrode und ihre Anwendung zur Bestimmung der Halogene*. Die Vff. beschreiben ein Verf. der elektrometr. Best. mittels einer Einrichtung, die denen von TREADWELL u. PINKHOFF ähnlich ist, aber eine Elektrode enthält, in die ein Gel (Gelatine oder auch Kieselsäure), eingetreten ist. Die Einrichtung diente zunächst zur Best. der Halogene in saurer Lsg. Man gießt in das Titrationsgefäß mit H_2SO_4 angesäuertes W., bringt eine durch Eintauchen in 14-n. HNO_3 u. Zugabe von W. blank gemachte Ag-Platte hinein, dann die *Gelatineelektrode*. Diese besteht aus einer beiderseits offenen Glasröhre, in die Gelatine, die zwecks Bldg. einer Kette mit einem Elektrolyten (1,62 g KNO_3 + 0,34 g $NaNO_3$ in 10 cm W.) homogen imprägniert ist, nach Erwärmen auf 70° eingegossen wird, wonach sie beim Erkalten luftfrei erstarrt. Im Augenblick des Erkaltes (event. nach mehrstd. Erhitzen auf dem Wasserbad zur Vertreibung von W.) taucht man einen als negativen Pol u. zur Verb. dienenden Silberfaden mit Spirale in die Gelatine. In den Stromkreis wird ein empfindliches Galvanometer, z. B. ein Millivoltmeter, u. ein Widerstand zur Regelung der Galvanometerausschläge eingesetzt. Bei Zusatz von 2 ccm 6-n. H_2SO_4 steigt die Nadel, geht aber dann infolge des Polarisationsstromes wieder zurück. Die Zugabe der Halogenslg. läßt sie rasch zurückfallen. Läßt man nun $AgNO_3$ -Lsg. zufließen, geht sie wieder nach oben u. bleibt auf dem Ausgangspunkt (bei Zusatz der H_2SO_4), wenn der Titrationsendpunkt erreicht ist (nach 2—3 Min.). Dieser Ausgangsstand wird stabilisiert dadurch, daß man die positive Elektrodenplatte rotieren läßt, wodurch die Fl. gemischt u. Depolarisation bewirkt wird, die man durch Zugabe von 3 g MnO_2 vervollständigt. Die Ggw. von Braunstein beeinträchtigt die Best. von Chloriden u. Bromiden nicht, Jodide müssen ohne Depolarisationsmittel u. nach Abstellung des Stromes vor Einführung der zu bestimmenden Lsg. titriert werden. Um den Gang der Rk. zu verfolgen, schaltet man den Strom bis zum Ablesen wieder ein. (Bull. Soc. chim. Belg. 38. 121—31. April. Lüttich, Univ. Lab. f. analyt. Chem.) BLOCH.

Hans Augustin, *Ortsbewegliche Hempelgeräte für die technische Gasanalyse*. Bei der HEMPELSchen *Absorptionspipette* sind beide Kugeln nicht nebeneinander, sondern übereinander angeordnet. An Stelle der Schutzkugeln bei den zusammengesetzten Pipetten für die leicht oxydierbaren Absorptionsfl. sind auf die einfachen Pipetten Gummiblasen aufgesetzt. Die sehr wenig Raum einnehmende Verbrennungspipette ist während der Verbrennung vollständig mit der Sperrfl. umgeben, so daß der Gasrest sofort nach der Verbrennung in die Bürette zurückgeführt u. gemessen werden kann. Die Verbrennungsvorr. besteht aus stark vernickeltem Messing u. trägt oben den 0,3 bis 0,4 mm dicken Platindraht, sie ist nur bei ihrer Einführung in die Pipette isoliert. Als Büretten werden die üblichen Hempelbüretten mit Wassermantel benutzt, die auf zerlegbarem Gestell aufgebaut sind. Dieses wird durch ein Tischchen versteift, das die Pipetten — letztere alle von gleicher Höhe — trägt. Die Gassammelgefäße fassen nur eine Gasmenge von 120 ccm, die für eine Analyse ausreichend ist u. dann erneuert wird. Die ganze, in zwei Holzkisten leicht zu befördernde Ausrüstung, sowie die abgekürzte Arbeitsweise werden eingehend beschrieben. (Stahl u. Eisen 49. 1087—88. 25/7.) BLOCH.

L. C. Mc Nair und J. F. Hirst, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Staubgehaltes in der Luft*. Zur Best. des Staubgeh. der Luft werden etwa 0,2 ccm Luft durch einen Goochtiegel gesaugt, der mit 5 g reinem pulverisiertem Rohrucker beschickt ist. Hierauf wird die M. in einer Schale in etwa 20 ccm W. gel. u. die Zuckerlsg. mit dem Staub in ein 18 cm langes Zentrifugierrohr aus Glas von 2 cm Durchmesser übergespült, an dessen Boden eine 3 cm lange u. 1 mm weite Glasröhre angeschmolzen ist. Die Verjüngung der Röhre wird durch Zentrifugieren einer Suspension von 0,01 g Bleimennige in A. ausgefüllt. Nach Abgießen des A. zentrifugiert man die staubhaltige Zuckerlsg. etwa 2 Min. bei 2000 Umdrehungen in der Minute. Hiernach hat sich der

Staub als feste Schicht in der Capillare abgesetzt, deren Höhe auf der roten Mennigschicht gemessen werden kann. Der App. kann in geeigneter Weise geeicht werden. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T. 127. 31/5. London, Government Lab.) SIEBERT.

Iwan Arbatsky, Berlih, *Verfahren zur Kontrolle der Zusammensetzung färbender Indicatormittel und saurer oder alkalischer Reagenzien*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle mehrerer nacheinander erfolgender Unterss. mit verschiedenen Indicatoren eine einzige Unters. mit einem gemischten Indicator erfolgt, dessen Bestandteile eine deutliche Farbänderung zwischen schwacher u. starker Alkalität ergeben. (D. R. P. 437 967 Kl. 85b vom 9/9. 1924, ausg. 28/6. 1929.) SCHÜTZ.

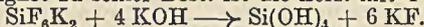
Elemente und anorganische Verbindungen.

Alexandre Sergueeff, *Reaktionen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe*. Der Vf. bestimmt die Metalle, indem er sie in ihren Salzen u. Komplexen durch ein anderes Metall abscheidet, wie $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$. Man führt das reagierende Metall (0,1 g) als Feilstaub in einem Papier- (Zigarettenpapier-) Beutelchen, das mit einem Faden unter möglichster Vermeidung von Kniffen abgebunden ist, in die zu analysierende Lsg. ein, worauf das ersetzte Metall in Form einer krystallin. Decke auf der Außenfläche des Beutels, bei wenig konz. Lsgg. als kleine dunkle Teilchen, sich absetzt. Selbst bei ganz geringen Mengen Lsg. (0,2—0,3 cem) kommt man mit 0,01 g Feilstaub im engen Röhrchen zum Ziele. Die Abscheidung wird durch Ionen, welche sowohl das gel. als auch das ersetzende Metall fallen, gestört. — Beschrieben wird die Abscheidung des *Cd* aus neutraler, schwach saurer oder ammoniakal. Lsg. durch *Zn* (bei Ggw. von *Cu* Inlösunghalten desselben durch *KCN*). Fällt man mit *Zn* in der Wärme (1—2 Min.) u. ersetzt die Fl. durch *SnCl*₂-Lsg., so wird die Ausscheidung von *Cd* sofort ersetzt durch eine solche von *Sn*. Dieses Verh. unterscheidet *Cd* von allen anderen Metallen, da *Cd* das einzige ist, das *Sn* ausscheidet. Nitrate stören die Fällung des *Cd*. — *Sn* wird durch *Cd* aus *Sn(OR)*₂-Lsg. schwierig, durch *Zn* leicht ausgefällt, bei saurer Lsg. ist *Cd* vorzuziehen (70—95°). Ggw. von *Sb* maskiert die *Sn*-Fällung etwas, doch entsteht immer ein Nd., der sich mit einem solchen von *Sb* bedeckt. Viel *Sn* modifiziert das Aussehen des *Sb*-Nd. — *Pb* wird aus seinen sauren Lsgg. oder *KJ*-Komplexen durch *Zn* u. *Cd*, durch *Zn* auch aus *Pb(ONa)*₂-Lsgg. abgeschieden. In *KOH* gel. *Sn* gibt bei 70—95° in konz. Lsg. nur mit *Pb*, *Bi* u. *Sb* Ndd. Man kann so *Pb* in Ggw. von *Ag* u. *Hg* nachweisen. — *Cu* wird durch *Zn* zu meist in schwarzen Teilchen abgeschieden, die allmählich braun u. kupferfarben werden; aus ammoniakal. Lsgg. entsteht sofort helles Cu. Die *Rk.* wird von *KCN* gestört. — *Bi*-Abscheidung durch *Cu* erfolgt nicht aus Nitrat-, wohl aber aus *KJ*-Komplexlsgg. In Abwesenheit von *KJ* wird umgekehrt *Cu* durch *Bi* abgeschieden. *Pb* u. andere Metalle fallen *Bi* in Form schwarzer Krystalle, die nicht grau werden (Unterschied von *Sb*). *Zn* fällt *Bi* ebenfalls. Die Fällung kann zur Unterscheidung von allen anderen Metallen, besonders *As*, *Sb* u. *Ag* dienen. — Eine empfindliche *Rk.*: 0,01 g *Cd* im abgeschnittenen, nach unten gestülpten Beutelchen werden mit 0,1—0,2 cem 3%ig. *SnCl*₂-Lsg. (mit 15% *HCl*) 3—5 Min. in kochendes W. getaucht; es erscheinen glänzende Nadeln von *Sn*. Man saugt soviel Lauge mit Filtrierpapier heraus, bis die Krystalle überstehen u. gibt die zu prüfende Lsg. zu: beim Erkalten gehen die Krystalle in eine unförmige M. über (Blindvers.). — *Sb* wird durch *Zn*, *Sn* etc. ähnlich dem *Bi* gefällt, zeigt aber an der Oberfläche der schwarzen Schicht eine schiefergraue Decke. *Rk.* empfindlicher als die Ausscheidung auf dem Platinblech. *F a r b r k.*: Man fügt konz. *KJ*-Lsg. zu, schüttelt zum Benetzen der Glaswand u. trocknet durch Erhitzen; es zeigt sich eine lebhaft rote Decke, die beim Erkalten citronengelb wird. — *Ag*. Die Fällung in verd. salpetersaurer Lsg. ist sehr empfindlich, dunkel mit gelblicher Decke. Zum Nachweis in Ggw. anderer Metalle versetzt man die Lsg. mit konz. *NH*₃, erhitzt, filtriert, gibt *Sb* oder *Bi* zu u. erhitzt wieder: brauner Absatz. *Cu* kann die *Rk.* verdecken. (Ann. Chim. anal. Chim. appl. [2] 11. 161—65. 15/6.) BLOCH.

J. Pritzker und Rob. Jungkunz, *Über einen neuen automatischen Wasserbestimmungsapparat durch Destillation*. Die Konstrukt. gestattet, bald mit spezif. leichten, bald mit spezif. schweren Übertreibmitteln zu arbeiten u. die Best. erheblich abzukürzen. Der App. besteht aus 2 Teilen, dem Aufsatz u. dem Einhängekühler, die beide eingehend beschrieben sind. Brandgefahr wird ausgeschlossen durch Anwendung von Halogen-KW-stoffen, die allgemein schwerer als W. sind, u. bei denen das Erhitzen

sofort mit großer Flamme begonnen werden kann. Besonders bewährt hat sich die Anwendung von Tetrachloräthan (Acetylentetrachlorid), Kp. 144°. — Mitgeteilt werden die W.-Gehh. von *Butler, Tomatenextrakt Cirio, Safran, Gänseleber, Brikett Union, Torf, Ruhrbrechkoks u. Kochsalz.* (Chem.-Ztg. 53. 603. 3/8. Basel.) BLOCH.

Ed. Bayle und L. Amy, *Über die Bestimmung des Siliciumfluorwasserstoffions (des Fluorsilications) und die des Fluors im allgemeinen.* Charakterist. für das Fluorsilication SiF_6 u. geeignet zu seiner Best. ist die Zers. mit 4 Moll. KOH nach:



Man fügt überschüssiges K-Salz, z. B. KCl, zu der zu analysierenden Lsg., dazu das gleiche Vol. 95%ig. A. u. einige cem Ä., neutralisiert die ausfallende freie Säure mit KOH bei Ggw. von Phenolphthalein, fügt, um die Zers. des Fluorsilicats zu erleichtern, 10%ig. CaCl_2 -Lsg. zu, dann dampft man den A. u. Ä. auf dem Wasserbad ab, löst in h. W., wobei die Zers. eintritt, gleichzeitig auch Entfärbung des Phenolphthaleins, u. neutralisiert von neuem genau. — Kochen in saurem Mittel u. in Ggw. von SiO_2 wandelt eine große Zahl Fluoride in Kieselfluorsäure um, deren Best. den Geh. dieser Verb. an F ergibt. Bei Metallen, deren Fluoride komplex oder unl. sind, ist diese Umwandlung durch einfaches Kochen nicht vollständig, man dest. in diesen Fällen in Ggw. von konz. H_2SO_4 , wobei das F vollständig in SiF_4 umgewandelt wird. In Berührung mit W. geht dieses in H_2SiF_6 über, die dann nach obigem Verf. bestimmt wird. Bei Anwendung einer Mikrobürette lassen sich noch 3,6 mg H_2SiF_6 bzw. 3 mg HF bestimmen. — Für die Dest. mit konz. H_2SO_4 wird das Verf. von CARNOT (1893) etwas abgeändert. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 792—94. 11/3.) BLOCH.

Gerhart Jander und Hermann Faber, *Die Bestimmung geringer Mengen Kalium neben viel Natriumsalzen durch ein direktes, gasvolumetrisches Verfahren.* Das früher angegebene Verf. der Ausfällung des K durch Zutropfen K-haltiger Lsgg. zu Aufslgg. von Natriumkobaltinitrit in gesätt. NaCl-Lsg. (vgl. C. 1928. II. 921) gestattet, auf direktem Wege sehr kleine Mengen K (etwa 1 mg) neben der ungefähr tausendfachen Menge Na genau zu bestimmen, z. B. in Gläsern, Silicaten u. anderen Mineralien. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 181. 189—92. 28/6. Göttingen, Univ.) BLOCH.

Kin'ichi Someya, *Über die potentiometrische Titerstellung von Cerisulfat.* (Vgl. C. 1928. I. 728.) Die potentiometr. Titration von Ferrocyanid mit Cerisulfat ist gut ausführbar, ebenso das umgekehrte Verf., u. K-Ferrocyanid ist als Ursbstanz für die Einstellung der Cerisulfatlsgg. sehr geeignet. Auch die Titerstellung des Cerisulfats auf Kaliumjodat oder -jodid kann bei Anwendung von HCl-Konz. von 1—6-n. u. bei Abwesenheit größerer Mengen H_2SO_4 empfohlen werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 181. 183—88. 28/6. Sendai, Res. Inst. for Iron Steel etc. Tōhoku Imp. Univ.) BLO.

Hans Diergarten, *Zur Bestimmung der Gase in Metallen, besonders des Sauerstoffs in Eisen und Stahl nach dem Heißextraktionsverfahren.* (Stahl u. Eisen 49. 1053—54. — C. 1929 II. 1185.) WILKE.

H. Eckstein, *Beitrag zur Reindarstellung von Chlorgas.* Der Vf. behauptet, daß sich die Chlorreinigung mit dem gleichen Erfolg u. mit einfacheren Mitteln bewerkstelligen läßt, als WASMUTH in seiner Arbeit (C. 1929. I. 2566) angibt. Eine kleine Laboratoriumsanlage zur Darst. reinen Cl aus MnO_2 für den Bedarf des Eisenhüttenlaboratoriums wird beschrieben. Die Apparatur besteht aus dem Chlorgasentwickler, drei Waschflaschen mit H_2SO_4 u. einem Al-Block mit 3 Bohrungen zur Aufnahme des Verflüssigungsgefäßes, der fl. Luft u. des Thermometers. Das Ganze sitzt eingepackt in ein Wollsäckchen in einem Dewargefäß. Zur Verflüssigung von 20 l Cl benötigt man höchstens 300 cem fl. Luft. Die Temp. wird auf -50° gehalten. (Chem. Fabrik 1929. 335. 17/7. Völklingen, Saar.) JUNG.

R. Wasmuth, *Zur Reindarstellung von Chlorgas.* Da die von ECKSTEIN (vgl. vorst. Ref.) beschriebene Apparatur immer nur so viel Cl auf einmal liefert als zu einer Analyse nötig ist u. auch bei diesem Verf. von einer Verflüssigung durch tiefe Temp. nicht abgesehen werden kann, hält der Vf. die von ihm angegebene Methode der Reinigung von Cl aus Bomben für prakt. u. billiger, besonders für solche Arbeiten, bei denen eine Unterbrechung der Gasentw. unvorteilhaft ist. Auch bzgl. der Kosten sei Bombenchlor vorzuziehen. (Chem. Fabrik 1929. 335—36. 17/7. Aachen.) JUNG.

R. P. Hudson, *Schwefelbestimmungsmethoden.* Das gravimetr. Verf., die Oxydations- u. die Entwicklungsmethoden werden besprochen. In einigen Roheisen u. hoch-C-Stählen wird der S nicht vollständig als H_2S entwickelt. Nur teilweise in HCl l. hoch S-haltiges Material entwickelt selbstverständlich nicht allen S als H_2S . Im

Falle des Ferrosiliciums hat Vf. jedoch festgestellt, daß prakt. vollständige Entw. möglich ist, wenn eine geringere HF-Menge der lösenden HCl zugegeben wird. Die als H_2S entwickelte S-Menge schwankt in dem gleichen Metall, wenn die Wärmebehandlung verschieden war. Bei den Stählen werden KW-stoffe u. PH_3 oft entwickelt, die das J bei der darauffolgenden Titration beeinflussen sollen, was aber nicht feststeht. Prakt. jedes Metall, das gerade vor der Best. angelassen worden ist, gibt den gesamten S-Geh. als H_2S ab. Dies kann durch Abwägen von 5 g Metall u. Einwickeln in zwei 11 cm-Filterpapiere vervollständigt werden. Das Probestück u. die Papiere werden in einem Porzellantiegel 20 Min. in einem Muffelofen auf rund 800° erwärmt, abgekühlt, u. der gesamte Inhalt wird dann in eine Entwicklungsflasche getan u. wie üblich behandelt. Man kann auch etwas Kaliumferrocyanid zugeben. Alles was zu beobachten ist, ist, daß keine Oxydation beim Anlassen stattfindet. Dieses Verf. ist aber nur dann anzuwenden, wenn nachgewiesen ist, daß nur ein Anlassen eine erhöhte H_2S -Entw. bewirkt. Bei Serienanalysen bestimmt man am besten den Umrechnungsfaktor für die S-Best. vor u. nach dem Anlassen, um das ständige Anlassen zu umgehen. (Blast Furnace Steel Plant 17. 873—76. Juni. Ashland [Ky.], American Rolling Mill Co.) WILKE.

Nicholas A. Ziegler, *Neueste Fortschritte in der Kohlenstoffbestimmung von Eisen und Eisenlegierungen*. Abänderungen u. Verbesserungen der „Yensen“-Methode (Trans. Amer. elektrochem. Soc. 37 [1926] 227) zur genauen C-Best. werden beschrieben. Dieses Verf. besteht in dem Erhitzen der Probe in einem Vakuum auf 1050° u. Oxydation mit chem. reinem O_2 , wobei aller C in CO_2 übergeführt wird. Die gasförmigen Oxydationsprodd. läßt man dann langsam durch ein in fl. Luft tauchendes Röhrechen streichen. Dabei friert alle CO_2 aus u. bleibt in dem Röhrechen. Läßt man nun die CO_2 in ein bekanntes Vol. sich ausdehnen, so ist der Druck ein Maß für den ursprünglich vorhanden gewesenen C. Der Fehler der Methode ist von der Größenordnung $\pm 0,01$ mg, entsprechend $\pm 0,0005\%$ für eine 2 g-Probe. Bei besonderer Vorsicht kann der Fehler auf $\pm 0,0001\%$ vermindert werden. Die Methode ist nur bei Legierungen mit niedrigem C-Geh., mit weniger als $0,1\%$, vorteilhaft. Bei den Leerverrs. darf der maximale C-Geh. nur 0,03 mg betragen. Die verbesserte Apparatur ist abgebildet. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 56. East Pittsburgh [Pa.], Westinghouse Electric and Mfg. Co. 9 Seiten Sep.) WILKE.

Rudolf Lang und Franz Kurtz, *Maßanalytische Bestimmung von Mangan als Manganisalz nach einem neuen Verfahren*. Das Verf. beruht auf der induzierten Oxydation von Mn^{II} -Salz mittels Bichromatarsenit (vgl. C. 1928. I. 2588) zu Mn^{III} -Salz u. Titration des letzteren mit Ferrosulfatdiphenylamin. Bei der induzierten Oxydation, die nach $Mn^{II} + Cr^{VI} + As^{III} = Mn^{III} + Cr^{III} + As^V$ vor sich geht, muß man Mn^{III} (z. B. durch Flußsäure) in einen prakt. undissoziierten Komplex binden. Unterstützt wird die induzierte Oxydation durch die in Ggw. von Fluorid auch freiwillig ablaufende Oxydation, die aber im Verhältnis zu ersterer ein sehr langsam verlaufender Vorgang ist, u. daher bei Bemessung der Menge des Oxydationsmittels nicht berücksichtigt zu werden braucht. Für die Titration des Manganisalzes mit Ferrosulfatdiphenylamin sind wieder in gemischt flußsaurer-phosphorsaurer Lsg. die Bedingungen am günstigsten, die Bldg. hellgrün gefärbter Chromiphosphorsäurekomplexe macht den Farbumschlag besonders scharf. — Störend wirken Mercurilsgg., die entfärbend auf den Indicator wirken, Al- u. Ca-Salze u. besonders große Mengen von NH_4 -Salzen. — Zur Durchführung der Best. macht man a) die Lsg., die höchstens 0,2 g Mn enthält, schwach alkal., fügt 10 ccm HF u. 5—10 ccm sirupöser Phosphorsäure zu, gießt dann 45 ccm Bichromat (15 g $K_2Cr_2O_7$ im l) u. 50 ccm Arsenit (15 g As_2O_3 u. etwa 10 g Na_2CO_3 im l) ein, läßt 2—3 Min. (Reaktionsdauer zwischen Bichromat u. Arsenit) stehen, gibt 3 Tropfen Diphenylamin (1 g in 100 ccm sirupöser Phosphorsäure) zu u. titriert mit Ferrosulfat bis zum Farbenwechsel von dunkelblau nach grasgrün. Oder b) man versetzt die neutrale oder schwach saure Mn-Lsg. mit 25 ccm 5-n. H_2SO_4 , trägt 5 g NaF ein, fügt nach dessen Auflsg. 5—10 ccm Phosphorsäure, dann 45 ccm Bichromat zu u. verfährt wie oben. — Zur Best. von Fe u. Mn nebeneinander versetzt man das ferrohaltige Lösungsgemisch mit 25 ccm 5-n. H_2SO_4 , 5 ccm Phosphorsäure u. 3 Tropfen Diphenylaminslg., titriert zur Best. des Fe mit $\frac{1}{10}$ -n. $K_2Cr_2O_7$ auf Violett, trägt 5 g NaF ein u. verfährt nach b. — Zur Best. von Mn im Manganstahl löst man den Stahl in HCl 1:1, oxydiert durch 5 Min. dauerndes Kochen mit 3% ig. H_2O_2 nach, füllt auf u. verfährt nach a. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 181. 111—20. 28/6. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch., Lab. f. anorgan., physikal. u. analyt. Chem.) BLOCH.

E. Butterworth und H. A. Elkin, *Über die Bestimmung von Kupfer und Nitrit in Kupferammoniumhydroxydlösungen*. Die Genauigkeit der Best. von Cu in Kupferammoniumhydroxydlsgg. nach der Jodkaliumthiosulfatmethode wird durch Ggw. geringer Mengen Nitrit, die durch Oxydation des NH_3 stets entstehen, stark beeinflusst, da der Endpunkt der Titration unscharf wird u. die dunkle Farbe selbst bei Thiosulfatüberschuß sehr rasch wiederkehrt. Vff. schlagen vor, zur Zerstörung des Nitrits zu 10 cem der Kupferammoniaklsg. wss. H_2SO_4 bis zur sauren Rk. zuzugeben u. hierauf bis zur Entfernung der nitrosen Gase ca. 5 Min. lang zu kochen. Die erkaltete Lsg. wird mit NH_4OH bis zur Blaufärbung versetzt, mit Eg. angesäuert u. hiernach das Cu in der gewohnten Weise titrimetr. bestimmt. — Zur Nitritbest. geben Vff. folgende Methode zur Füllung des Nitrometers an: 10 cem der Kupferammoniaklsg. bringt man in ein LUNGE-Nitrometer u. spült die restlichen Spuren mit 1 cem W. über. Hierauf fügt man langsam 20 cem 25%ig. H_2SO_4 zu. Die Mischung beider Fl. geht langsam ohne allzu große Wärmeentw. vor sich. Nach einigen Minuten gibt man 10 cem konz. H_2SO_4 hinzu u. führt die Best. aus. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T. 127—28. 31/5. Lambeg, Research Inst.)

SIEBERT.

Frick und Engemann, *Über eine neue Blei-Wismuttrennung mit einigen organischen Hydrochloriden*. I. Die Trennung innerhalb kurzer Zeit gelingt mittels Cinchoninhydrochlorid, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2, \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Man verd. die salpetersaure Lsg. der beiden Metalle mit 0,2% Bi u. darunter auf 300 cem, setzt Kongorotlsg. zu, neutralisiert mit Alkalilauge bis zum blauen Farbton, setzt 20 cem wss. Cinchoninchlorhydratlsg. (7 g gel. in 1 l) zu, filtriert nach $\frac{1}{2}$ Stde., wäscht mit cinchoninhydrochloridhaltigem W. (auf 1 l 10 cem obiger, mit HNO_3 auf Kongorotlsg. blaurot neutralisierter Lsg.), erhitzt Filter oder Sintertiegel mit 100 cem W. u. 20 cem konz. HNO_3 zum Sieden, verd., filtriert, wäscht mit h., HNO_3 -haltigem W., prüft das Filter auf vollständige Entfernung des Bi durch Betupfen desselben mit KJ-Lsg., u. bestimmt in dem etwas Cl-Ionen enthaltenden Filtrat das Bi nach einer der üblichen Methoden, z. B. colorimetr. mittels KJ. — Die Vollständigkeit der Bi-Fällung mittels Cinchoninhydrochlorid erreicht man durch KJ-Zusatz zum Filtrat: bei Anwesenheit von Bi erhält der PbJ_2 -Nd. bräunliche Tönung, bei Zusatz von Cinchoninnitratlsg. entsteht sogleich eine rötliche Fällung. — Der Mechanismus der Bi-Abscheidung beruht wahrscheinlich auf einem hydrolyt. Vorgang. (Chem.-Ztg. 53. 601—02. 3/8. Clausthal, Bergakad., Inst. f. metall. Probierkunde.)

BLOCH.

Leo Schweitzer, *Die Analyse von Glanzmetall*. (Unter Mitarbeit von B. Rosen.) Vf. beschreibt geeignete Methoden zur Unters. von Glanzmetallen, d. h. Legierungen, die in der Altmetalle verarbeitenden Hüttenindustrie entfallen. Zur Best. von Cu u. Pb werden 0,5 g der Legierung mit 15 cem Brom-Bromwasserstoffsäure zur Trockne verdampft. Diese Operation wird mit 10 cem wiederholt, der Rückstand mit 10 cem verd. HNO_3 aufgenommen, das Brom verjagt bis zum Auftreten der blauen Cu-Salzfärbung. In der Lsg. werden Cu u. Pb elektrolyt. bestimmt. — Die Best. von Sn nach der üblichen Methode der Sn-Best. in Weißmetallen ist nicht anwendbar bei Mengen von mehr als 12% Cu oder bei Ggw. von mehr als 1% As. Bei einer vorhandenen Sb-Menge von nicht mehr als 10% werden 0,5 g der Legierung in Königswasser gel. u. mit NH_4OH u. 5—10 g festem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ versetzt. Nach 3-std. Stehen wird der Nd. abfiltriert, mit w. W. ausgewaschen, in den Fällungskolben zurückgespritzt u. mit 50 cem Bromsalzsäure gel. Nach der Red. mit Ferrum reductum wird die über Watte auf vorgelegten Marmor filtrierte Lsg. mit Jod titriert. In allen Fällen verwendbar ist ein Verf., bei dem 0,5 g der Legierung in 15 cem konz. HNO_3 gel. u. mit 100 cem W. aufgeköcht werden. Der Rückstand wird mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. Die ausgelaugte Schmelze wird mit HCl im Überschuß versetzt u. in gewohnter Weise weiterbehandelt. — Zur Best. von Sb gibt Vf. verschiedene Methoden an, die zum Teil nur bedingt anwendbar sind. In allen Fällen zu verwenden ist eine Methode, bei der 1 g der Legierung nach der bei der entsprechenden Sn-Best. angegebenen Vorbereitung mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen wird. Die angesäuerte u. verd. Lsg. der Schmelze wird mit H_2S gefällt unter Zusatz von 5 g Oxalsäure; der abfiltrierte Nd. wird mit 25 cem konz. H_2SO_4 versetzt, zur Red. höherer Oxyde ein Korn Natriumthiosulfat zugegeben u. das Ganze erhitzt bis zum Auftreten von Säuredämpfen. Nach dem Abkühlen wird mit 100 cem W. u. 25 cem konz. HCl aufgeköcht, verd. u. mit Permanganat titriert. — Die Best. von Ni, Fe u. Zn erfolgt in der üblichen Weise nach Fällen der Schwermetalle durch H_2S . — As wird durch Dest. abgetrennt; das in verd. HCl aufgefangene Destillat wird mit festem

NaHCO_3 versetzt. Hierauf erfolgt Titration mit Jod. — Zur Best. von *S* werden 2–5 g der Legierung im CORLEIS-Kolben mit 100 ccm konz. HCl im CO_2 -Strom gekocht, der ausgetriebene H_2S in essigsaurer Cadmiumzinkacetatlsg. aufgefangen u. das gefällte Sulfid mit CuSO_4 -Lsg. zu CuS umgesetzt. Dieses wird filtriert, gegläht u. als CuO gewogen. (Chem.-Ztg. 53. 457–59. 12/6.) SIEBERT.

Organische Substanzen.

Geo. H. W. Lucas, *Eine Modifikation des Kjeldahlaufsatzes*. Um eine sehr schäumende Substanz im Kjeldahlkolben oder mittels Dampf zu destillieren, eignet sich eine neue modifizierte Form des Kjeldahlaufsatzes, bei welcher ein kontinuierliches Zurücktropfen der überschäumenden Fl. in den Entwicklungskolben durch ein im unteren Teil eingeschmolzenes Überlaufrohr stattfindet. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 140. 15/7. Univ. of Toronto, Canada.) JUNG.

S. Landa, *Über die Bestimmung des Schwefels in flüssigen organischen Substanzen*. Das Verf. benutzt die Verbrennung in einer Lampe. Ein unten rundes Fläschchen A von 25–30 ccm mit seitlich angeschmolzenem Hahntrichter B hat eingeschliflenen Glasstopfen C. Durch C geht vom Boden von A ab ein Glasrohr, in welchem bis gerade zum oberen Ende der Docht steckt. Das Glasrohr trägt einen auf- u. abschiebbaren Metallaufsatz, mit Öffnungen zum Eintreten der Luft. Der Aufsatz trägt zwei Stifte zur Zuleitung des elektr. Stromes, einen davon isoliert. Beide haben Löcher für einen 0,1 mm dicken Pt-Faden mit Spirale. Diese, 2–3 mm über dem Ende des Glasrohres, wird durch einen Strom von 20 V zum Glühen gebracht. Der Aufsatz trägt eine kon. Glasglocke, diese schließt einen Trichter mit gebogenem Glasrohr hermet. ab, das zu den drei Absorptionsgefäßen (mit Sicherheitsröhren) führt. Gefäß 1 enthält 40, Gefäße 2 u. 3 enthalten je 10 ccm neutrales H_2O_2 von 3%. Man wägt die Substanz (0,15–0,3 g) in A oder den Trichter C — sehr flüchtige Stoffe unter Verdünnung mit absol. A. oder Essigester (5–15 ccm) u. Eintauchen von A in k. W. —, oxydiert u. läßt nach Schluß, um allen S aus Gefäß u. Docht zu bringen, nochmals zweimal 2–5 ccm A. verbrennen. Die gebildete H_2SO_4 titriert man gegen $\frac{1}{10}$ -n. Lauge (Methylorange). Gesamtdauer 6–8 Stdn. Überwachung nach Beginn nicht mehr nötig. Ggw. von N beeinträchtigt die Best. nicht. Bei S-Geh. der Luft ist Blindvers. nötig. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 1. 397–400. Juli. Prag, Tschech. Techn. Hochsch., Inst. f. Brennstoffe.) BLOCH.

J. Franklin Yeager, *Überlegungen über die Pyridinprobe zur Bestimmung von Chloroform*. Die von COLE (C. 1927. I. 1346) angegebene Methode zur quantitativen Chlf.-Best. hat eine Reihe von Fehlerquellen. Die Genauigkeit läßt besonders bei kleinen Mengen zu wünschen übrig, so daß sie für biolog. Arbeiten u. Mikrobestst. unbrauchbar erscheint. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 403–05. Febr. New York, Univ., Dep. of Biol.) OPPENHEIMER.

M. François und L. Seguin, *Bestimmung des Methylenblaus*. Das Verf. beruht darauf, daß *Methylenblau* durch die bekannten Alkaloidreagentien gefällt wird, im besonderen durch *Pikrinsäure*. Mit dieser bildet sich eine wasserfreie Mol.-Verb. 1:1, welche sofort als fast schwarzer Nd. ausfällt. Die volumetr. Best. ist nicht empfehlenswert, weil der Endpunkt schwer zu erkennen ist. Für die gravimetr. Best. verfährt man wie folgt: 1 g *Methylenblau* in W. lösen, durch Watte filtrieren, auf 100 ccm auffüllen, davon 10 ccm mit 20 ccm *Pikrinsäure*lsg. (5 g im l) versetzen, Nd. auf 2 gewogenen Filtern sammeln, an den Wänden haftende Teile mit dem Filtrat ablösen, Filter mit 10 ccm W. tropfenweise waschen, zuerst auf Filtrierpapier, dann an der Luft oder über H_2SO_4 trocknen. $\text{Nd.} \times 0,6809 = \text{wasserhaltiges Methylenblau (3 H}_2\text{O)}$. Das Verf. gibt recht genaue Resultate. Wss. Lsgg., welche nur *Methylenblau* enthalten, werden ebenso behandelt. Sind jedoch außerdem Substanzen vorhanden, welche durch *Pikrinsäure* ebenfalls gefällt werden (Alkaloide, Eiweißstoffe, K- u. NH_4 -Salze usw.), so müssen diese zuvor entfernt werden. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 5–9. 1/7.) LINDENBAUM.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

P. L. Harding, T. J. Maney und H. H. Plagge, *Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure bei der Atmung von Äpfeln*. Beschreibung u. Skizze des zur Best. der CO_2 als Messung der Atmung von Äpfeln, Tomaten u. geschnittenen Blumen geeigneten App. (Science 70. 125–26. 2/8. Iowa State Coll.) BEHRLE.

Michael Somogyi, *Eine Methode zur Gewinnung von Blutfiltraten zur Analyse.* Angaben zur Enteiweißung mit $ZnSO_4$. Beschreibung der Methodik u. Besprechung der Unterschiede bei den Ergebnissen der Zucker- u. Rest-N-Best. zwischen der vorgeschlagenen u. den älteren Methoden. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **26**. 353—54. Febr. St. Louis, Lab. of the Jewish-Hosp.) OPPENHEIMER.

A. Leulier und **R. Corajod**, *Über die Mikrobestimmung des Kaliums im Blut des normalen und des an Parkinsonismus erkrankten Menschen.* K im n. Serum schwankt um 0,25 auf 1000 cem, im Gesamtblut 2,2—2,7. Bei Parkinsonismus liegt der K-Wert etwas, aber nicht gesetzmäßig, tiefer. (Compt. rend. Soc. Biologie **100**. 1208—09. 3/5. Lyon.) OPPENHEIMER.

Jerzy Glass, *Einfache klinische Methode zur Bestimmung des Bilirubingehaltes im Blut.* Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß durch konz. HCl aus $\frac{1}{2}\%$ ig. $NaNO_2$ -Lsg. HNO_2 entsteht, die das im Blut enthaltene Bilirubin sofort zu grünem Biliverdin oxydiert. Die Verfärbung ist um so stärker, je mehr Bilirubin das Serum enthält. Die Best. erfolgt auf colorimetr. Wege. (Med. Welt **3**. 995—97. 13/7. Warschau, Wola-Krankenh.) FRANK.

W. H. Olmsted und **Walter Whitaker**, *Eine Methode zur Bestimmung flüchtiger Säuren in den Fäces.* Vorbehandlung mit NaOH u. $HgCl_2$. Fällung u. Entfernung des überschüssigen Hg. Zentrifugieren. Überstehende Fl. mit W.-Dampfdest. behandelt. Essigsäure u. Buttersäure werden in den Fäces gefunden. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **26**. 108—09. Nov. 1928. St. Louis, Washington Univ., Dep. of internal Med.) OPPENHEIMER

Minnie Gosden und **J. Tylor Fox**, *Die Lävuloseoleranzprobe für Leberfunktionsprüfung bei Patienten mit Epilepsie.* Bei Zufuhr von ca. 50 g Lävulose per os tritt beim n. Menschen nur eine geringe Erhöhung des Blutzuckers ein. Bei Epileptikern in der Zeit der Anfälle ist die Erhöhung des Blutzuckers sehr deutlich (ca. 50—60 mg-%), in der Zeit, die von Anfällen frei oder fast frei ist, nähert sich die Kurve des Blutzuckers nach Lävulose der des n. Geh. unabhängig davon, ob eine schwere oder leichte Form der Epilepsie vorhergegangen ist. Es scheint also in der Anfallszeit eine erhebliche Leberschädigung vorzuliegen. (Lancet **216**. 1351—54. 29/6. Surrey, Lingfield Epileptic Colony.) MEIER.

Elizabeth Maltaner, *Ist der sensibilisierende Effekt von Cholesterin auf das bei der Komplementbindungsreaktion der Syphilis benutzte Antigen dem begleitenden Sterin, Ergosterin, zuzuschreiben?* Die Frage wird verneint. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **26**. 677—78. Mai. Albany, New York State Dep. of Health.) OPPENHEIMER.

George L. Pattee und **Erwin E. Nelson**, *Die biologische Prüfung von Secalepräparaten.* Die Prüfung nach der Methode des amerikanischen Arzneibuchs u. die Adrenalinrk. nach BROOM u. CLARK geben prakt. ident. Resultate. Sie bestimmen beide den Alkaloidgeh. Das amerikan. Standardpräparat entspricht danach etwa einer 0,05%ig. Lsg. der spezif. Alkaloide, etwa gleich dem anderthalbfachen Wert des Standards der Brit. Pharmazeut. Ges. Der amerikan. Standard erscheint den Vff. praktischer. Ergotoxin ist nach der BROOM-CLARK-Methode etwas, aber deutlich stärker wirksam als Ergotamin. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics **36**. 85—105. Mai. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Med. School.) P. WOLFF.

J. Nolle, *Über die Wertbestimmung der Belladonna.* Die Methode beruht darauf, daß die minimale Dosis Atropinsulfat aufgesucht wird, die nach 10 Min. langer Einw. die Erregbarkeit des Muskelnervenapp. (am Froschgastrocnemius) gegenüber einer bestimmten Konz. von Acetylcholin (1:100 000) unterdrückt („physiol. Einheit“). Für Atropinsulfat ist diese Dosis konstant, entsprechend 7,5 mg. Die Belladonnaextrakte von MERCK u. GEHE sind nach dieser Methode physiol. gleichwertig, das von RIEDEL ca. 20% schwächer, jedoch ist dieses Extrakt nach chem. Unters. um ca. 10% alkaloidreicher als die beiden ersten. Auch hiernach also geht die pharmakol. Wrkg. von Belladonnapräparaten dem Alkaloidgeh. nicht parallel. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **143**. 184—91. Juli. Moskau, Staatl. Chem.-pharm. Forschungsinst.) P. W.

Henning Enlund, Bingsamton, V. St. A., übert. von: **Bror David Enlund**, Degerfors, Schweden, *Bestimmung von Fremdstoffen im Eisen und Stahl.* Der spezif. elektr. Widerstand geglühter u. gehärteter Proben des zu untersuchenden Metalls wird mit Proben von Metall bekannter Zus. verglichen. (A. P. **1** 718 687 vom 16/8. 1927, ausg. 25/6. 1929.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

John Zeleny, *Vorgänge beim Aufprall eines Strahls hochkomprimierter Luft*. Vf. beobachtet, daß ein Luftstrom, der aus einer Röhre senkrecht in ein darunter stehendes mit W. gefülltes Gefäß strömt, zunächst das W. nicht stark beeinflusst, aber oberhalb einer bestimmten Geschwindigkeit plötzlich alles W. herausbläst; durch einen in das Gefäß eingesetzten Ring wird das Ausblasen des W. vermieden. Das Verspritzen einer Fl. durch den Luftstrom ist vielleicht für die Ausbeute bei *Luftverflüssigungsanlagen* von Bedeutung. (Journ. opt. Soc. America 18. 405—06. Mai.) EISENSCHITZ.

R. D. Jessup, *80% Zeitersparnis beim Mischen und Trocknen viscoser Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt eine aus zwei Gefäßen u. zwei Vorratsgefäßen bestehende Anlage, in der für Isolationszwecke bestimmtes Harz-Harzöl-Gemisch durch Umpumpen u. Vakuum (125, später 500 mm bei 115°) in $\frac{1}{5}$ der bisher benötigten Zeit geschmolzen u. entwässert werden kann. (Chem. metallurg. Engin. 36. 413—14. Juli. Chicago, Western Electric Co.) R. K. MÜLLER.

A. A. Backhaus, *Glasplatten verlängern die Lebensdauer von Destillationskolonnen*. Es werden Glaseinsätze für Dest. Kolonnen beschrieben, die aus viereckigen Glashauben mit gezahnter Kante bestehen, deren jede zwei Dampfrohre überdeckt. Es können mehrere solche Einsätze übereinander angeordnet sein. Die Einsätze haben sich seit 2 Jahren bei der Dest. von wasserfreien, A. u. HCl enthaltenden Lsgg. bewährt. (Chem. metallurg. Engin. 36. 429. Juli. Baltimore.) R. K. MÜLLER.

Rudolf Stohn, *Wärmeisolierungen*. Vf. bespricht die Herst. u. Verwendung der gebräuchlichen *Wärmeschutzmassen* u. ihre techn. Bedeutung. (Wärme-Kälte-Technik 31. Nr. 14. 4—8. 31/7. Dresden.) SIEBERT.

Sugar Beet and Crop Driers Ltd., London, übert. von: **Brynar James Owen**, Oxford, *Entwässern von Pflanzenstoffen*. (A. P. 1713 619 vom 5/11. 1927, ausg. 21/5. 1929. E. Prior. 5/11. 1926. — C. 1928. II. 2586 [Aust. P. 11435/28].) SCHÜTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Emulgier-, Verteilungs- und Imprägniermittel*. (Nachtrag zu Schwz. P. 121 099; C. 1927. II. 2332.) Die Sulfonsäuren organ. Verb., die die Sulfogruppe am Kohlenstoff gebunden enthalten, oder deren Salze, z. B. alkylierte Naphthalinsulfonsäuren oder sulfoniertes Maschinenöl oder deren Na-Salze, eignen sich in ausgezeichneter Weise dazu, aus Ölen, Fetten, Wachsen, KW-stoffen, Alkoholen, Ketonen, Estern in fl. oder fester Form, in W. unl. oder schwer l. oder damit nicht mischbaren Stoffen Emulsionen oder Dispersionen herzustellen, die sowohl als solche oder auch nach dem Verdünnen mit W. außerordentlich beständig sind, vielfach selbst in Ggw. von Säuren. Ferner sind sie mit Vorteil bei der Überführung in feine Verteilung oder sonstigen Behandlung von pflanzlichen, tier. oder anderen Stoffen zu verwenden, z. B. bei der Herst. oder Aufarbeitung von anorgan. oder organ. Pigmentfarbstoffen, Ruß, Schwefel, Blancfix, bei der Behandlung von Textilfasern, Stroh, Jute, Leder, Papier etc. Zum Beispiel ist die Anwendung von Gemischen, die neben alkyl. Naphthalinsulfonsäuren u. dgl. oder deren Salzen noch Leim, Gelatine, Casein, Agar, Gummi arabicum o. dgl. enthalten, beim Vermahlen von organ. Pigmentfarbstoffen mit Schwerspat o. dgl. von Vorteil. — Z. B. werden 40 Teile einer 70%_{ig}. Paste aus *isopropyl-naphthalinsulfonsaurem Na* (D. R. P. 336 558) mit 200 Teilen W. gleichmäßig verrührt u. mit einer w. Lsg. von 80 Teilen Knochenleim in ca. 180 Teilen W. versetzt. Man kann das Lösungsgemisch ohne weiteres verwenden, oder es, z. B. auf dem W.-Bade, unter Rühren eindicken, im Vakuum zur Trockne abdampfen u. fein pulvern. Aus dem so erhaltenen, in W. ll. Pulver wird durch Lösen in W., z. B. 1:4, das gebrauchsfertige Emulgiermittel dargestellt. Wenn man in das so hergestellte Mittel z. B. unter Rühren allmählich 1600 Teile Olivenöl einträgt, erhält man nach einiger Zeit eine salbenartige M., die durch Einrühren in W. zu einer dünnfl. weißen Milch sich zerteilen läßt. — 20 Teile des Na-Salzes von *sulfoniertem Kolophonium* werden in 40 Teilen W. gel., mit einer Lsg. von 40 Teilen Leim in 120 Teilen W. vereinigt, auf dem W.-Bade bei möglichst niedriger Temp. konz., im Vakuum zur Trockne eingedampft u. gepulvert. 1 Teil dieses Emulgierungsmittels, gel. in 3 Teilen W., vermag z. B. 15 Teile Olivenöl zu emulgieren. — 100 Teile des aus der Diazoverb. von 5-Nitro-4-toluidin u. Acetessiganilid erhältlichen gelben Pigmentfarbstoffes werden trocken mit einem Gemisch von 15 Teilen Leimpulver u. 3 Teilen

des Na-Salzes der *Benzylanilinsulfonsäure* innigst vermahlen. Die M. bildet mit W. eine hochdisperse Suspension, die sich z. B. vorteilhaft zum Färben von Papier in der M., zur Herst. von Tapetenteigfarben etc., eignet. (Oe. P. 113 328 vom 31/5. 1926, ausg. 25/5. 1929. D. Prior. 18/9. 1925.) M. F. MÜLLER.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons Otto Jaeger**, Crafton (Pennsylvania), *Kontaktapparat zur Durchführung von chemischen Reaktionen in der Dampfphase*. In dem App. sind konzentr. Ringwände vorgesehen, die ihn in Ringräume für die Kontaktmasse unterteilen. Zwischen den ringförmigen Kontaktmasseschichten sind rohr- oder ringförmige Gasführungen vorgesehen, die bis nahe an den Boden der zwischen den Kontaktmasseringschichten verbleibenden Ringräume reichen, so daß die Gase erst nach zweimaligem Richtungswechsel u. in zuerst indirektem, dann direktem Wärmeaustausch mit der Kontaktmasse strömen, ehe sie in diese eintreten. Dabei ist die Verwendung einer oder mehrerer ungekühlter Kontaktmasseschichten vorgesehen, ebenso können auch die Stärken der Kontaktmasseschichten verschieden sein, z. B. nach der Mitte hin zunehmen. Durch geeignete Vorr., z. B. durch eine Lochplatte mit mehreren konzentr. Lochreihen von verschiedener Größe wird die in der Mitte in die Kontaktmasse eintretende Gasmenge kleiner gehalten, als die näher dem Umfange des App. eintretende Gasmenge, um einen Ausgleich für die Strahlungskühlung durch die Apparatewand hindurch zu schaffen. Event. ist ein direkt in die Kontaktmasse führender Gaseinlaß vorgesehen. Der App. eignet sich insbesondere für Oxydationsrkk., z. B. für die Oxydation von SO_2 zu SO_3 , von anthracenhaltigem Ausgangsmaterial zu Anthrachinon, von Toluol u. seinen Derivv. zu den entsprechenden Benzaldehyden u. Benzoesäuren, von Bzl. zu Maleinsäure, Fluoren zu Fluorenol, Eugenol zu Vanillin, $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ u. CH_4 zu $\text{H} \cdot \text{CHO}$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ zu $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ u. a. Bei der Reinigung von Rohanthracen findet z. B. eine selektive Verbrennung des Carbazols statt; auch aus Steinkohlenteer gewonnenes NH_3 wird durch selektive Oxydation von seinen organ. Verunreinigungen befreit. Auch für weniger exotherme Rkk. ist der App. geeignet, z. B. zur Oxydation von NH_3 zu Stickoxyden, ebenso für Redd. mit oder ohne Druck, z. B. Red. von Nitroverb. zu den entsprechenden Aminen, u. für Hydrierungen, z. B. von Bzl. zu Cyclohexan, Phenol zu Cyclohexanol. Der App. eignet sich ferner für synthet. Rkk., wie Red. von CO u. CO_2 zu $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, hohen Alkoholen u. Ketonen oder Brennstoffgemischen. Es sind außerdem noch eine ganze Reihe von Verwendungsmöglichkeiten beschrieben. (E. P. 301 799 vom 20/11. 1928, Auszug veröff. 30/1. 1929. A. Prior. 5/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

A. Hermansen, Industrial furnace technique. Tr. from the Swedish. London: Benn 1929. (294 S.) 25 s. net.

[russ.] **W. Kurbatow**, Physikalisch-chemische Theorien und ihre Anwendung in der Technik. II. Leningrad: Wissenschaftl. chem.-techn. Verlag 1929. (439 S.) Rbl. 7.50.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Akkermann, *Die Zerknallgefahren bei der Bearbeitung aller Säurebehälter und deren Verhütung*. Vf. behandelt die einzelnen Unfallursachen u. schlägt die Herausgabe eines „Merkblattes über Entstehung u. Verhütung“ vor. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 16. 225—31. Aug. Frankfurt a. M.) SPLITTGERBER.

Hans Haegele, *Über einen eigenartigen Fall von Kohlenoxydvergiftung beim Schweißen in geschlossenen Röhren*. Bericht über einen Todesfall bei einem 21-jähr. Monteur nach dem Schweißen mit *Acetylen-O-Gemisch* innerhalb eines großen u. weiten Wasserleitungsrohres. Es trat eine Vergiftung durch CO ein, der der Patient nach 3 Tagen erlag. (Med. Klinik 25. 1019—20. 28/6. Stuttgart-Cannstatt, Städt. Krankenh.) FRANK.

Henry Field Smyth, *Hautreizmittel*. Zusammenstellung der chem. Reizstoffe der Industrie, Literaturzusammenfassung, statist. Belege. Es wird besonders auf die Zunahme gewerblicher Hauterkrankungen durch organ. Lösungsm., Terpentin u. ähnliche Prodd., u. durch Teerprodd. hingewiesen. (Amer. Journ. publ. Health 19. 366—76. April. 1929. Amer. Public Health Assoc.) MEIER.

St. Reiner, Zu: „*Der chemische Feuerschutz*“. (Vgl. EICHENGRÜN, C. 1929. II. 1444.) Bei Verss., Papphülsen für die Herst. der im Bergbau benutzten Elektrozünder unverbrennbar zu machen, fand Vf. in den chlorierten KW-stoffen, darunter *Tetrachlornaphthalin* u. *Hexachlornaphthalin*, geeignete Stoffe, um zunächst das Papier

vor Feuchtigkeit u. Feuer zu schützen u. den S zu ersetzen. Anorgan. Salze, wie $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ oder NH_4MgPO_4 , sind wegen ihrer Hygroskopizität ohne sonstigen wasserfesten Feuerschutz nicht verwendbar. Die chlorierten KW-stoffe können entweder im geschmolzenen Zustand oder in CCl_4 - oder Calc.-Lsg. als Imprägnierungsmittel benutzt werden. Auch als Ausgußmasse stößt S haben sie sich in den Zünderfabriken eingeführt. Cellonprodd. waren ungeeignet. (Ztschr. angew. Chem. 42. 448—49. 4/5.)

KRÜGER.

—, *Moderne Feuerlöschverfahren*. Allgemeiner Überblick über die verschiedenen Methoden der Brandbekämpfung. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 480—82. 4/8.)

SIEBERT.

III. Elektrotechnik.

—, *Der Beitrag der chemischen Technik zur Glühlampe*. Histor. Übersicht anlässlich des 40-jährigen Jubiläums. (Chem. metallurg. Engin. 36. 408—09. Juli.) R. K. MÜ.

Cablon Ltd. und Dussek Bros. & Co. Ltd., England, *Kabelimprägnierungsmasse*, bestehend aus einer Lsg. von *Cumaronharz* in paraffin- u. bitumenfreien schweren *Mineralölen*. — Ein solches Imprägnierungsmittel isoliert in der Wärme besser als die mit natürlichem Harz hergestellten. (F. P. 658 307 vom 14/6. 1928, ausg. 15/6. 1929. D. Prior. 11/1. 1928.)

THIEL.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **John Humphreys Ramage**, Bloomfield, V. St. A., *Glühfäden*. Es werden in bekannter Weise Glühfäden erzeugt, welche aus einer Legierung von W u. Ta bestehen, u. diese in einer feuchten Atmosphäre von H_2 erhitzt, wobei sich das Ta oxydiert, während das W unverändert bleibt. Die Glühfäden zeigen auch in Lampen keine Formveränderungen, welche ständig Erschütterungen ausgesetzt sind. (A. P. 1 720 000 vom 28/7. 1926, ausg. 9/7. 1929.) KÜHL.

Magnavox Co., Oakland, übert. von: **Herbert E. Metcalf**, San Leandro, V. St. A., *Evakuieren von Elektronen- u. dgl. -röhren*. Die hoch erhitzten Röhren werden zunächst unter mäßiges Vakuum gesetzt u. zugleich die Elektroden erhitzt, wobei vorhandene „getter“ sich verflüchtigen u. an den Wänden der Behälter niederschlagen. Dann wird bis zum höchst erreichbaren Vakuum mit der Pumpe entlüftet u. abgeschmolzen. Während des Abkühlens werden zurückgebliebene Gasreste absorbiert u. das Vakuum erreicht eine Höhe, welche mit der Pumpe allein nicht erzielt wird. (A. P. 1 719 773 vom 13/10. 1924, ausg. 2/7. 1929.)

KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

N. Malischewski, *Zwei Gesetze der Trinkwasserreinigung*. Aus langjährigen Beobachtungen leitet Vf. 2 Gesetze ab: 1. Je verunreinigter das Rohwasser, desto ungünstiger sind seine Reinigungsergebnisse in allen Stufen, selbst wenn der Prozentsatz der entfernten Bakterien mit der steigenden Rohwasserverunreinigung zunimmt. 2. Doppelte Verwendung derselben Wasserreinigungsmethode gibt bessere Ergebnisse als entsprechende Erweiterung ihrer einmaligen Anwendung. (Gesundheitsztg. 52. 569—71. 10/8. Charkow [Rußland], Technol. Inst.)

SPLITTGERBER.

—, *Die Reinigung des Fabrikationswassers in der Farbenindustrie*. Ganz allg. verständlich gehaltene Angaben über Wasserreinigung. (Farben-Ztg. 34. 2300 bis 2302. 29/6.)

SPLITTGERBER.

Hans Wette, *Über den Nachweis und die Bestimmung des Harnstoffs im Wasser, sowie den Abbau desselben durch Bakterien und Chlor*. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Chlorbehandlung von Schwimmbadewasser. Mittels Harnstoffbest. konnte Vf. das Schicksal einer Verunreinigung des W. durch Urin quantitativ messend verfolgen. Es konnte nachgewiesen werden, daß Harnstoff durch Cl abgebaut wird u. daß die Oxydation des Harnstoffs durch freies Cl in gleicher Rk. erfolgt wie die Oxydation durch ClONa oder BrONa u. daß auch durch starkes Bakterienwachstum der Harnstoff in kurzer Zeit völlig abgebaut wird. Der Harnstoffgeh. spielt ferner bei der Sterilisierung des W. keine Rolle, da in 10 Min. nennenswerte Mengen Cl nicht verbraucht werden. (Arch. Hygiene 101. 222—33. Jena, Univ.)

FRANK.

Jean Schneebeli, Höngg b. Zürich, *Apparat zum Enthärten von Wasser*. An den Boden eines W.-Aufnahmebehälters ist ein Sammelraum für den Schlamm mit ver-

schließbarer Öffnung angeschlossen, u. an den W.-Aufnahmebehälter ist ein leicht abnehmbares Meßgefäß für die Enthärtungsprodd. u. ein Hahn zum Abziehen des enthärteten W. vorgesehen. An Hand mehrerer Zeichnungen ist die App. näher beschrieben. (Schwz. P. 132 327 vom 1/3. 1928, ausg. 17/6. 1929.) M. F. MÜLLER.

Edward T. Turner, Dayton (Ohio), *Verfahren und Apparat zur Regenerieren von Wasserenthärtungsmitteln* mittels filtrierten Seewassers. An Hand zahlreicher Zeichnungen ist die App. beschrieben. (A. P. 1 722 603 vom 5/7. 1927, ausg. 30/7. 1929.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

Thomas R. Harney, *Vergleich moderner Kammerschwefelsäureanlagen*. Auf der Basis des Faktors „Quadratfuß Strahlungs- bzw. Kühlfläche/Pfd. S/Tag“ berechnet Vf. näherungsweise die Rentabilität von verschiedenen H_2SO_4 -Verf. u. kommt zu folgender Bewertung: 1. (beste) PRATT-Kammern u. MILLS-PACKARD-Kammern, 2. moderne Kammeranlagen mit Zwischentürmen, 3. GAILLARD-Turmkammern, 4. Turmsysteme, 5. SCHMIEDEL-Kasten u. Strömungs- (flue-) System. Er empfiehlt folgende Anlage: 1. ein geräumiger Glover, zweckmäßig aus säurefestem Mauerwerk, 2. Kammern, die 60—75% der Gesamtproduktion übernehmen können (0,65 bzw. 0,70 Quadratfuß Fläche pro Pfd. S) oder eine PRATT-Kammer mit Konverterturm für 60—75% der Produktion (Fläche 0,60 bzw. 0,65 Quadratfuß), 3. SCHMIEDEL-Kasten oder Strömungsanlagen u. Türme zur Aufnahme der Restproduktion, 4. mindestens zwei geräumige GAY-LUSSAC-Türme. (Chem. metallurg. Engin. 36. 402—06. Juli. Monsanto [Ill.]) R. K. MÜLLER.

R. M. Santmyers, *Strontium, Versorgungsquellen und Anwendungen*. Die amerikan. Vorkk. wurden nur während des Krieges etwas ausgebeutet, da sich ein Abbau nicht lohnte, was näher ausgeführt wird. Es wird dann das Bekannte über die Arten der Vorkk. u. die Verwendung der Sr-Verbb. mitgeteilt. (Canadian Mining Journ. 50. 721—22. 2/8. U. S. Bureau of Mines.) WILKE.

W. M. Weigel, *Die Barytindustrie in Missouri*. Baryt kommt in Missouri in 2 Bezirken vor. Der wichtigste ist der südöstliche oder Washington Country-Bezirk, der größte aber der Zentralbezirk, dessen Ablagerungen hingegen seltener sind. Es werden dann behandelt: die letzten Barytprodd., die Geologie der beiden Bezirke, die ökonom. Bedingung der Industrie in Missouri, die ökonom. Geologie des Baryts in den beiden Bezirken, der Ursprung u. die Reserven an Erz, weiter die Abbauverf., das Zerkleinern u. Reinigen, der Handelsweg, der Transport usw. Es gibt keine festgesetzten Normen für die Qualität, obwohl eine allgemein angenommene Sorte für den Lithoponehandel u. eine für andere Zwecke vorhanden ist. Der übliche Standard für Lithopone hat ein Mindestgeh. von 93% $BaSO_4$ mit nicht über 2,5% gebundenem Al_2O_3 u. Fe_2O_3 , u. kennt eine Strafe von 10 cts je t für jede 0,1% Fe_2O_3 über 1%. Baryt hat weit auseinandergehende Anwendungen, die in 2 große Gruppen eingeteilt werden können, solche, in denen er als natürlicher Baryt nach geeigneter mechan. Behandlung, u. solche, in denen er als Ba-Quelle für verschiedene chem. Vesbb. verwendet wird. Wird er im natürlichen Zustand benutzt, so wird er fei gemahlen u. oft mit H_2SO_4 gebleicht. In dieser Form wird er als Füllmittel in einigen Gummiartikeln, in Papier, Farben, Öltüchern, Knöpfen, in Suspension in Ölen, als Flußmittel beim Messingschmelzen usw. verwendet. Das in einem suspendierenden Medium verteilte Baryt kommt unter dem Namen „Baroid“ in den Handel. Eine neue Anwendung ist die als Bestandteil von Glasmischungen. Baryt ist auch die Ba-Quelle bei der Herst. von Lithopone, Blanc fixe, Titanfarben u. verschiedenen Ba-Salzen. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 201. 24 Seiten. St. Louis [Mo.], Missouri Pacific Railroad.) WILKE.

A. M. Mc Afee, *Billiges Aluminiumchlorid nach fünfzehn Jahren chemisch-technischer Entwicklung*. Vf. beschreibt die Entw. u. den gegenwärtigen Stand des Verf. der Gulf Refining Co., wonach $AlCl_3$ aus möglichst Fe- u. SiO_2 -freiem Bauxit u. Kohle (3:1, mit Bindemittel brikkettiert) nach Entfernung von KW-stoffen u. Feuchtigkeit durch Cl_2 -Behandlung bei ca. 870° gewonnen wird. Die Kondensationsanlage bot die größten Schwierigkeiten, deren Überwindung geschildert wird. (Chem. metallurg. Engin. 36. 422—24. Juli. Port Arthur [Texas].) R. K. MÜLLER.

Luigi Casale, Rom, *Stickstoff-Wasserstoffgemische*. (A. P. 1 716 813 vom 15/6. 1927, ausg. 11/6. 1929. It. Prior. 24/6. 1926. — C. 1928. II. 1372 [E. P. 292 342].) KÜHL.

Paul Dutoit, Lausanne, *Phosphorpentasulfid*. Ferrophosphor wird mit einem Sulfid, das bei 700—800° nicht schmilzt, bei dieser Temp. in Pulverform erhitzt u. das entweichende, gasförmige Phosphorpentasulfid kondensiert. (Schwz. P. 131 096 vom 1/12. 1927, ausg. 1/4. 1929.) KAUSCH.

Demetrio Futacchi, Frankreich, *Wasserstoff*. Man läßt über Eisen in Ggw. von Wasserdampf bei 650—750° ein Gemisch strömen, das hauptsächlich aus CO u. (überschüssigem) H₂ besteht. (F. P. 650 961 vom 17/3. 1928, ausg. 13/1. 1929.) KAUSCH.

Robert D. Pike, Piedmont, **Leo v. Steck**, Oakland, und **Ross Cummings**, Berkeley, Californien, V. St. A., *Kaliumcarbonat*. Kalium- u. natriumcarbonathaltige Solen werden zwecks Entfernung des Na₂CO₃ mit Kalizeolith als Basenaustauschmittel behandelt. Der erschöpfte Zeolith wird mittels Lsgg. von K-Salzen, insbesondere KCl, regeneriert. Die hierbei anfallende NaCl- u. KCl-haltige Lauge wird eingedampft u. zur Wiedergewinnung des KCl abgekühlt. (A. P. 1 716 663 vom 6/3. 1928, ausg. 11/6. 1929.) JOHAW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Herman Schatz**, Schwanheim a. M., *Kobaltacetat*. (Can. P. 271 225 vom 1/11. 1926, ausg. 31/5. 1927. — C. 1927. II. 1882 [E. P. 262 075].) M. F. MÜLLER.

Alkali etc., Works. 65. annual report 1928. London: H. M. S. O. 1929. 1 s. net.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

A. Laubenheimer, *Vorschläge für die Einteilung und Unterscheidung der keramisch wichtigen Quarz-Kaolinit-Feldspatgesteine unter praktischen Gesichtspunkten*. Die wichtigen Stoffe sind in ein 3- oder 4-Stoffsystem eingetragen worden, das die Lage der einzelnen Rohstoffe gut übersichtlich angibt. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 10. 361—68. Aug. Halle a. Sa.) SALMANG.

P. Rehaus, *Einige praktische Erfahrungen über den Aufbau von Feuertonmassen, -Engoben und -Glasuren*. Angaben über Zus. von Feuertonmassen, -engoben u. -glasuren u. deren Zusammenwirken. Genaue Angabe der Eigg. u. der Verarbeitung. (Keram. Rdsch. 37. 411—13. 446—48. Tonind.-Ztg. 53. 1037—38. 1056—57. 22/7.) SALM.

Theodore Lenchner, *Überzüge auf keramischen Erzeugnissen*. Ausführungen über die Geschichte u. die Technik der Herst. von metall. Überzügen u. von Ätzungen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 498—501. Juli. New York City, ROESSLER & HASS-LACHER Chemical Co.) SALMANG.

C. D. Clawson, *Eine Studie über die Adhäsion von Grundemail auf Stahlblech*. Ein C-armes Eisen u. Ingoteisen wurden mit Co-reicher Grundemail, Co-armer Grundemail u. Co-freier Grundemail überzogen. Ingoteisen war leichter zu emaillieren. Co war in beträchtlichen Mengen erforderlich für gute Emaillierung. Diese war immer erkennbar an den Schlibbildern unter dem Mikroskop. Bei gutem Haften war die Metalloberfläche aufgeraut u. hatte am Übergang zum Grund feine Schwammstruktur. In dem Maße, wie Co abnahm, wurde dieser Schwamm gröber u. die Aufrauhung geringer. Für den Geh. an Co gibt es offenbar eine Höchstgrenze. (Ceramic Ind. 13. 164—66. Aug. Chicago, Vitreous Enamel Product Co.) SALMANG.

W. F. Wenning, *Ursachen und Untersuchung von Farbänderungen in Gußeisen- und Blechemail*. Von größter Bedeutung ist große Gleichmäßigkeit in den Farbsätzen. Es werden viele Einzelangaben über den Einfluß der Trübungsmittel, des Emailsatzes u. der Brenntemp. auf die Farben gemacht. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 491—93. Juli. New Brighton, Pa., Ceramic Color & Chemical Mfg. Co.) SALMANG.

John F. Shepherd, *Eine Deformationsstudie über Kobaltoxyd-Eisenoxyd-Silicamischungen*. An kleinen Kegeln wurde ermittelt, daß eutekt. Schmelzen bei 46% Co₃O₄—54% Fe₂O₃ bei 1410° u. bei 36% Co₃O₄—42% Fe₂O₃—22% SiO₂ bei 1150° auftraten. Jedes dieser Eutektica ließ sich an Stelle von Co₃O₄ bei der Grundemailierung verwenden. Vf. hält die Theorie der Schwammblgd. durch den Co-Grund auf dem Eisen für wahrscheinlich, weil diese Eutektica wabenartige Struktur hatten. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 494—97. Juli. Ohio, State Univ.) SALMANG.

Sadie Loshinsky, *Mit Linoleumblöckchen bedruckte Töpferwaren*. Linoleum ist ein geeignetes Hilfsmittel zum Bedrucken von Waren in kleinerem Umfang. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 502—04. Juli. Cincinnati, Ohio, Univ.) SALMANG.

Carl Loeser, *Normalzahlen für den Wärmeverbrauch und die Wärmeverteilung in Einkammeröfen der Keramik*. (Sprechsaal 62. 559—62. 1/8. Zwickau, Sa.) SALMANG.

Adolf Mendheim, *Über neuzeitliche Brennöfen mit Gasfeuerung*. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 10. 326—34. Juli. München.) SALMANG.

R. G. Mills, *Neuere Erfahrungen im Entwerfen von periodischen Öfen für weiß brennende Waren*. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 481—90. Juli. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ.) SALMANG.

Hoffmann, *Der Fulmina-Emailleschmelzofen*. Es handelt sich um einen rotierenden Ofen, der die Schmelze selbst aufnimmt. Seine einfache Handhabung u. seine Eig. werden geschildert. (Glashütte 59. 498—99. 15/7. Dresden.) SALMANG.

—, *Die Muffel für Emaillieröfen*. Besprechung der Anforderungen an Muffeln u. der Muffeln aus den verschiedenen feuerfesten u. hochfeuerfesten Stoffen. (Glashütte 59. 536—39. 29/7.) SALMANG.

J. B. Shaw und **G. J. Bair**, *Ein neuer Typ von Hochtemperaturschmelzöfen*. Ein kleiner mit Acetylen, Luft u. O₂ betriebener u. aus Korund aufgebauter Ofen wird beschrieben. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 447—50. Juli. Pennsylvania State College.) SALMANG.

Ernst Linder, *Die Bedeutung der Magdeburger Sandsteine für die Glasindustrie*. (Sprechsaal 62. 526. 18/7.) SALMANG.

Otto Graf, *Dauerversuche mit Glas*. Vf. stellte Biegeverss. mit Glasplatten u. Stäben an. Es stellte sich bei den Platten heraus, daß die Biegefestigkeit bei Dauerbeanspruchung nur halb so groß war wie beim Bruchversuch. Die Einzelheiten der Verss. u. Bilder der Platten werden wiedergegeben. (Glastechn. Ber. 7. 143—46. Juli.) SALMANG.

Ikutaro Sawai und **Yoshihiro Ueda**, *Über die Schrumpfung des Glasfadens beim Erhitzen*. Es wurden systemat. Verss. über die Längenänderung eines Glasfadens beim Erhitzen angestellt. Die Temp. des Beginns der Schrumpfung ist von dem Durchmesser des Fadens, von der an ihm hängenden Last u. von der Erhitzungsgeschwindigkeit sehr abhängig. Vff. arbeiteten hierauf fußend eine Methode zur Messung der Oberflächenspannung aus u. gaben Ergebnisse an. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 287—303. 8/5. Kioto, Univ.) SALMANG.

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, *Eine seltene Verunreinigung bei Hydrat-Pottasche und dadurch hervorgerufene Schmelzfehler bei Bleiglas. Erwiderng*. (Vgl. C. 1929. II. 1060.) Der in diesem Aufsatz von LECHER erwähnte S-Geh. der Pottasche ist nur den Pottaschen eigen, die nach dem LEBLANC-Verf. dargestellt worden sind. (Sprechsaal 62. 525. Glashütte 59. 539—40. 18/7.) SALMANG.

H. E. de Weerdt, *Glasgemenge-Mischmaschinen*. Beschreibung u. Abbildungen der wichtigsten Mischmaschinen. (Glastechn. Ber. 7. 125—35. Juli. Köln.) SALMANG.

G. Keppeler, *Möglichkeiten der Gemengeverdichtung*. Mischung allein kann nie homogenes Gemenge geben, wie Vf. durch farbige Wiedergabe einer Lumièreplatte zeigt, die die farbigen Körnchen nicht gleichmäßig verteilt enthält. Man kann das Gemenge vor Entmischung bei Transport u. Lagerung durch Brikettierung bewahren. Harte Teilchen werden durch Umhüllung durch die weichen Teilchen mit brikettiert. Krystallwasserhaltige Salze füllen die Lufträume zwischen den Sandkörnern besser aus als getrocknete Salze. Die Brikettchen erhärten an der Luft wahrscheinlich durch W.-Aufnahme nach, können aber später durch Verwitterung wieder zerfallen. Durch Vorsintern dieser Briketts läßt sich die Festigkeit steigern u. ein Teil der Gase austreiben. Die Verwendung so vorgesinteter Briketts für die Glasschmelze wird diskutiert. (Glastechn. Ber. 7. 135—43. Juli. Hannover.) SALMANG.

Kurt Illig und **Walter Birett**, *Chromüberzüge in der Blas- und Preßglasindustrie*. Zur Verlängerung der Lebensdauer von Formen ist die Verchromung notwendig, die auf elektrolyt. Wege erfolgen muß. Die Spannungen sind dabei ungewöhnlich niedrig. Das Bad besteht aus CrO₃-Lsg. mit etwas H₂SO₄. Besonders schwierig ist die Ausfüllung der Ecken der Formen mit Metall. Der C- u. Si-Geh. des Eisens muß besonders gering sein, da sonst die Ecken nicht verchromt werden. Größte Reinheit der Formflächen u. Vermeidung von unterschrittenen Kanten ist Vorbedingung. Die Verchromung dauert nur 10—30 Min. Für verschiedene Fälle werden besondere Vorschriften gegeben. (Ceramic Ind. 13. 170—76. Aug.) SALMANG.

E. Berdel, *Die Verwendung des Seiltitzer Kaolins zur Herstellung von Porzellan*. Dieser Kaolin wurde im Vergleich mit Zettlitzer Kaolin geprüft. Er ist bildsamer, enthält dabei 17% Quarz u. 13% Feldspat. Er ist gut formbar, aber weniger gut gießbar wie Zettlitzer Kaolin. Seine Brennfarbe ist nicht rein weiß. Vf. empfiehlt ihn für techn. Porzellane. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 10. 335—38. Juli. Bunzlau.) SALM.

M. Flerow, *Über die Bearbeitung von Porzellanmassen mit Masseschlagmaschinen*. Die Masseschlagmaschinen ersetzen die Durchknetung der Massen von Hand. Vf. bemängelt, daß sie nur period. Betrieb ermöglichen. Um die Mischung bzw. Entmischung beim Schlagen zu ermitteln, hat er Proben entnommen u. bei den Maschinen festgestellt, daß die ursprüngliche Anordnung der Teilchen wenig geändert wurde. Diese Anordnung wurde bei Handbearbeitung etwas u. bei gedrehten Hubeln stark verändert. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 10. 321—26. Juli. Moskau.) SALMANG.

Tsuruji Okazawa und Terukichi Sano, *Studien über Tone*. XIII. Mitteilung. *Über die ausflockende Wirkung hydrophiler Sole auf Tonsuspensionen und ihren praktischen Gebrauch*. Starke fallende Kraft auf Tonsuspensionen hat eine Lsg. von Konnyaku-ko, das aus der Wurzel der Pflanze „Teufelszunge“ gewonnen wird. Eine 0,0025%ig. Lsg. flockt aus bei Ggw. von 0,002 n-NaOH. Geringer ist die flockende Wrkg., von Gelatine, noch geringer die von Casein, Albumin, Gummi Arabicum u. Stärke. Saure Tone sind empfindlicher als alkal. Tone. Gepulverte Holzkohle ist unempfindlich, wird aber durch Zusatz geringer Tonmengen empfindlich. Diese Wrkg. der hydrophilen Sole tritt auch bei Tonsuspensionen in Ölen, Petroleum usw. auf. Die ausgefallenen Teilchen sind größer als die durch Elektrolyte gefällten Teilchen, man kann also Ton auf diese Weise leicht ausscheiden u. filtrieren. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 8. 46—48. 5/5.) SALMANG.

Fritz Hartmann, *Über die Beziehungen der Eigenschaften verschiedener Tone des Westerwaldes und Rheinlandes*. Bei 300 Tonen wurde Glühverlust, Kegelschmelzpunkt, Eisengeh., Titansäuregeh. u. haltlose Erweichung in Abhängigkeit vom Tonerdegeh. graph. dargestellt. Trotz der auftretenden starken Streuungen lassen sich gewisse Gesetzmäßigkeiten ableiten: Glühverlust u. Kegelschmelzpunkt gehen mit dem Tonerdegeh. weithin parallel, während beigemishtes Fe₂O₃ u. TiO₂ keinen bestimmten Einfluß ausüben. Die haltlose Erweichung war im allgemeinen bei hoch tonerdehaltigen Tonen auch hoch. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 10. 353—61. Aug. Dortmund.) SALMANG.

H. E. Nold, *Zweckmäßiger Tonabbau*. Diskussion über die Notwendigkeiten keram. Kenntnisse der Grubeningenieur, Wirtschaftlichkeit, Auswählen u. Mischen der Tone. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 194. 3—9. März. American Inst. for Mining and metallurgical Engineers.) SALMANG.

Hermann Salmang und Florenz Goeth, *Untersuchungen über Eigenschaften von gebrannten Ton-Tonerdemischungen bei verschiedenen Brennbedingungen*. Es wurden verschiedenartige Mischungen von Ton u. Tonerde bereitet u. bei 1410 u. 1650°, sowie bei 1500° unter Belastung gebrannt. Bei gewöhnlichem Brennen steigt die Porigkeit mit wachsendem Tonerdegeh. Beim Brennen unter Belastung wird die Porigkeit vermindert. Am wenigsten vermindert sie sich bei den Mischungen, die in der Nähe der Mullitzus. (3 Al₂O₃ : 2 SiO₂) liegen. Bei sämtlichen Versuchsreihen war die Mischung am standfestesten, die die Zus. des Mullits hatte. Der Erweichungsbeginn konnte bis 1630° hinaufgeschoben werden. Das Druckbrennverf. kann als eine Zwangskristallisation aufgefaßt werden, denn die Annäherung der Teilchen bewirkt starkes Kristallwachstum, was durch Dünnschliffe belegt werden konnte. Die Beständigkeit gegen Temp.-Wechsel nimmt bei den bei sehr hohen Tempp. gebrannten, dem Mullit ähnlichen Mischungen stark zu. Die Verschlackung der Proben war nicht von ihrer chem. Zus., sondern nur von ihrer Porigkeit abhängig. Während bei Ton-Tonerdemischungen der höchste Erweichungsbeginn bei dem Mullitverhältnis der Oxyde liegt, liegt er bei Kaolin-Tonerdemischungen beim Sillimanitverhältnis. (Sprechsaal 62. 503—06. 521 bis 523. 539—43. Aachen, Techn. Hochschule.) SALMANG.

Felix Singer, *Schleifen des Steinzeuges*. (Glastechn. Ber. 7. 146. Juli. Charlottenburg.) SALMANG.

Henry L. Galson, *Trocknung in der keramischen Industrie*. Ausführungen über die Theorie der Trocknung, über die Schwindung, die Rolle der Luft beim Trocknen als Träger von Wärme u. W.-Dampf, die verschiedenen Arten von Trocknern u. die neue Methode der Trocknung in feuchter warmer Luft. Es werden graph. Darst. der Trocknung von Dachziegeln u. Feuertonen gegeben. (Ceramic Ind. 13. 147 bis 149. Aug. Philadelphia, Drying Machinery Co.) SALMANG.

P. Budnikow und B. A. Hisch, *Die Filterpressen und die Homogenität der keramischen Masse*. Die äußeren Teile der Filterkuchen sind dichter als die inneren. (Sprechsaal 62. 579—80. 8/8. Charkow.) SALMANG.

D. W. Hubbard und W. J. Rees, *Die Dissoziation von Kohlenoxyd in Berührung mit feuerfestem Material*. CO wurde über Brocken feuerfesten Materials, das in einem

Quarzglasrohr lag, streichen gelassen u. die Zers. an der Druckabnahme studiert. Es wurden alle möglichen Sorten von Ton u. feuerfestem Material in 17 Verss. erprobt. Zers. wurde beobachtet bei Kaolin, Kieselsäure, Tonerde, feuerfestem Stein, an eisenfreier Schamotte, Dolomit u. besonders stark an Fe_2O_3 . Tonerde wirkt bei 200—300°, SiO_2 bei 500°. Lange Zeit erhitzte Steine wirken schwächer als frische Steine. Hohe Brenntemp. u. Abwesenheit von Fe sind ein Mittel, um Zerstörung der Steine durch CO zu verhindern. Die Vf. glauben, MELLORS Theorie über den Zerfall des Tons bei 450° stützen zu können. (Trans. ceramic. Soc. 28. 277—309. Juni.) SALMANG.

W. W. Winship, *Geschmolzene Kieselsäure in der Konstruktion chemischer Fabriken*. „Vitrosil“-Kaskadenkonzentratoren sind für die Gewinnung von 66-grädiger H_2SO_4 von großer Reinheit vorherrschend u. auch bei der Konz. von H_3PO_4 , FeCl_3 u. anderen korrodierenden Lsgg. wertvoll. Bei der Herst. von HCl aus H_2 u. Cl_2 u. beim Abkühlen u. der Gasabsorption von der Verbrennung oder bei den Salz- H_2SO_4 - oder Nebenproduktverf. ist dies Material allein brauchbar. Schemat. Skizzen der Anlagen für die H_2SO_4 -, HCl- u. HNO_3 -Herst. sind in der Arbeit enthalten. Die Indifferenz der geschmolzenen SiO_2 gegenüber den Halogenen mit Ausnahme von F ermöglicht Anwendungen wie Chlorierung u. Chlorabtreibung von Metallverbb. Weitere Anwendungen sind bei der Herst. von HgCl_2 aus den Elementen, bei der Gewinnung von wasserfreiem AlCl_3 , bei der Einkochung von Pt-, Au- u. Ag-Lsgg. u. beim Rösten von deren Salzen usw. zu finden. Der Abfall bei der Herst. der Vitrosilapp. kann als Träger für Katalysatoren, in der Herst. verschiedener feuerfester Materialien u. Zemente mit niedriger Ausdehnung, in der Gießtechnik usw. verwendet werden. Es folgen dann die weiteren Verwendungsmöglichkeiten dieses Materials in der Elektrotechnik u. beim ultravioletten Licht. (Canadian Chem. Metallurgy 13. 185—87. Juli. Brooklyn [N. Y.], Thermal Syndicate, Ltd.) WILKE.

A. Guttman und **F. Gille**, *Chemische, mikroskopische und röntgenographische Alituntersuchungen und ihre Ergebnisse*. Die Alitfraktion von 2 Zementen wurde durch Zentrifugieren mit schweren Fl. ausgeschieden u. analysiert. Verrechnet man den geringen Tonerdegeh., der bei der Analyse gefunden wird, auf beigemischtes Celit, so erhält man für den Alit ungefähr die Zus. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, die auch früher von den Vf. schon für den Alit vertreten wurde. Mkr. u. röntgenograph. Unterss. bestätigten dieses Ergebnis. (Zement 18. 912—18. 25/7. Düsseldorf, Forschungsinst. d. Vereins deutsch. Eisenportlandzementwerke.) SALMANG.

G. Kathrein, *Das Vierstoffsystem Zement-Sand-Grobkörnig-Wasser*. Die graph. Darst. eines solchen 4-Stoffsystems ermöglicht gut theoret. Betrachtungen über dasselbe, seine 4 Dreistoffsysteme u. 6 Zweistoffsysteme. In den einzelnen Systemen lassen sich die W.-Faktoren, Festigkeiten usw. leicht eintragen. (Tonind.-Ztg. 53. 1122—25. 5/8. Wien, Techn. Hochschule.) SALMANG.

P. Budnikow, *Anhydritzement und dessen Beschaffenheiten*. Anhydritzement wird zweckmäßig aus totgebranntem Gips u. nicht aus natürlichem Anhydrit hergestellt. Als bester Katalysator für die Erhaltung des Anhydritzementes hat sich eine Mischung von Na_2SO_4 u. CuSO_4 erwiesen. Er kann ohne Katalysatorenzusatz regeneriert werden. CaO drückt die mechan. Festigkeit des Zementes herab. Die Schwankungen in seiner mechan. Festigkeit im Laufe der Zeit sind durch die Bldg. eines unbeständigen Hydrats erklärbar. (Zement 18. 940—42. 1/8. Charkow, Rußl., Technol. Inst.) SALMANG.

Fritz Jassoy, *Die Klebkraft von Gußeisen, Flußeisen und Schweißeisen an verschiedenen Zementarten*. Die zur Zementprüfung verwandten Achter wurden mit Metalleinlagen hergestellt u. untersucht. Diese Achter hatten die Bleche als Mittelstück, so daß beim Zerreißen nur die Adhäsion des Blechs an den Zement überwunden zu werden brauchte. Bei nasser Lagerung der Probe während der Erhärtung wurde zuweilen ein Schutzanstrich auf die freiliegenden Teile des Blättchens angebracht. Eine chem. Veränderung der Flächen der Bleche nach dem Zerreißen war nicht festzustellen. Auch die mkr. Unters. ließ keine Einw. des Eisens auf den Zement erkennen. Die Anfangsfestigkeiten bei diesen blechhaltigen Achtern waren bei Tonerdezement, die Endfestigkeiten bei Hochofenzement am besten. Die Eisensorten hafteten alle gleich gut, Gußeisen vielleicht ein wenig besser. Glatt geschliffene Flächen hafteten besser als raue. Vf. kommt deshalb zu dem Schluß: Die Haftung von Zement an Blech ist kein chem. Vorgang, sondern ein Klebeakt. (Zement 18. 873—76. 893—97. 922—26.) SALMANG.

H. Nitsche, *Tonerde-Schmelzzement in Magnesiumsulfatlösung*. Nach 5-jähriger

Lagerung blieb Tonerdezement in seiner Festigkeit vollständig unverändert. (Zement 18. 973. 8/8.) SALMANG.

Johan Norvig, *Mechanische Kontrolle der Herstellungsprozesse moderner Zementgewinnung*. Beschreibung u. Abbildung der Regleranlagen zur gleichmäßigen Stoffverteilung u. der Begegnung der Rohstoffe, der Zuschläge u. Erzeugnisse der Zementfabrikation. (Chem. metallurg. Engin. 36. 214—16. April. New York, Internat. Cement Corp.) SALMANG.

Beratungsstelle der Deutschen Gipsindustrie, *Die Feuersicherheit der Gipsprodukte*. Gips ist hervorragend feuersicher, weil das bei Bränden unter Bldg. von Halbhydrat entweichende W. sich im Innern der Gipsplatten niederschlägt u. weitere Beschädigung hindert. Diese kommt nur an der Oberfläche vor. Schaden kann nur der W.-Strahl der Löscher anrichten. (Tonind.-Ztg. 53. 1105. 1/8. Arnstadt.) SALM.

F. R. Mc Millan, *Dauerhafter Beton*. Die Herstellung einer wasserdichten Paste. Vf. gibt 2 einfache graph. Darstst., die die Zus. einer Zementpaste u. eines mit ihr bereiteten Betons klar erkennen lassen. (Concrete 35. No. 2. 42—43. Aug.) SALM.

G. Prudon, *Schnelle und einfache Berechnung von Eisenbetonblöcken auf Biegung und Druck*. (Science et Ind. 13. 396—98. Juni. Grenoble, Inst. polytechn.) SALM.

Richard Grün, *Das stereoskopische Mikroskop als Hilfsmittel bei der Feststellung von Betonzerstörungen*. Wiedergabe von Bildern von Betonfehlern. Diese wurden weiter ermittelt durch an. Best. von Ca u. Mg-Anteilen der einzelnen Korngrößen der Zuschläge, W.-Aufnahme u. Raumgewicht. Mg- u. SO₄-Anreicherung zeigt oft kommende Zerstörung an. Wichtiger als der Befund an Gips- u. Ca-Al-Sulfatkrystallen ist die Beobachtung von Rissen, wozu das Stereo-Mikr. besonders geeignet ist. (Tonind.-Ztg. 53. 1039—41. 22/7. Düsseldorf.) SALMANG.

Raymond E. Birch, *Die Beziehung des Korngrößenmoduls zur mechanischen Festigkeit von Kapselmassen*. Sowohl die Trocken- wie die Brennfestigkeit sind weitgehend von dem Korngrößemodul der Zuschläge abhängig. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 451—54. Juli. Ohio State Univ.) SALMANG.

R. A. Heindl und L. E. Mong, *Bericht über die Fortschritte bei der Untersuchung von Kapseltonen*. V. Herstellung von Versuchskapselmassen entsprechend den wichtigen Eigenschaften. (IV. vgl. C. 1928. I. 836.) Es werden Angaben über den Elastizitätsmodul, Bruchfestigkeit, plast. Fluß, Wärmeausdehnung u. Temp.-Wechselbeständigkeit von 55 Kapselmassen gemacht, die bei 1230—1270° gebrannt wurden. Im ganzen wurden nur 2 Tone verwandt sowie 2 Arten von Schamotte, die dichte u. poröse Struktur aufwiesen. Erstere verursachte in allen Fällen höhere Werte für Elastizität, Festigkeit u. Wärmedehnung. Die Gesamtporosität beider Arten von Kapseln war ungefähr dieselbe, wenn auch die W.-Absorption stark schwankte. Am geeignetsten sind die Massen, die weniger als 25% Porenraum, niedrigen Elastizitätsmodul (bei hierbei möglichst hoher Bruchfestigkeit) u. niedrige Wärmedehnung bis 250° aufweisen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 457—80. Juli. Bureau of Standards.) SALMANG.

T. N. Mc Vay, *Optische Methoden als Hilfe beim Studium der feuerfesten Stoffe*. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 455—56. Juli. Alabama Univ.) SALMANG.

Hubert Grewe, *Die rationale Analyse der feuerfesten Tone durch Schwefelsäureaufschluß*. Vf. prüfte die Aufschlußverf. von SEGER-BERDEL, KÖRNER, KREILING u. BOLLENBACH nach u. fand, daß eine von ihm angegebene Vereinigung des BERDELschen mit dem KREILINGschen Verf. die besten Ergebnisse gibt, weil dann am wenigsten Substanz außer der Tonsubstanz angegriffen wird. Der Rückstand des Aufschlusses besteht nicht nur aus Quarz u. Feldspat. Die Arbeitsweise von KREILING gestattet besonders gut, die durch Zers. ausgeschiedene SiO₂ zu entfernen. Vf. gibt eine genaue Arbeitsvorschrift an. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 43—48. Juli. Hörde, Ver. Stahlwerke A.-G.) SALMANG.

Kyuhei Kobayashi, Ken-ichi Yamamoto und Jirō Abe, *Die Farbreaktion des japanischen sauren Tones mit Karotin*. Die Farbkr. auf benzol. Karotinlg. wurde mit 35 Tonproben studiert, davon 15 japan. Tonen, 3 Floridatönen u. 1 Fullererde. Quantitative Unters. wurden nach der Methode von WILLSTÄTTER u. STOLL durchgeführt. Die Tone ergeben dieselbe Färbung wie Lebertran oder Vitamin A. Als Lösungsm. sind C₆H₆, CCl₄ u. Petroleum brauchbar. Alkohol u. Äther sind nicht brauchbar. Wasserfreies ZnCl₂, AlCl₃, konz. H₃PO₄ geben denselben Effekt. Japan. Ton, der bei 150° 2 Stdn. lang getrocknet wurde, gibt den schärfsten Farbeffekt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 182 B bis 183 B. Juni. Waseda Univ.) SALM.

H. Richarz, *Die Feinheitsbestimmung von Zement im Rahmen praktischer Untersuchungen*. Stellungnahme zu dem deutschen Normenentwurf. (Tonind.-Ztg. 53. 1142—43. 8/8.) SALMANG.

H. W. Gonell, *Zur Frage der Bestimmung der feinsten Anteile im Zement*. (Vgl. RICHARZ, C. 1929. II. 927.) Vf. polemisiert gegen obiges Referat über die DICKSONSche Schlämmapparatur, die nach seiner Ansicht nicht neuartig u. zweckmäßig ist. (Tonind.-Ztg. 53. 1105—07. 1/8. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) SALMANG.

James T. Mc Kenzie, *Die Verwendung eines kleinen Kupolofens zur Prüfung von Kupolofensteinen*. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 443—46. Juli. Birmingham, Al.) SALM.

Titanium Alloy Mfg. Co., New York, übert. von: **Charles J. Kinzie**, Niagara Falls, V. St. A., *Gefärbte Emailen*. Fein gepulverte innige Gemische von ZrO_2 u. geringeren Mengen von Buntfarbstoff u. Flußmittel werden einige Std. lang bei etwa 950° erhitzt, fein gemahlen, mit einem Emailsatz üblicher Art gemischt, die Mischung vermahlen u. auf Träger aufgeschmolzen. (A. P. 1 719 432 vom 21/1. 1927, ausg. 2/7. 1929.) KÜHLING.

Usines de la Basse-Meuse, Soc. an. und O. Ruppel, Vise, Begien, *Glasierien*. (E. P. 306 615 vom 28/11. 1927, ausg. 21/3. 1929. — C. 1929. II. 626 [F. P. 655 921].) KÜHLING.

Ludwig Hochstein, Wandsbeck, *Herstellung eines Glases aus Kieselsäure, Bortrioxyd, Aluminiumoxyd und Zirkonoxyd* durch Schmelzen eines Glassatzes, gek. durch die Zus. des Glassatzes in solchen Verhältnissen, daß das fertige Glas in 100 Gewichtsteilen enthält: mindestens 0—85 Teile SiO_2 , 16—12 Teile B_2O_3 , 2—1,5 Teile Al_2O_3 , 2—1,5 Teile ZrO_2 u. kein Alkali. — Die Erzeugnisse sind sehr wärmefest, gegen chem. Einww. beständig u. trotz des hohen Geh. an SiO_2 u. der Abwesenheit von Alkali in den üblichen Glasschmelzöfen herstellbar. (D. R. P. 480 753 Kl. 32 b vom 19/3. 1925, ausg. 7/8. 1929.) KÜHLING.

Rudolf Pollak und Wilhelm Weber, Prag, *Erzeugung keramischer Produkte aus alkalifreier Magnesiumsilicaten*. Dem Rohmaterial werden prakt. alkalifreie Erdalkaliverbb. u. Tonerde in einer Gesamtmenge von höchstens 10% zugesetzt. Z. B. wird dieses Prod. als Bindemittel zur Erzeugung von Graphitgegenständen benutzt. — 90 Teile eisenfreier Speckstein, 7,5 Teile $BaCO_3$ u. 2,5 Teile Tonerde werden gemahlen verformt u. nach dem Trocknen bei S. K. 14 gebrannt. Das Prod. ist chem. sehr widerstandsfähig u. gegen Temp.-Wechsel sehr beständig; es eignet sich zur Herst. von Laboratoriumsgegenständen. — 90 Teile Speckstein, 6 Teile MgO , 1 Teil CaO u. 3 Teile Tonerde werden in üblicher Weise aufbereitet u. verformt, sodann bei S. K. 13 dicht gebrannt. Die daraus hergestellten Rohre zeigen große Widerstandsfähigkeit gegen Fl.-Drucke. (Oe. P. 113 330 vom 3/9. 1926, ausg. 25/5. 1929. Tschechoslowak. Prior. 4/11. 1925.) M. F. MÜLLER.

Sterchamolwerke G. m. b. H., Dortmund, *Herstellung poröser feuerfester Steine*. (D. R. P. 480 586 Kl. 80 b vom 21/10. 1925, ausg. 5/8. 1929. — C. 1927. II. 1883.) KÜHLING.

Borgestad Fabrikker, Norwegen, *Feuerfeste Massen*. (F. P. 34 049 vom 14/9. 1927, ausg. 29/4. 1929. A. Prior. 18/10. 1926. Zus. zu F. P. 623573; C. 1927. II. 3083. — C. 1928. I. 2123 [E. P. 283 791].) KÜHLING.

Blue Diamond Co., übert. von: **William H. Barton**, Los Angeles, V. St. A., *Ablöschen von Kalk*. Das Ablöschen erfolgt mittels sd. W. Die Erzeugnisse sind sehr voluminös u. können ohne vorherige Alterung verarbeitet werden. (A. P. 1 720 026 vom 18/10. 1926, ausg. 9/7. 1929.) KÜHLING.

Mc Kenzie Mortar Co., Pittsburgh, übert. von: **Douglas M. Harrison**, East St. Louis, V. St. A., *Beschleunigung des Abbindens von Mörtel u. dgl.* Das Beschleunigungsmittel besteht aus Schiefermehl, $CaCl_2$ u. zerkleinerten eisensulfidhaltigen Stoffen, wie Pyrit oder Fe u. Schwefel. (A. P. 1 718 955 vom 13/4. 1925, ausg. 2/7. 1929.) KÜHL.

Harry E. Brookby, Chicago, V. St. A., *Porige Baustoffe*. Dem Anmachewasser von Gips wird ein l. Carbonat, vorzugsweise $NaHCO_3$, das l. Salz eines 2-wertigen Metalls der H_2SiF_6 , besonders $MgSiF_6$ u. ein Schaummittel, wie Seifenrinde, zugesetzt. Die Erzeugnisse sind schall- u. wärmedicht. (A. P. 1 720 032 vom 9/1. 1926, ausg. 9/7. 1929.) KÜHLING.

George M. Souter, Los Angeles, V. St. A., *Straßenbelag*. Eine Mischung von Sand u. Steinklein wird mit geschmolzenem Asphalt verrührt, welcher etwa die gleiche Menge gepulverten Petroleumkoks enthält. Aus dieser Mischung wird eine erste

Straßendecke hergestellt u. auf sie vor völligem Erstarren eine nur Asphalt, Petroleumkoks u. Sand enthaltende Mischung aufgebracht. (A. P. 1 720 101 vom 14/4. 1928, ausg. 9/7. 1929.) KÜHLING.

Salvatore di Gregorio, Studio chimico sulla calce idraulica Salvatorello in territorio di Caltagirone, in confronto delle calci idrauliche di «Marsiglia». Caltagirone: G. Malannino 1928. (15 S.) 8°.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Harald Edwin Hammar, *Die chemische Zusammensetzung von Florida-Everglades-Torfböden mit besonderer Hinsicht auf ihre mineralischen Bestandteile.* (Soil Science 28. 1—11. Juli. Univ. of Florida.) TRÉNEL.

Florence G. Tenney und Selman A. Waksman, *Zusammensetzung der natürlichen organischen Substanz und ihre Zersetzung im Boden.* IV. Wesen und Geschwindigkeit der Zersetzung verschiedener organischer Anteile verschiedener Pflanzen unter aerobischen Bedingungen. (III. vgl. C. 1928. II. 1706.) Vff. haben die Zers. von Maiskolben, Roggenstroh, frischen Eichblättern u. frischer Luzerne durch Bodenbakterien bei 25—28° untersucht. Wassergeh. des Kompostes 66 $\frac{2}{3}$ %. Am widerstandsfähigsten waren die Ligninsubstanzen; unter aerob. Bedingungen werden auch sie angegriffen. In Pflanzen mit niedrigem N-Geh. (0,2—1,7%) wird mit fortschreitender Zers. der Eiweißgeh. durch die synthet. Tätigkeit der Bakterien erhöht. Durch Zugabe von N-Verbb. wird die Zers. der Cellulose u. Hemicellulose beschleunigt. Die Endkörper haben Aussehen u. Eigg. von Humus u. sind ein Gemisch, in dem Lignine vorwiegen, das weiterer Zers. unterliegt. (Soil Science 28. 55—83. Juli.) TRÉNEL.

George John Bouyoucos, *Über die ursprüngliche Struktur der Böden.* Vf. beansprucht, mit seiner Hydrometernmethode die ursprüngliche Struktur der Böden kennzeichnen zu können (durch mechan. Bodenanalyse). (Soil Science 28. 27—37. Juli. Michigan Ag. Exp. Stat.) TRÉNEL.

G. Gentner, *Eine Methode zum Nachweis der Sporen des Steinbrandes und anderer Pilzarten im Saatgut.* Beschreibung eines Verf., bei dem 10 g der Probe zweimal nacheinander mit je 15 cem A. ausgeschüttelt u. die beiden Sporenaufschwemmungen in einer besonderen Vorr. durch ein rundes Filter filtriert werden. Die Filterplättchen mit gleichmäßig abgelagerten Sporen werden nach dem Trocknen mit Xylol oder Toluol durchsichtig gemacht u. bei 300-facher Vergrößerung ausgezählt. Das Verf. ist außer für Steinbrand auch für andere Pilze mit dunkel gefärbten Sporen, wie von Roggenstengelbrand, Helminthosporium-, Alternaria-, Macrosporiumarten, Rostpilze u. zum Nachweise von Milben in Sämereien geeignet. (Fortschr. d. Landwirtsch. 4. 353—56. 1/6. München.) GROSZFELD.

Kunstdünger-Patent-Verwertungs-Akt.-Ges., Glarus, Schweiz, übert. von: F. G. Liljenroth, (Stockholm), *Phosphorsäure, lösliche Phosphate und Calciumsulfat.* Man laugt Rohphosphate aus u. trennt das Ca als CaSO₄ bei erhöhter Temp. (über 95° bis zum Kp.). (E. P. 309 023 vom 7/3. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 3/4. 1928. Zus. zu E. P. 301 864; C. 1929. I. 1601.) SCHÜTZ.

J. D. Riedel-E. De Haën Akt.-Ges., Berlin, übert. von: Ernst Willi Schmidt, Klein-Wanzleben, *Saatgutbeize*, bestehend aus einem Gemisch von Calciumsilicofluorid u. Kupfercarbonat im Verhältnis 3:2. — Z. B. werden 50 kg Samen mit 500 g der pulverigen Mischung vermengt. Beim Einlegen des Samens in den Boden tritt infolge der Feuchtigkeit eine Umsetzung in CuSiF₆ ein, welche Verb. besonders fungicide Wrkgg. hat. (A. P. 1 711 545 vom 2/7. 1926, ausg. 7/5. 1929. D. Prior. 20/11. 1925. SARRE.

Bayerische Stickstoff-Werke Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Beizen von Saatgut zur Anregung der Keimenergie u. Steigerung des Ertrages an landwirtschaftlichen oder gärtner. Kulturpflanzen.* 1. dad. gek., daß das in bekannter Weise stimulierte Saatgut unmittelbar nach der Stimulation möglichst schnell u. vollständig an der Luft getrocknet u. vor dem Stimulationsvorgang auf 30—35° erwärmt wird. — 2. dad. gek., daß die Samen nach der Stimulation auf 30—55° erwärmt werden. — Es ist auf diese Weise möglich, fertig stimulierte Saatgut längere Zeit lagern zu lassen u., falls die aus diesem Saatgut erzeugten Samen abermals mit Stimulationsmitteln behandelt werden, eine Steigerung der Keimkraft zu erzielen, die sich durch zwei bis drei Generationen erhält. (D. R. P. 478 123 Kl. 45l vom 24/5. 1924, ausg. 18/6. 1929.) ENG.

Shigeto Hirabayashi, Tokio (Erfinder: **Kumaichi Shimojo**), *Insektenvertilgungsmittel*, bestehend aus einer Petroleum-Seifenemulsion, der man 0,1% CHCl_3 u. 0,25—1% CS_2 oder CCl_4 oder Kresol zufügt. (Japan. P. 79 544 vom 23/9. 1926, ausg. 30/1. 1929.) ENGEROFF.

Arthur Vondran, Halle a. Saale, *Verfahren zum Vernichten von Ungeziefer und seiner Brut*. Man behandelt die zu reinigenden Gegenstände zuerst mit feuchter Luft bei der Temp. des menschlichen Körpers u. darauf mit trockner Luft von 80°. — Die durch die 1. Behandlung zur Entw. gebrachten Larven u. Würmer werden durch die folgende dörrende Hitze sicher abgetötet. (E. P. 311 668 vom 8/2. 1928, ausg. 13/6. 1929.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich Wissing**, Frankfurt a. M., Griesheim), *Begasungsverfahren* mit Hilfe von SO_2 , dad. gek., daß SO_2 aus einem Gemisch von S u. indifferenten, nicht brennbaren Verdünnungsmitteln entwickelt wird. — Man kann z. B. eine Mischung verwenden, die aus 94% S u. 6% *Kieselgur* besteht. Die indifferenten Zusätze können zum Schmelzfluß, zum lösen Pulvergemisch oder zum Pulvergemisch für die Verpressung erfolgen. (D. R. P. 477 532 Kl. 451 vom 18/3. 1922, ausg. 10/6. 1929.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Müller-Cunradi** und **Josef Jannek**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Entwicklung schwefeliger Säure behufs Bekämpfung von Schädlingen usw.*, 1. gek. durch die Verbrennung einer bei der Gasreinigung anfallenden, mit S angereicherten, zweckmäßig mit einem Oxydationsmittel gemischten akt. Adsorptionskohle. — 2., bestehend in der Verwendung der M. in Formstücken. Im allgemeinen genügen auf 100 Gewichtsteile geschwefelter Kohle 20—30 Gewichtsteile *Salpeter*. Man bringt die Mischung nach Anfeuchten in geeignete Formen, wie Stäbchen, Zylinder, Platten, Würfel u. dgl. Das Verf. hat Bedeutung für die Bekämpfung von verschiedenartigen Schädlingen, wie Ratten, Mäusen, Küchenschaben, Läusen, Schnaken u. dgl., besonders auch zum Ausschweifen von Fasern. (D. R. P. 477 660 Kl. 451 vom 5/9. 1924, ausg. 12/6. 1929.) ENGEROFF.

Lucien Eugène Fernand Telle, Frankreich, *Schädlings- und Ungezieferbekämpfungsmittel*, bestehend aus einer Lsg. der *Arsensulfide* in *Alkali- bzw. Erdalkalisulfiden*, gegebenenfalls im Gemisch mit Kupferlsgg. — 5 Teile As_2O_5 , 15 Teile Na_2CO_3 u. 50 Teile W. werden zum Sieden erhitzt u. 15 Teile S eingetragen oder man vermischt Lsgg. von *Alkaliarsenit* oder -arsenat mit solchen von *Alkali- oder Erdalkalipolysulfiden* oder man löst As_2S_3 oder As_2S_5 in Lsgg. von *Alkali- oder Erdalkalisulfiden*. Das erhaltene Prod. wird in 1—2%ig. wss. Lsg. verwendet. (F. P. 654 208 vom 2/4. 1928, ausg. 3/4. 1929.) SARRE.

Ignaz Kreidl, Wien, *Herstellung eines Stäubemittels zur Schädlingsbekämpfung*. Kolloidale, zweckmäßig quellbare Körper in fester Form, wie *Stärke* o. dgl., werden mit Lsgg. oder Emulsionen oder Lsgg. u. Emulsionen von *Schädlingsbekämpfungsmitteln* o. dgl. derart gesätt., daß ihre Absorptionsfähigkeit aufgehoben ist. — Z. B. erhöht sich die Wrkg. des CuCO_3 bedeutend, wenn es mit *Stärke* o. dgl. vermischt wird, die vorher mit konz. Kupferlsg. behandelt wurde. Die Behandlung des Füll- oder Streckungsmittels erfolgt in der Weise, daß man diese in einer konz. Lsg. des wirksamen Mittels längere Zeit beläßt, die Lsg. filtriert u. die Füll- bzw. Streckungsmittel trocknen läßt. (Oe. P. 113 334 vom 26/4. 1927, ausg. 25/5. 1929.) SARRE.

Marie Vincent-Rentsch, Vallamand-dessus, Schweiz, *Herstellung eines Vertilgungsmittels des Heu- und Sauerwurms der Reben*. Tabak u. Knoblauch werden mit W. gekocht u. die wss. Lsg. nebst dem ausgepreßten Saft der festen Rückstände mit Mineralöl vermischt. Zum Gebrauch setzt man 2 Teile auf 100 Teile einer zum Spritzen bereiteten *Vitriollsg.* zu. (Schwz. P. 131 744 vom 19/11. 1928, ausg. 16/5. 1929.) SARRE.

Josef König, Die Ermittlung des Düngerbedarfs des Bodens. Berlin: P. Parey 1929. (75 S.) 8°. M. 3.50.

Neubauer-Düngungstabelle für Kali. [Bearb. nach H. Neubauer.] Berlin: Verlagsgesellschaft f. Ackerbau [Komm.: F. A. Brockhaus, Leipzig] 1929. 8°. M. —.50.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Victor Charrin, *Mechanische Aufbereitung der Mineralien*. (Vgl. C. 1929. I. 2808.) Anreicherung durch Flotation, die hierzu gehörende Apparatur, der Vorgang

der Flotation u. seine Ergebnisse im allgemeinen. (Science et Ind. 13. 169—70. 238—40. April.) SALMANG.

W. Petersen, *Wirkung und Zusammensetzung der Flotationsreagenzien*. Ein kurzer Überblick über die Flotationsreagenzien, sowie die Gesichtspunkte einer zweckmäßigen Einteilung derselben nach ihrer Wrkg. wird gegeben. Die zweckmäßigste Einteilung, die sich nach Vorschlägen amerikan. Forscher auch durchzusetzen scheint, ist: Schäumer, Sammler, Reagenzien zur Änderung der Flotationseigg., Flotationsgifte u. -gegengifte. Die Beziehung zwischen chem. Struktur, der damit zusammenhängenden Löslichkeit u. Schaumwrkg. ergibt sich deutlich aus der Reihe (geordnet nach zunehmender Schaumwrkg.): Phenol, Kresol, Xylenol u. Carvacrol. Ähnlich ist die Reihe der aromat. Amine, die allerdings, verglichen mit den entsprechenden Hydroxylverbb., eine wesentlich geringere Schaumwrkg. aufweisen: Anilin, Toluidin, Xylidin. Diese Verbb. sind allerdings nicht reine Schäumer, sondern gleichzeitig Sammler. Das Haften der jeweils zu gewinnenden Mineralien an den Gasblasen wird durch die sammelnden Reagenzien bewirkt. Aufgabe der Sammler ist es, die Benetzung der Mineralien durch W. zu verhindern oder einzuschränken. Die Sammler müssen wie die Schäumer polar-unpolare Stoffe sein. Entsprechend ihrer Aufgabe, an der Mineraloberfläche zu haften, sind sie im Gegensatz zu den Schäumern häufig Elektrolyte. In der Reihenfolge ihrer abnehmenden Häufigkeit sind die wirksamen polaren Gruppen der reinen Sammler: Aminostickstoff, Azo- u. Diazostickstoff, zweiwertiger S, Thioamide u. Sulphydrate. Reagenzien zur Änderung der Flotationseigg., „Drücker“ genannt, verhindern die durch den Sammler bewirkte Vereinigung des Minerals mit den Luftblasen. Als Drücker kommen vor allem anorgan. Salze in Frage. Dann werden die Flotationsgifte behandelt. (Metallbörse 19. 1322—23. 1380—81. 1434—36. 1490—91. 15/6. 22/6. 29/6. 6/7. Freiberg, Sa.) WILKE.

Robert Durrer, *Elektrische Reinigung von Hochofengas*. In Europa wird das Hochofengas zum großen Teil in Gasmaschinen verwendet u. muß deshalb im Staubgeh. unter 0,0086 grains je Kubikfuß gebracht werden. Es werden insbesondere die deutschen Fortschritte geschildert. (Blast Furnace Steel Plant 17. 862—63. Juni. Berlin, Techn. Hochsch.) WILKE.

F. A. King, *Große Siemens-Martinöfen*. In kurzer Zeit ist man in Weirton dazu übergegangen, die anfängliche Kapazität von 150 t eines Ofens durch Zubau vergrößerter Öfen über 250 u. 300 t auf 350 t zu erhöhen. Die Herddimension des letzteren Ofens sind 55 Fuß Länge u. 19 Fuß Breite. Durch das Nebeneinanderarbeiten der verschieden großen Öfen ist gerade das dortige Werk in der Lage, die Vorteile u. Nachteile der verschiedenen Größen festzustellen. Dabei ergaben sich für das tiefere Bad Vorteile. Die Oxydation ist geringer, u. es wird je t Fe eine geringere Menge Kalk benötigt: Nicht nur der Brennstoffverbrauch, auch die Reparaturen usw. werden mit erhöhter Ofengröße geringer, dabei ist noch zu berücksichtigen, daß die Öfen in Weirton feststehend sind. Im Gegensatz zur üblichen Annahme sind die Bodenschwierigkeiten mit der erhöhten Badtiefe geringer. Allgemein fürchtete man bisher bei einer Vergrößerung des Ofens, daß die Schmelztemp. nicht gleichmäßig sein würde, was aber nicht bestätigt werden kann. Alles in allem sind die Ergebnisse mit den großen Öfen gut. (Blast Furnace Steel Plant 17. 850—51. Juni. Weirton [W. Va.], Weirton Steel Co.) WILKE.

Harr, *Der Kupolofen mit Wassereinspritzung*. Das Verf. der Vulkan-Feuerung A.-G., Köln, besteht darin, durch Einführen von fl. W. in Kupolöfen u. anderen Schmelz- u. Brennöfen den Gang der Öfen zu verbessern, die Verbrennung zu verstärken u. die Temp. in der Schmelz- oder Verbrennungszone zu steigern. Beim Kupolofen wird in die Schmelzzone ein möglichst feinzerteilter Strahl von fl. W. eingespritzt. Ein äußerst feinerstäubter Wasserdampf ist unumgängliches Erfordernis für einen guten Erfolg. Die Vorteile des Verf. bestehen in einer Temperaturerhöhung der Schmelzzone, einer Kokersparnis oder erheblichen Überhitzung des Fe u. der Schlacke, einer Verringerung des Abbrandes u. des Schwefelzusatzbrandes, einer Beschleunigung des Schmelzganges mit derselben Windmenge, einer Schonung des Ofenfußes u. einer Ersparnis an Löhnen, was näher ausgeführt wird. Vf. bespricht dann die Wirkungsweise des eingespritzten W. an Hand des Schrifttums. (Gießerei 16. 567—70. 21/6. Dortmund-Hoerde.) WILKE.

—, *Ein beim Schmelzen von Legierungsstählen benutzter Hochfrequenzofen*. 4 kernlose Induktionsöfen, 2 zu je 400 lbs u. die beiden anderen zu je 1000 lbs, wurden vor einiger Zeit auf der Beaver Falls-Fabrik der Babcock and Wilcox Tube Co.

zum Schmelzen von wärmebeständigen Legierungen u. Schnelldrehstahl erbaut. Die bisherigen guten Erfahrungen u. Ergebnisse werden nach der Beschreibung der Einrichtung mitgeteilt. (Fuels and Furnaces 7. 1029—31. Juli.) WILKE.

C. E. Wood und **T. L. Joseph**, *Die Wirkung des Bariumoxydes auf die Entschwefelungskraft der Hochofenschlacken*. Der ausführliche C. 1929. I. 3132 wieder-gegebene kurze Bericht. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 181. 17 Seiten. Mineapolis [Minn.], U. S. Bureau of Mines.) WILKE.

Fred L. Prentiss, *Eine Gießerei benutzt Heißwind-Kupolöfen*. Eine der neuesten Gießereien, die zur Herst. von Automobilguß gebaut worden ist, ist die Graugußfabrik der **Oakland Motor Car Co.** in Pontiac (Mich.). Vom Produktionsstandpunkte aus ist eins der interessantesten Kennzeichen die Benutzung von mit h. Wind geblasenen Kupolöfen. Der Wind von 2 der 4 Kupolöfen wird durch die Verbrennungsgase eines Kupolofens vorgewärmt, wodurch eine erhöhte Produktion u. ein Gewinn an Brennstoff eintritt. In der Gießerei werden auch Gußeisenspäne in Brikkettform verwendet. Die Gießerei hat eine tägliche Schmelzkapazität von 450 t. Das Verbrennungsgas wird aus dem h. geblasenen Kupolofen durch 16 Öffnungen 5 Fuß unterhalb der Beladungsstelle abgezogen u. gelangt in den Verbrennungsraum eines Heizers, der 2 Kupolöfen bedient. Der angewärmte Wind gelangt mit einem Druck von 8 oz u. einer Temp. von 205° in den Ofen. Diese Temp. wird stets gleichgehalten. Das Vol. des eintretenden Windes wird laufend kontrolliert. Das Ausbringen jeden h. geblasenen Ofens beträgt 19—20 t je Stde. im Vergleich zu 15—16 t beim k. geblasenen Ofen. Der Koksverbrauch wird auf 1 t zu 10 t geschmolzenem Fe vermindert, während im anderen Falle das Verhältnis 1:7 beträgt. Der S-Geh. des im h. geblasenen Kupolofen erschmolzenen Fe soll beträchtlich niedriger sein als im anderen Falle. Ein weiterer Vorteil der Neuerung liegt in der erhöhten Lebensdauer der Auskleidung. Zur Herst. aller Arten Fe-Gußstücke wird die 4000 lb. Kupolofencharge aus 46% aus weichem Roh-Fe, 5% Ni-Cr-Fe, 35% Gußschrott u. der Rest aus Stahlschrott zusammengestellt. Das Metall der vier Kupolöfen fließt in eine 4 t-Mischpfanne. An Hand von Abb. werden dann noch weitere Einzelheiten der Einrichtungen mitgeteilt. (Iron Age 124. 207—10. 25/7. Cleveland.) WILKE.

N. A. Ziegler, *Aus Eisen-Kohlenstofflegierungen mittels Vakuumschmelzens erzeugte Gase*. Eine Reihe von im Laboratorium hergestellten Legierungen mit 0,0038 bis 4,45% C sowie auch einige handelsübliche Stähle u. Gußeisen wurden untersucht. Danach wird W.-Dampf von den im Laboratorium hergestellten, wenig C enthaltenden Legierungen u. von den Stählen abgegeben, nicht aber von den hoch-C-haltigen Legierungen u. den Gußeisen. Die Menge ist sehr gering. CO₂ wird in relativ kleinen Mengen von allen Proben entwickelt. CO ist in allen Fällen der Hauptbestandteil der Gasmischungen. Die Menge wächst sehr schnell mit der Erhöhung des C-Geh. in der ursprünglichen Probe. Freier O₂ wird von allen Proben in zu vernachlässigenden Mengen abgegeben. H₂ wird von den im Laboratorium hergestellten Proben u. von den Gußeisen nicht entwickelt, zu einem geringen Betrage aber von SIEMENS-MARTIN-Stahl. Eine bestimmte Fe-C-Legierung (rund 0,07% C für diese besonderen Serien) enthält gerade genügend C u. O₂, um beim Vakuumschmelzen fast vollständig entkohlt u. desoxydiert zu werden, was aus den Ergebnissen der chem. Analyse u. der metallograph. Unters. gefolgert wird. Im Handel befindliche Legierungen haben dieselben Eigg., soweit die Gasentw. in Frage kommt, wie die im Laboratorium hergestellten Proben mit demselben C-Geh. Die Zahl der Einschlüsse fällt gleichmäßig mit steigendem C-Geh. Die bei den Verss. benutzte Apparatur ist die gleiche, die früher (Proc. Inst. Metals Div. 1928. 544) angewandt wurde. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 168. 13 Seiten. East Pittsburgh [Pa.], Westinghouse Electric & Manufacturing Co.) WILKE.

E. K. Smith und **F. B. Riggan**, *Die Anwendung von Schrott in Stahl, Grauguß und Weichgußmischungen*. Graugußgießer haben einen großen Schrottbereich, aus dem sie wählen können. Einige handelsübliche Sorten sind: Stahlschrott; 0,05% Si, 0,04% S, 0,04% P u. 0,20% C. Das Bett darf beim Schmelzen nicht zu niedrig sein u. genügend Koks (7:1) zum Überhitzen ist ratsam. Viele Schwierigkeiten entstehen dadurch, daß zu dünner oder zu dicker Schrott angewandt wird. Die Analyse des weichen Schrotts ist gewöhnlich 0,75% Si, 0,30% Mn, 0,09% S, 0,15% P u. 2% C. Dieses Material ist aber in der Graugießerei nicht beliebt, da es einen hohen S-Geh. hat u. oft stark rostig ist. Der Gußschrott hat je nach seinem Verwendungszweck eine andere Zus. — Um einen Vergleich der Mischungen mit verschiedenem Schrott-

geh. zu bekommen, wurde eine Chargenreihe mit 25, 50, 75 u. 100% Schrott erschmolzen. Bei 25% Schrott ergab die Analyse 1,50% Si, 0,090% S, 0,400% Mn, 0,73% P, 2,35% Graphit u. 3,24% Gesamt-C. Die physikal. Eigg. wurden im großen u. ganzen nicht stark beeinflusst. — Der Einfluß von Bohrspänen, Zn, Sn u. verbranntem Material wurde dann untersucht. Güsse unter Mitbenutzung von verbranntem Material zeigen danach eine große Zahl kleiner Einschlüsse, die physikal. Eigg. sind trotzdem nicht schlecht. Immerhin sollte verbranntes Material nur für den Hochofen in Frage kommen. Benutzt man Bohrspäne zum Schmelzen im Kupolofen, so entstehen auch viele kleine Einschlüsse, die ähnlich denen bei Anwendung von verbranntem Material sind, nur hier sind sie übler. Nur im Hoch- oder in elektr. Ofen sollte diese Schrottsorte Verwendung finden. Trotz besonders erschwerten Versuchsbedingungen ist der Einfluß von Zn u. Sn auf die chem. Zus. oder auf die physikal. Eigg. als gering festgestellt worden. — Als Mischung wird empfohlen: 30 Teile Wiedergeschmolzenes, 50 Roh-Fe, 15 Nr. 1-Gußschrott u. 5 Teile Stahlschrott. Daraus entsteht ein Fe mit einer Zugfestigkeit von 28 000 lbs je Quadratzoll. Es folgt dann eine eingehende Beschreibung der Schrottsorten u. der Vorsichtsmaßnahmen, die man beim Gebrauch beobachten muß. Zum Schluß wird auf den Vorteil der alkal. Entschwefelung des Bades hingewiesen. (Foundry 57. 514—18. 15/6. Stockholm, Pipe & Fittings Co.) WILKE.

Eugene W. Smith, *Schrottgüsse zeigen die Eignung des Gießandes an*. Das Bindemittel im Sand ist bei weitem der wichtigste Teil, der die Herst. guter Gußstücke beeinflusst. Der Geh. der Bindesubstanz darf nur bestimmt werden, wenn der gesamte neue Sand des Tages zugegeben worden ist. Am besten legt man sich dann ein Diagramm an, aus dem man leicht die Ursachen der Fehlgüsse — entweder zu hoher oder zu niedriger Geh. an Bindesubstanz — feststellen u. Abhilfe schaffen kann. Die Güsse müssen in 4 Gruppen: leicht, mittel, schwer u. sehr schwer, unterteilt werden. Auch die anderen Sandeigg. werden kurz behandelt. (Foundry 57. 530—31. 15/6.) WILKE.

O. v. Keil und R. Mitsche, *Der Einfluß des Phosphors auf die Graphitbildung*. Im allgemeinen wird dem P eine graphitfördernde Wrkg. zugeschrieben. Bei einem Gußeisen mit 3% C, 2,1% Si u. 1,75% P für dünnwandigen Maschinenguß, der leicht bearbeitbar ist, wurde dagegen festgestellt, daß der P die Graphitbildung nicht begünstigt, sondern verhindert. Es ist bekannt, daß mit zunehmendem C-Geh. in reinen Fe-C-Legierungen die Neigung zur Graphitbildung stark zunimmt. Aus dem Zustandsdiagramm kann abgeleitet werden, daß sich eine untereutekt. Fe-C-Legierung mit steigendem P-Geh. gewissermaßen der eutekt. Zus. nähert u. schließlich übereutekt. wird. Auf Grund der durch Si verursachten Verschiebungen im Zustandsdiagramm Fe-C-P u. unter Berücksichtigung der Abkühlungsgeschwindigkeit können die Ergebnisse früherer Forscher geklärt werden. (Stahl u. Eisen 49. 1041—43. 18/7. Leoben, Montanist. Hochschule.) WILKE.

Bernhard Osann, *Eutektisches Gußeisen*. Beim Guß-Fe mit nemenswertem Si-Geh. scheidet das Verf. der therm. Analyse aus. Den eutekt. Punkt kann man aber dadurch feststellen, daß man die Legierung langsam erstarren läßt u. die Restfl. unmittelbar vor der vollständigen Erstarrung ausgießt oder auspreßt, u. dann analysiert. Die Analyse gibt die Zus. des Eutektikums wieder. Die von anderen Autoren festgestellten Werte werden besprochen. Vf. fand gelegentlich früher 3,00% C, 0,80% Si, 0,30% Mn, 0,26% P u. 0,07% S. Danach hat das Perlitgußeisen, oder wie man auch sagen kann, das Guß-Fe, das seit jeher zum Guß von Dampfmaschinen- u. Gasmaschinenzylindern verwendet wird, eine eutekt. Zus. Die Fragen der Bildung des eutekt. Guß-Fe werden im übrigen theoret. eingehend behandelt. (Gießerei 16. 565—67. 21/6. Clausthal.) WILKE.

Peter Bardenheuer und Karl Ludwig Zeyen, *Die Überhitzung von Gußeisen*. Die bisherigen Verss. hatten eine restlose Aufklärung über die Zusammenhänge zwischen Schmelzüberhitzung bzw. Zerstörung der Graphitkeime u. den mechan. Eigg. nicht ergeben. Als Ausgangswerkstoffe für die vorliegende Unters. wurde ein Maschinengußbruch mit 3,65% C, 1,84% Si, 0,59% Mn, 0,41% P u. 0,094% S, sowie zwei Roheisen mit 3,92 (3,98) % C, 1,78 (1,50) % Si, 0,19 (0,23) % Mn, 0,032 (0,044) % P u. 0,008 (0,044) % S verwendet. Zur Erreichung der gewünschten chem. Zus. wurde Flußstahlschrott, Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-P u. Schwefeleisen zugesetzt. Aus den Verss. ergibt sich, daß bei Gußeisen bis zu C-Gehalten von 3,2% herunter eine Überhitzung infolge der eintretenden Graphitverfeinerung festigkeitserhöhend wirkt. Bei niedrigeren C-Gehalten jedoch nimmt mit steigender Überhitzung die Biegefestigkeit ab u. bei Fe-Sorten mit wenig P u. S auch die Zugfestigkeit, während bei

P- u. S-haltigen Fe-Sorten die Zugfestigkeit sich entweder nicht ändert oder sogar ansteigt. Ein übermäßiges Erhitzen niedriggekohlten Gußeisens als unbedingt zu vermeiden. Da es bei niedriggekohltem Gußeisen aus gießtechn. Gründen jedoch wünschenswert ist, hohe Temp. zu erreichen, so wurde nach einem Weg gesucht, um die ungünstigen Wrkgg. einer Überhitzung wieder aufzuheben. Es konnte dann festgestellt werden, daß bei niedriggekohltem Gußeisen ein Abfallen der Festigkeitswerte mit steigender Überhitzung vermieden werden kann, wenn entweder ein Teil des Si in Pulverform in der Pfanne zugegeben wird, oder wenn die Schmelze von vornherein erhöhte Si-Gehalte aufweist. Die Empfindlichkeit gegenüber Überhitzung wird durch andere Legierungsbestandteile, wie z. B. Cr, aufgehoben. Die Verschlechterung der mechan. Eigg. durch die Überhitzung ist der zunehmenden Neigung zur Bldg. von Dendriten mit zwischengelagertem zusammenhängenden Graphitnetz zuzuschreiben; bei P- u. S-armen Legierungen tritt diese Verschlechterung stärker hervor, weil hier die Neigung zur Bldg. eines Netzwerkes aus fein verteiltem Graphiteutektikum, durchsetzt mit Ferritkristallen, vorhanden ist. Will man dies nicht, so muß man für die rechtzeitige Ausscheidung des Graphits aus der Schmelze Sorge tragen. (Gießerei 16. 733—46. 16/8. Düsseldorf, K.-W.-Inst. f. Eisenforsch.) WILKE.

James Aston, *Neues Byersverfahren für Schweißisen*. Die heutige Schweißisenherst. geschieht meist durch Handpuddeln. Jede erfolgreiche Methode beim Ersetzen des Handpuddelns müßte die Eigg. des durch die Handarbeit erhaltenen Prod. erhöhen. Auf der A. M. BYERS Co. bei Warren (Ohio) ist jetzt nach dem neuen Verf. eine Fabrik in Betrieb, die täglich 200 Groß-t herstellt. Bessemer-Roheisen wird in einem 12-Fuß-Kupolofen mit 15 t stdl. Schmelzkapazität geschmolzen. Dabei werden 4—5 Punkte S aufgenommen, der jedoch durch die Anwendung rund 20 lb calcinierter Soda je t bei Zusatz in der Pfanne entfernt wird. Das Raffinieren wird in zwei von den Seiten geblasenen u. mit saurer Verkleidung ausgestatteten Konvertern durchgeführt. Das Metall ist „voll“ geblasen, wenn die Analyse wie folgt ist: 0,06% C, 0,03% Mn, 0,10% P, 0,02% Si u. 0,05% S. Im Gegensatz zu Bessemerstahl-Praxis werden zum Pfannenmetall keine Zusätze gemacht, u. man muß bedenken, daß dies Metall nur halbfertiges Material ist, daß darauffolgend die Metalloide vollkommen entfernt werden, u. daß während der im Prozeß begründeten Rkk. entgast u. sich desoxydiert. Die Schlacke ist im wesentlichen Ferrosilicat mit viel Eisenoxyd, etwa 70—75% Fe, 5—10% Fe₂O₃, 10—12% SiO₂, 2% MnO, 2% Al₂O₃, 2% P₂O₅ u. manchmal etwas CaO, MgO oder anderen Oxyde. Beim neuen Verf. besteht die Schlackenherst. in dem unabhängigen Schmelzen der Bestandteile in dem Verhältnis der gewünschten Zus. Das Schmelzen wird in einem kippbaren Regenerativ-SIEMENS-MARTIN-Ofen durchgeführt. Er hat Magnesitverkleidung u. Herdkühlung durch W. Ein großer Behälter wird dann teilweise mit Schlacke gefüllt, die in dem SIEMENS-MARTIN-Ofen hergestellt worden ist, u. eine abgewogene Menge geblasenen Bessemerstahles allmählich in diesen Behälter gegossen. Das schnelle Abkühlen des Stahles befreit die Gase so schnell, daß das Metall in einen Schwamm zerfällt. Unmittelbar nach dem Eingießen hört die heftige Bewegung im Behälter auf, die überschüssige Schlacke wird dann in einen Behälter abgegossen, der auf den nächsten Guß von Konverterstahl wartet, u. die zurückbleibende M. von schwammigem Schweißisen wird bei Schweißhitze zur hydraul. Presse transportiert, wo die überflüssige Schlacke ausgepreßt u. eine Lupe zum Walzen hergestellt wird. Das Raffinieren des Grundmetalls u. die Herst. u. das Schmelzen der Schlacke benötigen keine Erklärung. Die mechan. Mischung des Grundmetalles u. der Schlacke ist das Schwierigste. Die Durchführung ist am wirksamsten, wenn der eine Teil fest u. der andere fl. ist, z. B. wenn das Fe fest ist. Das Metall wird bei einer über dem Schmelzpunkt liegenden Temp. von 1510° gegossen, während die Schlacke, die im ganzen Verlauf des Verf. fl. bleibt, eine Arbeitstemp. von 1260—1315° besitzt. Das Schlacken- zum Metallvol. beträgt in dem Gießbehälter 6 oder 8: 1. Dies ist beträchtlich mehr M., als zur Absorption der Erstarrungswärme des Metalls notwendig ist, ohne daß eine Überhitzung auf die Schmelztemp. des Fe eintritt. Unter diesen Bedingungen ist die Schlacke also ein wirksames Abschreckmittel, das das Metall bei Betreten des Bades schnell u. fortlaufend erstarren läßt. Damit zusammenhängend ist nun ein wichtiger Grundsatz, auf dem das Verf. aufgebaut ist: Geschmolzenes Fe oder Stahl hat viel Gase gel. u. diese Löslichkeit wird beim Übergang vom fl. zum festen Zustande gleich Null. Die Bedingungen sind nun hier so, daß das Metall durch die Gasentw. zertrümmert wird. Es setzt sich seiner Schwere wegen zu Boden u. backt wegen der durch den Wärmcaustausch bedingten

Schweißtemp. zusammen. Daneben wird durch die oxydierende u. bas. Natur der Schlacke der Metalloidgeh. des Fe während des Gießens stark verringert, u. die gel. Eisenoxyde werden beim Erstarren ausgeschieden u. gehen in die Schlacke. (Iron Age 124. 341—44. 8/8. Carnegie Inst. of Technology.) WILKE.

W. O. Ellis, *Grundlagen der Wärmebehandlung von Stahl*. Weder das behandelte Metall noch die bei der Behandlung benutzten Öfen können als Grundlagen der Wärmebehandlung angesehen werden. In der das Bekannte zusammenfassenden Arbeit werden im einzelnen eingehend erörtert: Ofenatmosphäre, die Wärmebehandlungen, Temp.-Verteilung, genaue Temp., Strukturänderungen, der krit. Punkt, die Wrkg. der verschiedenen Temp. u. die Abkühlgeschwindigkeiten. (Canadian Chem. Metallurgy 13. 195—200. Juli. Ontario Research Foundation.) WILKE.

W. H. Hatfield, *Stähle bei höheren Temperaturen*. Zur Best. der Kriechgrenze ist eine längere Zeit erforderlich. Zur Umgehung dieses Übelstandes wird ein Verf. vorgeschlagen, nach dem durch stat. Belastung der Zug bestimmt wird, bei dem bei der bestimmten Temp. eine Stabilität der Dimensionen innerhalb einer Zeit von 24 Stdn. für weitere 48 Stdn. erreicht wird, wobei die Dehnung nicht die elast. Deformation in 0,5% der Stablänge überschreiten darf mit Grenzen in bezug auf Permanenzmessung der Dimensionen von 0,000 001 Zoll je Zoll u. Stde. Diesen Wert nennt der Vf. Zeitleistung. Zeitleistungskurven werden so von Stahl mit 0,25% C, 0,58% Mn, 0,11% Si u. 0,13% Ni, von Ni-Stahl mit 0,24% C, 0,55% Mn, 0,20% Si u. 3,3% Ni, Ni-Cr-Mo-Stahl mit 0,30% C, 0,57% Mn, 0,24% Si, 2,38% Ni, 0,61% Cr u. 0,59% Mo, u. hoch wärmebeständigem Stahl mit 0,50% C, 0,60% Mn, 0,50% Si, 9,4% Ni, 12,68% Cr u. 3,75% W gezeigt. Die Ergebnisse werden krit. besprochen. (Iron Age 124. 348—50. 8/8. Sheffield, England, BROWN-FIRTH Research Lab.) WILKE.

W. Riede, *Das Auftreten von Brüchen beim Hartlöten von Stahl*. Bei der Tauchlötung von dünnwandigen Stahlrohren mit Messing tritt zeitweise eine recht unangenehme Erscheinung auf: Die Rohre reißen während der Lötung an Stellen, die in das Bad getaucht werden. Der Riß wird vom Messing verdeckt u. tritt erst bei der Fertigbearbeitung in Erscheinung. Nach den vorgenommenen Unterss. hat das Auftreten der Rißbildg. folgende Voraussetzungen: örtliche Rekristallisation der kaltbearbeiteten Rohre beim Schweißheften vor dem Löten u. eine Überschreitung einer Löttemp. von 1100°. Das Eindringen von Messing in den Stahl läßt sich nur längs der bei der Rekristallisation entstandenen großen Krystalle nachweisen. Um die Messingadern von n. Korngrenzen unterscheiden zu können, wurde folgende Doppelätzung angewendet: 3 Min. in Ammoniumhydroxyd u. anschließend in alkoh. HNO₃. Die Messingadern erscheinen nach der 1. Ätzung tiefschwarz, u. nach der 2. Ätzung werden die Korngrenzen, die frei von Messing sind, herausgearbeitet. Als Ursache der Rißbildg. wird das Auftreten von inneren Spannungen bei der Umkristallisation angenommen, die größer als die Warmzerreißfestigkeit des Rohres bei 1100° sind. An normalisiertem Werkstoff konnte die Rißbildg. nicht beobachtet werden. Es ist daher zweckmäßig, bei der Tauchlötung nur einen ausgeglühten Werkstoff zu verarbeiten. (Stahl u. Eisen 49. 1161—62. 8/8. Brandenburg.) WILKE.

George S. Herrick, *Bei der Herstellung von Flugzeugen benutzte Metalle*. Der größte Teil der amerikan. Hersteller verwendet heute Cr-Mo-Stahlröhren mit einer Zus. von 0,25—0,35% C, 0,40—0,60% Mn, maximal 0,04% P, maximal 0,045% S, 0,80—1,10% Cr u. 0,15—0,25% Mo. Sie werden nahtlos hergestellt u. erhalten Stromlinienfigur an den Stellen, wo der Luftwiderstand gering sein muß. Es werden dann die Verwendung von Al-Legierungen u. Alclad, von schwarzem Blech zu Befestigungen, die Drahtseile u. a. zusammenfassend behandelt. (Iron Age 124. 211—14. 25/7.) WILKE.

Philip S. Morse, *Hochzinkhaltige Schlacken in Australien*. Die austral. Bleihütten führten Chargen mit hohem Zn-Geh. noch früher ein als die amerikan. Meistens werden sulfidhaltige Mineralien angewandt, die nach der Konz. rund 1% Zn zu 6% Pb enthalten. Da es in den Werken üblich war, 20% u. mehr Pb mit der Charge zu verarbeiten, so war unter diesen Verhältnissen ein großer Zn-Geh. in der Charge u. damit gutes Rosten unbedingt notwendig, u. eine Steinproduktion unklug. So wurde eine Schmelzmethode entwickelt, bei der die Schlacke während langer Zeiträume 20% ZnO ohne starke Ofenschwierigkeiten enthielt; sogar Schlacken bis zu 33% ZnO sind vorgekommen. Gewöhnlich war wenig Ansatz an den Seiten des Ofens, u. die Windformen arbeiteten gut. Die Schlacken des einen Werkes enthielten 29,0% SiO₂, 13,0% CaO, 33,5% FeO + MnO, 14,5% ZnO, rund 8% Al₂O₃, rund 4% MgO, rund 3% S u. 1,2% Pb. Der Pb-Geh. ist meistens höher u. liegt über 1,5%. Die austral. Zinkschlacken sind

durch hohe S- u. Pb-Gehh. ausgezeichnet. Zum Schluß werden einige Ofenrkk. erörtert. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 222. 14 Seiten. Juli. Brookline [Mass.].) WILKE.

J. Stankewitsch, *Bearbeitung von Erzen mit Teerwasser*. Die Verss. beschränkten sich auf eine Auslaugung von Kupfererzen (Azurit) mit 5% Essigsäure, bei denen das Kupfer quantitativ als $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ in Lsg. gebracht wurde. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 5. 1107. 1928.) TAUBE.

Friedr. Vogel, *Die elektrolytische Kupfergewinnung aus Laugen*. Die Berechnung einer derartigen Anlage wird in großen Umrissen angestellt. Die Erzlagerstätte als solche, die billige Heranschaffung der zur Laugung des Erzes u. zur Ergänzung der Elektrolyten erforderlichen H_2SO_4 -Menge u. sonstigen Zubehörs, das Abbefördern der erzeugten Prodd. usw. sind bei der Rentabilitätsberechnung von Bedeutung. Die in Frage kommende elektrolyt. Entkupferungsanlage ist für eine kathod. Leistung von rund 100 t in 24 Stdn. projektiert u. berechnet. Auf die Einzelheiten der Berechnung kann hier nur verwiesen werden. (Metallbörse 19. 1489—90. 1657—58. 6/7. 27/7.) WILKE.

W. Tafel, *Die Rekrystallisation von Elektrolytkupfer nach dem Warmwalzen*. Vor einiger Zeit wurden Verss. ausgeführt, um das unterschiedliche Verhalten von Weich-Fe bei der Rekrystallisation nach dem Warmwalzen im Gegensatz zum Schmieden festzustellen (C. 1929. I. 1143). Die Ermittlung der Rekrystallisationskurven wurde in der gleichen Weise vorgenommen wie früher bei Weich-Fe, d. h. es wurden durch Unterbrechung des Walzvorganges sog. „Übergänge“ hergestellt. Die für Cu erhaltenen Rekrystallisationskurven weisen beim Warmwalzen ähnliche Abweichungen von den HANEMANNschen Kurven beim Schmieden auf, wie es bei Weich-Fe der Fall ist. Die Korngröße sowohl vor dem Schwellenwert als auch nach der Zone der krit. Verformung liegt höher. Die Kurve zeigt in einigen Fällen in ihrem Verlauf vor dem Schwellenwert einen ähnlichen Abfall wie er bei Weich-Fe beobachtet worden ist. Der Schwellenwert ist nach rechts verschoben. In ihrem weiteren Verlaufe weicht die Kurve beim Walzen ganz wesentlich von einer Hyperbel ab; der Rückgang der Korngröße verläuft mit zunehmender Verformung langsamer als beim Niederschmieden. Zum Schluß wird versucht, die Unterschiede der HANEMANNschen u. der vorliegenden Kurven zu erklären. (Ztschr. Metallkunde 21. 265—67. Aug. Breslau, Techn. Hochschule.) WILKE.

Carl Zapffe, *Manganlaugung kieselsäurehaltiger Eisenerze aus Minnesota*. Die Geschichte, die grundlegenden Gedankengänge u. die Technik des BRADLEY-Verf. werden besprochen. Das Mn-Auslaugen mit SO_2 u. vielen anderen Mitteln erwies sich als nicht vorteilhaft. Bei Verwendung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ stieg die Ausbeute auf 92%. Der Fels wird bis auf 65-Maschen-Größe zerkleinert u. in einer reduzierenden Atmosphäre bei 400° geröstet, wobei Hochofengas oder teilweise verbranntes Wassergas benutzt werden kann. Hierbei wird das MnO_2 im Erz zu MnO u. Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 reduziert, wobei nur wenig FeO entsteht. MnO u. FeO sind l. u. Fe_3O_4 ist in wss. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. unl. Die Laugung läßt sich durch die folgende Gleichung wiedergeben: $\text{MnO} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Nach der Klärung der Lsg. u. dem Abfangen des NH_3 wird die Fl. u. das Gas in einem NH_3 -Turm in Berührung gebracht, wobei sich Manganhydroxyd ausscheidet: $\text{MnSO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Mn}(\text{OH})_2$. Das Hydroxyd wird sofort mit Luft behandelt, wobei die Rk.: $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O} = 2\text{MnO} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ stattfindet. In dieser Form ist der Nd. stabil u. kann sich absetzen, gewaschen, getrocknet u. gesintert werden. Der bei der Laugung zurückbleibende Fe-SiO₂-Rückstand wird nach der Trocknung im magnet. Scheider behandelt, das erhaltene Prod. gesintert u. so 70% des Fe gewonnen. Beim BRADLEY-Verf. kann ein beträchtlicher Teil des Fe_3O_4 zu FeO reduziert werden, dies geschieht aber erst, nachdem alles MnO_2 zu MnO reduziert worden ist. Der Prozeß ist anwendbar für Erze mit folgenden Manganmineralien: Pyrolusit, Psilomelan, Manganit u. Rhodochrosit, wobei das MnCO_3 des letzteren bei der angewandten Temp. in CO_2 u. Manganoxydul zerfällt. Das Silicat des Mangans, das Rhodonit, kann jedoch bei dieser Temp. nicht reduziert werden, es sei denn, daß man höhere Temp. verwendet; das gleiche gilt für das Mineral Braunit. Es hat sich erwiesen, daß es nicht gut ist, die Temp. von 430° bei der Röstung zu überschreiten. Zur Erzeugung der reduzierenden Atmosphären werden billige, gasförmige Reduktionsmittel, Schacht- u. Koksofengase, Wassergas usw. verwendet. Letzteres ist als günstiges Red.-Mittel anzusprechen, da auch der Wasserdampfgeh. des Gases günstigen Einfluß auf die

Umsetzungen der Manganoxyde zu -oxydul ausübt. Die erforderliche Temp. erreicht man in den besonderen Red.-Öfen dadurch, daß man einen Teil des Red.-Gases mit 1% O₂-Überschuß im Steinbadbrenner verbrennt. Des Verlauf des Prozesses ist wie folgt: Das Roherz enthält 13,50% Mn, 24,75% Fe, 22,10% SiO₂, 2,25% Al₂O₃, 0,90% CaO + MgO, 8,01% gebundenes W., 10% Feuchtigkeit, nach der Naßzerkleinerung bei 100° getrocknet (das ausgebrachte u. gesinderte Prod.): 15,00 (67,31) % Mn, 27,50 (4,83) % Fe, 24,56 (2,67) % SiO₂, 2,50 (0,35) % Al₂O₃ u. 1,00 (0,16) % CaO + MgO. Es ist ein Gesetz dieses Auslaugverf., daß, wenn Fe ausgelaugt wurde, es aus der Lsg. entfernt u. durch Mn ersetzt wird, wenn ein größerer Mn-Überschuß vorhanden ist, was in dem 1. Digestor der Fall ist. Solch Fe, das z. B. im 2. Digestor ausgelaugt worden ist, wird als Ferrohydroxyd nach Erreichung des 1. Digestors dann ausgefällt. Das aus der Laugfl. ausgeschiedene Fe wird nicht wieder absorbiert. Bei dieser Laugung werden das Mangan- wie Eisenoxyd als fein verteilte Erze gewonnen u. müssen dann in ihrer Feuchtigkeit vermindert werden, um die anschließende Sinterung zu ermöglichen. Es folgt nun eine Beschreibung einer Fabrik mit einer täglichen Prod. von 50 t Manganhydroxyd. — Das Verf. ist auch für andere geringwertige Mn-Erze geeignet, vorausgesetzt, daß die oxyd. Mineralien des Mn die Bestandteile des Erzes sind. Bas. Schlacken mit 8–9% Mn wurden ebenfalls untersucht u. 85% des Mn wiedergewonnen. Soll der beschriebene Mn-Sinter zur Herst. von 80%ig. Fe-Mn benutzt werden, so müssen die folgenden Mengen angewandt werden in Großtonnen: 1,534 Sinter, 0,018 Eisenerz, 0,388 Kalkstein u. 2,000 Net-Tonnen Koks. (Engin. Mining Journ. 127. 1039–41. 128. 14–19. 29/6. 6/7.; Iron Age 124. 345. 8/8.; Metallbörse 19. 1658–59. 27/7. Brainerd [Minn.], Northern Pacific Railway Co.)

WILKE.

B. T. Barnes, *Die Eigenschaften von gekohltem Wolfram*. Die Arbeit behandelt die Spektral- u. Totalemission u. den F. von W₂C. Mikrophotographien der bei 1950 bis 2150° absol. gekohlten Fäden zeigten nur W₂C u. WC. Die Messungen der Spektralemission wurden an tafelförmig gepreßten W-Fäden gemacht u. sind in Kurven dargestellt. Weiter wurde der Vorgang des Kohlens u. Entkohlens verfolgt. W-Drähte mit großen Krystallkörnern wurden teilweise gekohlt u. Schliffe hergestellt, um festzustellen, ob die Kohleng. längs der Krystallgrenzen schneller fortschreitet. Es wurde gefunden, daß die Carbidschicht von gleichförmiger Stärke war, unabhängig von Krystallgrenzen. Die Entkohlung ist weniger gleichmäßig. Ein durch Erhitzen im Vakuum auf hohe Temp. teilweise entkohlter Faden hatte stellenweise vollständig entkohlte Körner, die im W₂C zerstreut lagen, u. parallele Schichten von entkohltem W in jedem W₂C-Krystall, sowie eine Schicht von vollkommen entkohltem W auf der Außenseite. Eine Methode zur Best. des F. von W₂C wurde auf die Beobachtung gegründet, daß etwas gekohlte u. auf hohe Temp. erhitzte Drähte einer Perlenschnur glichen, da das Carbid geschmolzen war u. sich in Tropfen längs des W-Kernes gesammelt hatte. Der F. des W₂C wurde bei 3000 ± 15° absol. ermittelt. Es ist aber angebracht, anzunehmen, daß die Oberfläche bei der Versuchsanordnung sich etwas entkohlte. (Journ. physical Chem. 33. 688–91. Mai.)

WILKE.

H. L. Cox und I. Backhurst, *Die Wirkung einer Zugspannung auf die Röntgenstrahlenreflexionen eines Wolframdrahtes bei Zimmertemperatur*. Die Vff. nahmen Lauediagramme eines W-Drahtes von 0,2 mm Durchmesser auf, der sich in einer kleinen Zugvorr. befand. Die Aufnahmen erfolgten bei Zugkräften von 2–104 Tons pro Quadrat Zoll. Eine Veränderung des Lauediagramms zeigte sich erst bei der plast. Deformation oberhalb 88 Tons. (Philos. Magazine [7] 7. 981–84. Juni.) KYR.

W. Claus, *Gaslöslichkeit in Schmelzen von Rein aluminium und einer Aluminiumlegierung*. Nach gemeinsamen Versuchen mit **S. Briesemeister** und **E. Kajaehne**. Begasungsverss. wurden an Rein-Al-Schmelzen u. einer amerikan. Legierung (8% Cu, 92% Al) vorgenommen. Für N₂, O₂, CO, CO₂ u. SO₂ wurden die Unters. von CZOCHRALSKI (C. 1922. IV. 831) beim Rein-Al bestätigt. Die Löslichkeit von H₂ u. Leuchtgas setzt schon bei tieferen Temp. ein, u. es ist schon in der gewöhnlichen gießereitechn. Behandlung mit einer Schädigung der Schmelzen durch Aufnahme dieser Gase zu rechnen. Für CH₄ u. Äthylen wurde eine schwache Gaslöslichkeit bei 800° festgestellt. Eine ganz außerordentlich hohe Löslichkeit in Gestalt seines Zers.-Prod. H₂ (u. als Schlackenaufschwemmung seines sich umsetzenden Zers.-Prod. O₂) hat merkwürdigerweise der Wasserdampf. Hinsichtlich der Löslichkeit der verschiedenen Gase in den Legierungen sind gegenüber den Rein-Al-Schmelzflüssen keine grundsätzlichen Verschiedenheiten festzustellen. Die untersuchte Legierung zeigte ganz

allgemein eine viel größere Gasaufnahme-fähigkeit für die I. Gase H_2 , Leuchtgas, Methan, Äthylen u. W.-Dampf. Diese Gesetzmäßigkeit erfährt bei gewissen Legierungen noch eine Steigerung. (Ztschr. Metallkunde 21. 268—70. Aug. Berlin-Charlottenburg.)

WILKE.

E. H. Dix, jr. und F. Keller, *Gleichgewichtsbeziehungen in Aluminium-Magnesium-Legierungen hoher Reinheit*. Die Zus. des sehr reinen Al, das in der vorliegenden Unters. benutzt wurde, war 0,016% Cu, 0,009% Si u. 0,020% Fe. Das Mg enthielt 0,00% Si u. Cu, 0,01% an anderen Metallen der 2. Gruppe, 0,00% Fe u. 0,01% Al. Für einige Legierungen, die mehr als 10% Mg enthielten, wurde eine 20%ig. Mg-Härtelegierung hergestellt u. der entsprechende Betrag zum geschmolzenen Al zugegeben. Die Temp. des eutekt. Haltpunktes wurde mittels Abkühlungskurven bei 451° ermittelt. Die maximale Temp. zum Anlassen dieser Legierungen betrug 445°. Die Zeitdauer zur vollständigen Gleichgewichtsherst. beträgt dabei mindestens 72 Stdn. Die Proben zeigten nach den verschiedenen beschriebenen Anlaßbehandlungen ein schwarzes Aussehen, das von einer Zers. der Oberfläche herrührte. Ein Verpacken der Proben in Tuben mit feinzerteilter Al_2O_3 vermeidet dieses Übel. Aus den Unters. der Vf. ergibt sich, daß die Mg-Dest. aus den Proben beim Anlassen die Zus. der Legierungen nicht stark beeinflusst. — Es wird dann auf die unveröffentlichten Unters. von **J. A. Boyer** hingewiesen, der fand, daß eine Legierung mit 37½% Mg beim langsamen Abkühlen einen beträchtlichen Geh. an einem 2. Bestandteil enthielt. Eine Erhöhung des Mg-Geh. über 37½% erhöht die Menge dieses Bestandteiles. Die Konst. Mg_2Al_3 ist demnach sehr unwahrscheinlich, u. der Bestandteil in diesem Bereich ist komplexer zusammengesetzt, als im Schrifttum angegeben. In der vorliegenden Arbeit wird nur der Bestandteil der Al-Mg-Legierungen, die weniger als 30% Mg enthalten, untersucht. Dabei stellen die Legierungen mit 4,29 u. 4,13% Mg die niedrigsten Mg-Konz. dar, die bei 200° überschüssiges β im Gleichgewicht zeigen. Dann wurde die maximale feste Löslichkeit u. die eutekt. Temp. ermittelt. Das Ende der eutekt. Horizontalen muß zwischen einem Geh. von 14,51 u. 14,97% Mg liegen. Auf Grund dieser Ergebnisse ist ein verbessertes Diagramm aufgestellt worden. Die Sättigungsgrenzen für die verschiedenen Temp. sind: 14,9% Mg bei 451°, 11,5% bei 400°, 8,7% bei 350°, 6,4% bei 300°, 4,9% bei 250°, u. 4,0% bei 200°. Die Löslichkeitskurve zeigt so einen Unterschied von rund 11% zwischen der eutekt. u. Raumtemp., was die Ansicht nahelegt, daß die Legierungen durch Wärmebehandlung Änderungen des Aufbaus erfahren müßten. Jedoch ergeben sich beim Sandgießen von Legierungen mit 10 u. mehr % Mg Schwierigkeiten. Außerdem zeigte eine 10%ig. Legierung auch kaum Wrkkg. bei der künstlichen Alterung. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 187. 17 Seiten. März. New Kensington [Pa.], Aluminium Co. of America.) WILKE.

Edmund Richard Thews, *Legierungen*. Eine Auswahl der gebräuchlichsten u. wichtigsten Legierungen in alphabet. Reihenfolge wird gegeben. „A“ - Al-Legierung (77% Al, 20% Zn u. 3% Cu), Aalener Zn-Legierung, Acieral, Admiralitäts-Geschützbronze, Admos-Metall, Adnic, Advance-Metall, Aeral, Aero-Metall, Aerolit, Aeron, Aeterna-Metall, Aich-Metall, Aix-Blattgold, Ajax-Metalle, Ajax-Plastic-Bronze, Aladar, Alargan, Albatra-Metall u. Albatra-Metall. (Gießerei-Ztg. 26. 450—55. 15/8. Philadelphia [Pa.].) WILKE.

L. Russell van Wert, *Einige Beobachtungen bei der Wärmebehandlung von Muntzmetall*. Ausführlichere Wiedergabe des C. 1929. II. 642 referierten Vortrages. Zwei Erscheinungen, die Spaltstruktur, die unter bestimmten Verhältnissen in einem 60:40 Messing gebildet wird u. ann. Kornwachstum, wurden eingehender erforscht. Schon vor vielen Jahren stellte CARPENTER fest, daß ein Kaltbearbeiten von Muntzmetalllegierungen nach dem Abschrecken aus dem β -Feld ein teilweises Zusammenbrechen der übersätt. β -Lsg. u. die Abscheidung des Löslichen (die α -Lsg.) in den Spaltebenen der β -Körner hervorruft. Während für gewöhnlich die Stelle der größten Instabilität der übersätt. β -Lsg. an den Korngrenzen zu suchen ist, kann gelegentlich auch eine Ausscheidung der α -Lsg. beim Abschrecken innerhalb der β -Polyeder vorkommen. Von Interesse ist, daß von den parallelen Strichen, die die Ggw. ausgeschiedenen α anzeigen, ein Ende u. bei kleineren Körnern beide Enden sich bis zur Korngrenze ausdehnen. Eine Probe, die besonders gut die Struktur zeigte, hatte 0,33% Pb. Vf. hat beobachtet, daß Pb in Beträgen von 0,3% die Stabilität der übersätt. β -Lsg. vermindert, was eine Erklärung für diesen Fall wäre. Die unl. Pb-Kugeln werden vermutlich als Keime für die beginnende Zers. der Körner wirken. Wird die

abgeschreckte, aus homogener, aber metastabiler β -Lsg. bestehende Legierung auf Temp. unter 800° wiedererhitzt, so tritt Zers. unter Ausscheiden von α zu einem viel größeren Ausmaß ein als bei den Spaltebenen. Der allgemein gestreckte Charakter der α -Flächen zeigt an, daß sie längs den Spaltebenen gebildet worden sind. Beim Erhitzen einer abgeschreckten Legierung bricht danach die metastabile β -Lsg. zusammen u. eine Abscheidung des Löslichen in den Spaltflächen der β -Kristalle findet statt. Wird die Temp. genügend erhöht, so findet ein Wiederlösen dieses Löslichen statt. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 180. 8 Seiten. Pittsburg [Pa.], Carnegie Inst. of Technol.) WILKE.

Geoffrey Grime und W. Morris-Jones, Röntgenstrahlenuntersuchung der Kupfer-Magnesiumlegierungen. Die Vff. legten ihrer Unters. das Zustandsdiagramm von SAHMEN (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 57 [1908]. 1) zugrunde u. untersuchten acht Legierungen mittels der Pulvermethode von HULL, insbesondere zwecks Aufklärung der umstrittenen Löslichkeit der Komponenten im festen Zustand. Die Ergebnisse bestätigen in allen wesentlichen Punkten die Befunde von SAHMEN. Zwei Gebiete fester Lsgg. wurden weiterhin gefunden, u. zwar eine Lsg. bis ca. 3% Mg in Cu (α -Phase), u. ein Gebiet fester Lsgg. beiderseits der Verb. Cu₂Mg (β -Phase). Am Mg-Ende des Diagramms wurden keine Anzeichen für Löslichkeit des Cu in Mg gefunden. Die α -Phase besitzt flächenzentriertes Gitter mit einem Parameter, der von dem des Cu 3,610 Å bis auf 3,634 Å ansteigt. Die β -Phase hat flächenzentrierte Spinellstruktur mit 8 Moll. im Elementarbereich u. 7,003—7,059 Å Parameter nach wachsendem Mg-Geh. Mg₂Cu besetzt ein hexagonales Gitter von 8 Moll. u. Parameter $a_0 = 5,281$ Å bei einem Achsenverhältnis von 3,464. (Philos. Magazine [7] 7. 1113—34. Juni. Swansea, Univ. Coll.) KYROPOULOS.

A. J. Lyon, Festigkeit und Duktilität werden durch die Dicke und die Wärmebehandlung beeinflusst. Die Wrkg. der Querschnittstärke u. des Wiedererhitzens während verschiedener Zeitdauern zwischen 150 u. 370° auf die Festigkeit einer 40%ig. Cu-Al-Legierung wurde untersucht. Hiernach hat die Querschnittstärke einen stärkeren Einfluß auf die Zugfestigkeit u. Duktilität der wärmebehandelten als der gegossenen Legierung. Die Zerreißfestigkeit der 1,5-Zoll-Probe, wärmebehandelt (abgeschreckt, aber nicht gealtert), betrug nur 61% der Festigkeit einer 0,5-Zoll-Probe der gleichen Behandlung. Die gegossenen Proben zeigen 80% der n. Werte für die Zerreißfestigkeit. Die in der Arbeit gegebenen Kurven lassen erkennen, daß die Festigkeit sich proportional dem Querschnittsdurchmesser ändert, eine 0,75-Zoll-Probe hat rund 90% der Normalproben-Festigkeit im wärmebehandelten Zustand. Die Duktilität der wärmebehandelten Legierung vermindert sich mit kleinen Erhöhungen des Querschnittsdurchmessers schnell u. dann tritt nach einer weiteren Erhöhung wenig Änderung ein. Ein deutlicher Knick in der Kurve bei Proben mit 0,75 Zoll im Durchmesser ist feststellbar, u. Querschnitte oberhalb dieser Stärke geben kaum Dehnungen, die viel über 35% der n. Werte liegen. Eine Verminderung der Duktilität der gegossenen Legierung ist weniger deutlich u. ebenso ist kaum eine Härteänderung in der wärmebehandelten, noch in der Gußlegierung mit der verschiedenen Probengröße feststellbar. — Künstliche Härtung bei 150° für mindestens 15 Stdn. ist bei starkwandigen Gußstücken empfehlenswert. Deutlich ist eine erhöhte Festigkeit nach der künstlichen Härtung bemerkbar, u. der prozentuale Dehnungsverlust ist entsprechend einem niedrigen Anfangswert niedrig. Die Duktilität dieser Legierung im vollkommen gealterten Zustande ist jedoch der der höheren Cu-Al- u. Al-Cu-Mg-Legierungen in dünnen u. dicken Querschnitten überlegen. Die Proportionalitätsgrenze erhöht sich schneller u. zu einem größeren Ausmaße beim künstlichen Altern als die Zerreißfestigkeit. Eine Alterung bei 205° 1 Stde. lang ruft prakt. die gleichen Resultate hervor wie eine 16-std. Alterung bei 150°. Für die reinen Al-Cu-Legierungen ist die günstigste Alterungstemp. bei 150° u. nicht bei 205°. Zum Schluß zeigt Vf. die Stabilität der physikal. Eigg. dieser Legierung bei höheren als den n. Temp. Ein fortdauerndes Aussetzen einer Wärme von 260° läßt die wärmebehandelte u. abgeschreckte Legierung bei genügend langer Dauer in den angelassenen Zustand übergehen. (Foundry 57. 550—53. 1/7. Dayton [Ohio], Mc Cookfield, army air corps.) WILKE.

R. A. Ragatz, Herstellung dünner Proben für die mikroskopische Untersuchung. Bei der Herst. der Schnitte an Blech oder Draht nimmt man am besten eine Juweliersäge mit einem feinzähni gem Blech. Findet dabei immer noch Verbiegung statt, so muß man leider dann eine Schere nehmen. Bei einigen Proben ist die Form so, daß, wenn man den Sägeschnitt versucht, starkes Biegen des Metalles eintritt. In diesem

Falle ist es notwendig, den ganzen Gegenstand vorübergehend in ein Unterstützungsmittel, wie Paraffin, einzulagern. Wegen der niedrigen Rekrystallisationstemp. des Zn ist es ebenfalls angebracht, Paraffin als Einfassungsmaterial zu verwenden. Gebrannter Gips ist gut bei Schneiden von Zn-Batteriebehältern. Dann werden die Vor- teile des Reinigungs- u. Plattierungsverf. klargelegt. Die Proben müssen mit einem Metall plattiert werden, das keine Schwierigkeiten beim darauf folgenden Ätzen gibt. Cu hat sich bei Fe, Stahl, Cu, Messing, Bronze, Ni u. Al bewährt. Beim Plattieren von Fe, Stahl u. Al ist es notwendig, zuerst in einem Cyanidbad u. dann in einem sauren CuSO_4 -Bade zu arbeiten. Zn-Proben müssen mit Zn in ZnSO_4 -Bad überzogen werden. Über die Einfassungsmaterialien ist im Schrifttum bisher wenig veröffentlicht worden. Deshalb werden Verss. unternommen, um zu bestimmen, welche Materialien für die gebräuchlichsten Metalle u. Legierungen am geeignetsten sind. Das Lipowitzmetall wird bei 100° angewandt. Mit Ausnahme von Zn können fast alle Metalle damit um- gossen werden. Weiter wurde ein Fe-Zement unter dem Handelsnamen Smooth-On in vielen Fällen als gut festgestellt (14 g mit 1,5 ccm W. angerührt). Bleiglätte u. Glycerinzement wird am besten mit 16 g u. 2 ccm Glycerin hergerichtet. Für Zn ist das Material nicht geeignet. Mit 6 g MgO u. 4 ccm einer gesätt. MgCl_2 -Lsg. erhält man einen plast. Magnesia-zement. Da das MgCl_2 etwas korrodieren kann, so ist es am besten in diesem Falle, die Probe zu plattieren u. Stahl usw. zu vermeiden. Weiter wird die Verwendung von S, harzartigen Materialien, Pb-Sn-Loten, von Zementen aus ZnO u. ZnCl_2 -Lsgg. u. Glas erörtert. In einer Tabelle sind dann die Ergebnisse des Einlegens der Proben in verschiedene Einfassungsmittel u. ihr Verh. beim späteren Ätzen zu- sammengestellt. In jedem Falle werden die Eigg. der Ätzung, sowie der Einfluß des Ätzmittels auf das Einfassungsmaterial festgestellt. Es gibt danach kein Material, das gute Ergebnisse mit allen Metallen liefert. In der tabellar. Zusammenstellung sind aufgezählt: niedrig C-haltiger Stahldraht u. Stahlblech, hoch C-haltiger Stahl, Cu- Blech, 70/30 Messingblech, Zinkblech, Ni-Draht u. Al-Draht. Die Ergebnisse werden zum Schluß diskutiert. (Mining and Metallurgy 10. 372—79. Aug. Madison [Wis.], Univ. Wisconsin.)

WILKE.

W. Rohn, Bimetal. Die Vereinigung der beiden Metallschichten eines Bimetalls kann durch Vernieten, Verlöten oder am besten durch Verschweißen erfolgen. Erst in neuester Zeit werden diese Streifen verwandt, um bei bestimmten Temp. Vorgänge einmalig auszulösen, oder dauernd zu steuern. Sie haben also bei einer einzigen bestimmten Temp. zu arbeiten, u. das Verh. bei den anderen Temp. ist an sich bedeutungslos im Gegensatz zur früheren Benutzung bei Thermometern. Die Komponente mit der größeren Wärmeausdehnung steht auf der Außenseite unter Zugspannung, auf der Innenseite unter Druckspannung. Die Komponente mit der kleineren Ausdehnung steht umgekehrt in der Nachbarschaft der Grenzfläche unter Zugspannung, auf der Innenseite unter Druckspannung. An dem Bimetal Invar-Pb wird gezeigt, daß nur Komponenten mit gleicher Festigkeit u. möglichst gleicher u. hoher Elastizität zum Bimetal zu kombinieren sind. Die Umwandlungen der Ni-Fe-Legierungen mit Ni-Gehh. zwischen 22 u. 27%, die beim Bimetal unerwünscht sind, verschwinden, wenn man ihnen etwa 5% Mo zusetzt. Diese Mo-haltigen Ni-Fe-Legierungen haben auch eine besonders hohe Wärmeausdehnung, die sogar die von Cu übertrifft, so daß diese Legierungen zur Herst. von Bimetallen ganz besonders geeignet erscheinen. Vf. zeigt dann in einem Schaubild die Wärmeausbiegung einer größeren Anzahl verschiedener Bimetallkombinationen in Abhängigkeit von der Temp. Für eine bestimmte Arbeitstemp. ist keineswegs diejenige Kombination die günstigste, die bis zu dieser Arbeitstemp. die größte Gesamtausbiegung besitzt, sondern vielmehr eignet sich am besten ein Bimetal, das in unmittelbarer Nachbarschaft der beabsichtigten Arbeits- temp. die größte Änderung der Ausbiegung aufweist. Im neueren Apparatebau verwendet man häufig Streifen, die durch Stromdurchgang direkt geheizt werden. Es müssen also noch die spezif. Widerstände in Ohm je m/qmm berücksichtigt werden. Wenn man die Empfindlichkeit (d. h. die Ausbiegung) eines Bimetalstreifens durch Vergrößerung seiner Länge oder Verringerung seiner Dicke steigern will, dabei aber zur Betätigung eines Kontaktes oder einer Auslösung genügende Kraft behalten will, muß man entweder zugleich seine Dicke oder seine Breite entsprechend vergrößern. Nach Verss. besteht keinerlei Bedenken gegen die Verbreiterung der Bimetalstreifen. Zum Schluß werden noch einige Angaben über die Prüfverf. für Bimetal gemacht. (Ztschr. Metallkunde 21. 259—64. Aug. Hanau.)

WILKE.

Fritz Eisenkolb, Säureprüfung im Beizereibetrieb. Die Vor- u. Nachteile von

H₂SO₄ u. HCl werden aufgezählt. Nach den Erfahrungen des Vf. sind 66°-H₂SO₄ mit einem As-Geh. bis zu 0,01% u. 22°-HCl mit einem As-Geh. bis 0,005% ohne nachteilige Folgen anwendbar. Eine qualitative Prüfung auf As kann man leicht nach BLATTNER u. BRASSEUR (Chem.-Ztg. 28 [1904]. 211) ausführen. Dann wird über die Messung der freien Säure in Beizbädern berichtet u. eine neuere, dafür bestimmte Meßvorr. beschrieben. Sie wird von der Eisenwerke-A.-G. Rothau-Neuderk in Prag hergestellt. Ihr liegt die Tatsache zugrunde, daß eine bestimmte Menge Säure eine ganz bestimmte Menge CO₂ aus Carbonaten entwickelt, die im Überschuß zugegeben werden. (Stahl u. Eisen 49. 1162—64. 8/8. Rothau.) WILKE.

J. Calvet, *Über den Einfluß verschiedener Salze auf die Auflösung des reinen Aluminiums in Salzsäure.* (Vgl. C. 1928. I. 2241 u. 1929. II. 348.) Geprüft wurde der Einfluß kleiner Mengen von Salzen auf die Passivitätsperiode von reinem Al in einer 0,5-n. HCl-Lsg., nämlich der Chloride des Pt, Au, Hg, Cu, Sn, Pb, Ni, Fe, Zn, Mn, Na, NH₄ u. UO₂ u. des AgNO₃. Vom Pt-Salz genügen 0,21 mg je l, um sogleich, 0,042 mg, um im Verlauf von 2 Tagen eine Einw. hervorzurufen. Viel weniger kräftig ist die Wrkg. äquivalenter Au-Mengen. Hg wirkt nur in stärkster Konz., kleine Mengen Cu haben keinen sichtbaren Einfluß, Ni wirkt beträchtlich. Alle anderen Salze sind selbst in erheblichen Mengen ohne Einfluß. Bei 2,5-n. HCl setzt der Zusatz von wenigen mg Cu-Salz die Induktionsperiode von 2—3 Tagen auf 2—3 Stdn. herab, während die Angriffsgeschwindigkeit nur um etwa 20% gesteigert wird; HgCl₂-Zusatz ruft eigenartige unregelmäßige u. diskontinuierliche Erscheinungen hervor, erst zeigt sich keine Einw., dann plötzlich stürm. Angriff. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 183—86. 22/7.)

BLOCH.

P. Fischer, *Über die Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen in Salzsäure.* Vf. untersucht die Länge der Induktionsperiode u. die Lösungsgeschwindigkeit von reinem Zn u. Zn in Legierungen mit Pt, Sb, Ag, As, Pb u. Hg in 0,5-n. u. 1-n. HCl. Reines Zn löst sich sehr langsam (Induktionsperiode 1—2 Tage). In der angegebenen Reihenfolge bewirkt Pt die größte Beschleunigung, Hg die größte Verzögerung der Lösungsgeschwindigkeit; beide sind außerdem von der Menge des beilegierten Elements abhängig. Die Reihenfolge der Legierungen mit abnehmender Lösungsgeschwindigkeit ist zugleich die der steigenden Wasserstoffüberspannungen. Die Theorie der Lokalelemente findet nicht in dem Sinne auf diese Vorgänge Anwendung, daß die Größe der EK. der entstehenden Elemente proportional der Lösungsgeschwindigkeit sei. Vielmehr ist die Zahl u. die Wirksamkeit der Lokalelemente ausschlaggebend, u. diese Eigenschaften wiederum hängen von der mechan. Vorbehandlung der Legierungen ab. (Ztschr. Elektrochem. 35. 502—505. Aug. Kiew, Polytechn. Inst.)

PIETSCH-WILCKE.

H. A. Bedworth, *Der Widerstand von Cu-Si-Mn-Legierungen gegen die Korrosion durch Säuren.* Vf. untersucht die Korrosion von Cu-Si-Mn-Legierungen mit 0,5—4% Si u. 0,2—1,2% Mn, wobei das Verhältnis Mn: Si angenähert gleich 1:3 gehalten wird, in 10%ig. HCl u. H₂SO₄ bei 60°. Die Korrosionsbeständigkeit steigt dabei wesentlich bis zu Gehh. von 3% Si bzw. 1% Mn, u. nimmt weiterhin kaum noch zu. Hartgezogene Drähte mit mehr als 2% Si haben einen bedeutend höheren Gewichtsverlust durch Korrosion als Drähte gleicher Zus., welche während 1/2 Stde. auf 750° angelassen waren. Die Korrosion sinkt besonders stark bei steigenden Si-Gehh. von 0,5—2%. Mit abnehmendem Si-Geb. (von 2—0,5%) nähert sich der Gewichtsverlust von angelassenen Drähten dem von hartgezogenen Drähten. Auch die Tensionskraft wird durch Zusatz von Si erhöht. Hartgezogene Drähte mit 4% Si u. 1,2% Mn haben einen höheren Verlust an Tensionskraft als angelassene Drähte gleicher Zus. u. hartgezogene Drähte mit 3,2% Si u. 0,9% Mn. Vf. führt dies darauf zurück, daß in der 4%ig. Legierung kleine ungel. Teilchen von Mn₂Si vorhanden sind, deren schädliche Wrkg. beim Anlassen zerstört wird. Die Kurven der Dehnung in Abhängigkeit vom Si-Geh. vor u. nach der Korrosion verlaufen fast parallel u. liegen nach der Korrosion ein wenig niedriger. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 189. 12 Seiten. März. Waterbury, Conn.)

COHN.

Ulric R. Evans, *Die Passivität der Metalle und ihre Beziehung zu den Korrosionsproblemen.* Vor allem die europ. Arbeiten über dieses Gebiet werden erschöpfend behandelt. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 205. 23 Seiten. Mai. Cambridge [England], Univ.)

WILKE.

C. E. Reinhard, *Korrosion von Metallen im Lehigh-Tal.* Vf. zeigt, welche große Änderungen die Korrosionsbeständigkeit einer Reihe von Metallen in Abhängigkeit von den atmosphär. Bedingungen (Industrie- oder ländlicher Bezirk u. a.) erfährt.

(Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 190. 7 Seiten. März. Palmerton, Pa.)

COHN.

Melville F. Coolbaugh und **John Burns Read**, Denver, V. St. A., *Behandlung schwefelhaltiger Erze*. Die zerkleinerten Erze werden bei Ggw. eines Chlorides, besonders NaCl, der Einw. von SO₂ oder SO₂ u. O₂ ausgesetzt u. dann mit W. ausgelaugt. Die Umwandlung der vorhandenen Sulfide in Sulfate wird durch die Ggw. des Chlorids beschleunigt u. vervollständigt. (A. P. 1 719 534 vom 27/6. 1924, ausg. 2/7. 1929.)

KÜHLING.

Hans Neumark, Frankfurt a. M., *Aufarbeitung von Lösungen, welche beim Auslaugen abgerösteter Erze entstanden sind*. Die Lsgg. werden durch Zementieren mittels Fe vom Cu, durch aufeinanderfolgendes Ausfrieren u. Behandeln mit z. B. CaCl₂ vom Na₂SO₄ u. durch Einleiten H₂S enthaltender, vorzugsweise Koksöfengase vom Zn befreit. Die kupfer-, sulfat- u. zinkfreie Lsg. kann auf Fe₂O₃ verarbeitet werden. (A. P. 1 720 138 vom 9/11. 1927, ausg. 9/7. 1929. D. Prior. 20/11. 1926.)

KÜHLING.

Soc. an. John Cockerill, Seraing, übert. von: **Arthur Jules François Joseph Cousin**, Jemeppe sur Meuse, *Reduktion von Metalloxyden*. (A. P. 1 714 767 vom 14/3. 1923, ausg. 28/5. 1929. Blg. Prior. 18/5. 1922. — C. 1923. IV. 876 [F. P. 557 668].) KÜH.

American Metal Co., Ltd., New York, übert. von: **Erich Kirmse** und **Walter Schopper**, Hamburg, *Austreiben von Arsen aus Erzen, Speisen u. dgl.* Die Rohstoffe werden mit schwefelhaltigen Stoffen u. Kohle gemischt, um eine selbst brennende Mischung zu erhalten u. diese unter Zuführung von Luftmengen verbrannt, welche die Entstehung von COS veranlassen. (A. P. 1 718 825 vom 29/10. 1927, ausg. 25/6. 1929. D. Prior. 3/3. 1927.)

KÜHLING.

Comstock & Wescott, Inc., Boston, übert. von: **E. W. Wescott**, Niagara Falls, V. St. A., *Verarbeiten von Eisenerzen*. (E. P. 306 107 vom 17/5. 1928, Auszug veröff. 17/4. 1929. Prior. 16/2. 1928. — C. 1929. I. 2466.)

KÜHLING.

Ludlum Steel Co., Watervliet, übert. von: **Ralph P. de Vries**, Menands und **Henry A. de Fries**, Albany, V. St. A., *Ferroaluminium*. Abfälle von Stahl oder Gußeisen werden geschmolzen, mit der eben ausreichenden Menge Al desoxydiert u. der Schmelze dann eine Menge Al zugefügt, welche bis zu 60% vom Gewicht der Mischung beträgt. (A. P. 1 718 685 vom 25/4. 1927, ausg. 25/6. 1929.)

KÜHLING.

Hilliary Eldridge, übert. von: **Martha Kieslich Eldridge** und **Mary Elliot Mc Ghee**, Oakland und **Elizabeth Waldron**, Albany, V. St. A., *Gleichzeitige Erzeugung von Gußeisen und Calciumcarbid*. Gemische von CaCO₃, Kohle u. Fe₂O₄ werden im Lichtbogen geschmolzen. (A. P. 1 719 970 vom 8/3. 1927, ausg. 9/7. 1929.)

KÜHLING.

Henry Edwin Coley, England, *Reduktion von Zinkerzen, -oxyden u. dgl.* Die Rohstoffe werden mittels KW-stoffe reduziert, die entweichenden Dämpfe von unten her durch einen mit Kühlmantel versehenen Turm geleitet, von dessen Oberfläche eine zerstäubte Fl. herabströmt, welche die metall. von den nicht metall. Anteilen der Dämpfe trennt u. sie einer Filterpresse zuführt. (F. P. 659 422 vom 23/8. 1928, ausg. 28/6. 1929. E. Prior. 14/9. 1927.)

KÜHLING.

New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: **Frank G. Breyer**, Palmerton, V. St. A., *Zinkdestillation*. (A. P. 1 712 133 vom 10/2. 1927, ausg. 7/5. 1929. — C. 1928. II. 2749.)

KÜHLING.

Italo Cavalli, Padua, *Gewinnung von Quecksilber auf nassem Wege aus rohen oder gerösteten Erzen*. (D. R. P. 480 713 Kl. 40 a vom 21/9. 1927, ausg. 8/8. 1929. It. Prior. 24/9. 1926. — C. 1928. II. 1714.)

KÜHLING.

Aluminium-Industrie-Akt.-Ges., Neuhausen, *Elektrolytische Gewinnung von reinem Aluminium*. (D. R. P. 480 549 Kl. 40 c vom 23/11. 1926, ausg. 5/3. 1929. — C. 1928. I. 1326.)

KÜHLING.

B. Jirotko, Berlin, *Aluminium*. (E. P. 305 149 vom 28/10. 1927, ausg. 28/2. 1929. — C. 1929. I. 802 [F. P. 645 341].)

KÜHLING.

Oneida Community, Ltd., übert. von: **Daniel Gray** und **Richard O. Bailey**, Oneida und **William S. Murray**, Utica, V. St. A., *Nicht schmutzendes Silber und Silberlegierungen*. Die aus Silber oder Silberlegierungen bestehenden Gegenstände werden bei Temp. von 145—155° den Dämpfen von Hg ausgesetzt. (A. P. 1 719 365 vom 3/4. 1924, ausg. 2/7. 1929.)

KÜHLING.

Co Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Legierungen*. (F. P. 656 128 vom 20/6. 1928, ausg. 27/4. 1929. A. Prior. 22/6. 1927. — C. 1929. II. 93 [A. P. 1 706 154].)

KÜHLING.

Gustaaf Verdickt, Gent, *Legierung*, bestehend aus 5 Teilen Pb, 1 Teil Sb u. $\frac{1}{4}$ Teil Zn. Die Legierung ist zur Herst. von Packungen geeignet. Sie ist gegen hohe Temp., Druck u. saure Dämpfe beständig. (A. P. 1 720 065 vom 22/10. 1927, ausg. 9/7. 1929.) KÜHLING.

Dow Chemical Co., übert. von: **John A. Gann**, Midland, V. St. A., *Magnesiumlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Mg 3—12% Cu u. je 1—4% Al u. Cd. Sie sind durch Festigkeit, Gießfähigkeit u. gute Bearbeitbarkeit ausgezeichnet. (A. P. 1 718 642 vom 18/10. 1922, ausg. 25/6. 1929.) KÜHLING.

Spencer Thermostat Co., Cambridge, übert. von: **Laurence K. Marshall**, West Somerville, V. St. A., *Bimetall*. Zwecks Herst. von Thermostaten wird ein aus 2 Metallen bestehender Block wiederholt k. gewalzt, dann wiederholt auf etwa 800° erhitzt u. anschließend von neuem wiederholt k. gewalzt. (A. P. 1 718 750 vom 26/2. 1925, ausg. 25/6. 1929.) KÜHLING.

Western Gold & Platinum Works, übert. von: **Charles A. Overmire**, San Francisco, V. St. A., *Schmelz- und Gießgefäße für Edelmetallegerierungen*. Die Gefäße werden hergestellt aus Gemischen von etwa 75% MgO u. 25% CaSO₄. (A. P. 1 719 276 vom 23/5. 1928, ausg. 2/7. 1929.) KÜHLING.

Aladar Pacz, Cleveland, V. St. A., *Versehen von Metall, das vorwiegend oder gänzlich aus Aluminium besteht, mit einem unregelmäßig gesprenkelten Überzug*. (D. R. P. 480 720 Kl. 48 d vom 2/12. 1926, ausg. 8/8. 1929. A. Prior. 10/2. u. 15/2. 1926. — C. 1927. I. 2604.) KÜHLING.

Aluminium-Walzwerke Singen, Dr. **Lauber**, **Neher Co. G. m. b. H.**, Singen (Hohentwiel), *Befestigung von Metallfolie auf einer Unterlage* unter Anwendung eines wasserunl. u. in der Wärme nicht erweichenden Klebstoffes, welcher zu seiner Abbindung weder der Verdunstung eines Lösungsm., noch des Zutritts von Luft, noch einer Temp.-Verminderung bedarf. Event. wird vorher die Folie mit gewöhnlichem Leim auf einen durchlässigen Unterlagsstoff aufgeklebt u. das so erzeugte Prod. auf der endgültigen Unterlage mit dem vorher beschriebenen Klebstoff befestigt. — Z. B. wird eine fortlaufende Folienbahn mit Lsgg. von Celluloseestern, z. B. viscosen Acetatlacken, wie Cellonlack, überzogen u. alsdann mit einer Papierbahn oder Webstoffbahn verklebt. An Stelle der Celluloseesterlsgg. sind auch Harz- oder Kautschuklsgg., Metalleisen (Bleiflaster), gelatinierende Firnisse u. ähnliche Prodd., wie Bakelitfirnisse, verwendbar. Man kann auch Mischungen von verschiedenen Klebstoffen verwenden, z. B. ausgeblasenem Leinöl oder Holzöl, Kolophonium u. Kautschuk oder Guttapercha. (Schwz. P. 132 329 vom 21/11. 1927, ausg. 17/6. 1929. D. Prior. 22/11. 1926.) M. F. MÜLLER.

Colin R. Bowers, Los Angeles, übert. von: **James H. Anderson**, Stockton, V. St. A., *Löt- und Härtemittel*, bestehend aus je 1 Teil Na₂B₄O₇, NH₄Cl, Venetianischrot, NaHCO₃, NaCl u. $\frac{1}{4}$ Teil Kokspulver. (A. P. 1 718 917 vom 3/1. 1929, ausg. 25/6. 1929.) KÜHLING.

J. Birchard Green, Chicago, V. St. A., *Lötstäbe*. Beim Gießen von Stahl zu Lötstäben wird eine möglichst hohe Temp., z. B. etwa 1540°, eingehalten. Die erhaltenen Stäbe enthalten an der Oberfläche geringere (weniger als 0,026%) Mengen von Schwefel als im Innern. Das bedingt, daß das Metall von Beizfl. nicht angegriffen wird u. keinen H₂ aufnimmt. (A. P. 1 720 039 vom 10/12. 1925, ausg. 9/7. 1929.) KÜHLING.

R. T. Vanderbilt Co. Inc., New York, übert. von: **George D. Chamberlain**, Ashland, V. St. A., *Beizen von Metallen*. Zwecks Verhinderung oder Verringerung des Angriffes der aus verd., nicht oxydierenden Säuren bestehenden Beizfl. werden diesen 1. Kondensationsprod. von Aldehyden u. organ. Aminen, vorzugsweise das Kondensationsprod. von Aldol u. α -Naphthylamin oder Diphenylguanidin oder 2. arom. Aminen, wie Dibenzylanilin oder 1,8-Naphthylendiamin zugesetzt. (A. PP. 1 719 649 vom 11/1. 1927 u. 1 719 650 vom 19/2. 1927, ausg. 2/7. 1929.) KÜHLING.

R. T. Vanderbilt Co. Inc., New York, übert. von: **George D. Chamberlain**, Ashland, V. St. A., *Beizbäder für Metalle*. Den aus verd., nicht oxydierenden Säuren, wie H₂SO₄ bestehenden Beizbädern werden kleine Mengen eines Kondensationsprod. einer stickstoffhaltigen Base u. eines Ketons zugesetzt, z. B. das Prod., welches beim Sättigen von CaCl₂ enthaltendem Aceton mit NH₃ erhalten wird, oder von Hexamethylentetramin. Der Zusatz verhindert oder verzögert den Angriff der Beizfl. auf das Metall. (A. PP. 1 719 167 u. 1 719 168 vom 11/1. 1927, ausg. 2/7. 1929.) KÜHL.

William Howard Cole, Paris, *Rostschutz*. In konz. Lsgg. von H₃PO₄ werden bei höchstens 90° Fe, Zn, Al u. Cr oder Cr₂O₃ für sich gel., die Lsgg. bis zu einer Konz.

von 2^o Bé. verd. u. gemischt. Zu 1 l dieser Mischung wird 4 ccm einer Lsg. gegeben, welche auf 1/2 l W. enthält: 25 g K₂Cr₂O₇, 70 g K₂CrO₄, 25 g NH₄H₂PO₄ u. 5 g Naphthalin. Das Erzeugnis dient zum Bestreichen der zu schützenden Metalle. (A. P. 1 719 464 vom 11/3. 1929, ausg. 2/7. 1929. E. Prior. 29/1. 1929.) KÜHLING.

Ludwig Erenyi, Zagreb (Jugoslavien), *Einrichtung zum Schutz von Metallflächen gegen Korrosion*. Von den Stellen der zu reinigenden etc. Flächen aus werden elektromagnet. Wellen erzeugt, u. zwar mit Hilfe von Entladungsröhren, wobei Spannungen von über 700 V verwendet werden. Als Entladungsröhre dient wenigstens eine Elektronenröhre; die elektr. Energie wird mit Hilfe von Kondensatoren oder von Selbstinduktion zugeführt. Event. gehen die elektr. Wellen von einer Mehrzahl von Stellen der zu reinigenden Stellen aus. — Z. B. wird eine Wechselstromquelle von wenigstens 100 V benutzt, in deren Stromkreis eine elektr. Entladungsröhre u. mindestens eine Kapazität vorhanden ist. Im Stromkreis der Wechselstromquelle ist wenigstens eine Selbstinduktion vorgesehen. An Hand einer Zeichnung ist eine Anlage beschrieben. (Schwz. P. 132 326 vom 7/12. 1926, ausg. 17/6. 1929. Jugoslav. Priorr. 3/2. u. 12/11. 1926.) M. F. MÜLLER.

IX. Organische Präparate.

Hermann Suida, Österreich, *Gewinnung von konzentrierter Essigsäure* aus verd. Säure durch Extraktion mit einem oberhalb 150° sd. Ester einer ein- oder mehrbas. cycl. Carbonsäure in einer Rieselsäule derart, daß das W. abdest. u. die konz. Essigsäure mit dem Extraktionsmittel, das in W. so gut wie unl. sein muß, sich im unteren Teil der Säule ansammelt. Als Extraktionsmittel dient z. B. Phthalsäurediäthyl- oder -dibutylester, Naphthensäure- oder höher sd. Benzoesäureester. (F. P. 658 960 vom 13/8. 1928, ausg. 22/6. 1929. D. Prior. 15/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Fritz Lange, Elberfeld, *Depolymerisation von Kohlenhydraten*. (A. P. 1 714 565 vom 16/3. 1927, ausg. 28/5. 1929. D. Prior. 17/3. 1926. — C. 1928. II. 1818 [290377].) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung einer schwefelhaltigen organischen Arsenverbindung*. (Schwz. P. 131 735 vom 2/9. 1927, ausg. 16/5. 1929. D. Prior. 6/9. 1926. Zus. zu Schwz. P. 130 271; C. 1929. II. 651. — C. 1929. II. 651 [E. P. 300716].) ALTPETER.

Newport Co., Carrollville, Wisconsin, übert. von: John M. Tinker und Ivan Gubelmann, South Milwaukee, *Herstellung von in Orthostellung aromatisch acylierten Benzoesäureverbindungen* aus Phthalsäureanhydrid u. Bzl. oder einer Bzl.-Verb. in Ggw. von AlCl₃. Das Kondensationsprod. wird in einem großen Überschuß eines organ. Lösungsm. gel., z. B. in Bzl., Toluol, Chlorbenzol u. dgl., u. auf Eis u. W. gegossen, wobei die Temp. nicht über 25° steigen soll. Dabei bilden sich 3 Schichten. Zunächst wird noch eine Mineralsäure zugesetzt, um das Aluminium, resp. Aluminiumsalz zu binden. Darauf werden die drei Schichten getrennt. Die wss. Schicht enthält das AlCl₃ gel., die zweite Schicht enthält die ausgefallte acylierte Benzoesäure u. die dritte Schicht besteht aus dem Bzl.- etc.-Lösungsm. Die wss. Schicht wird abgelassen. Die beiden übrigen Schichten werden alkal. gemacht, wodurch die Säure in Lsg. geht, u. das Lösungsm. wird dann mit W.-Dampf abdest. Durch Ansäuern des Rückstandes wird die acylierte Benzoesäure gewonnen. (A. P. 1 713 569 vom 2/4. 1928, ausg. 21/5. 1929.) M. F. MÜLLER.

Hans Stenzl, Basel, *Darstellung von C-Alkyl- und C-Aralkylderivaten der Resorcin-carbonsäuren*. (A. P. 1 697 332 vom 1/6. 1927, ausg. 1/1. 1929. D. Prior. 4/6. 1926. — C. 1928. II. 1487 [D. R. P. 464 529].) NOUVEL.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung von aromatischem Tetrahydro-N-äthyl-β-naphthylamin* durch katalyt. Hydrierung von N-Äthyl-β-naphthylamin. — 85,6 Teile N-Äthyl-β-naphthylamin werden in 285 Teilen A. gel. u. unter Zusatz von 15 Teilen Nickelkatalysator mit H₂ unter Druck behandelt. Bei 94—100° u. 30 at Druck findet eine lebhaftere H₂-Aufnahme statt, die nach Absorption von 4 Atomen H₂ aufhört. Das hydrierte Prod. wird durch fraktionierte Dest. isoliert. (Schwz. P. 130 836 vom 8/4. 1927, ausg. 1/3. 1929. Zus. zu Schwz. P. 130 423; C. 1929. I. 2694.) M. F. MÜLLER.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: Oskar Spengler, Dessau, und Werner Müller, Leipzig, *Darstellung von rhodanhaltigen aromatischen Verbindungen*. (A. P. 1 687 596 vom 2/9. 1925, ausg. 16/10. 1928. D. Prior. 24/9. 1924. — C. 1926. II. 1695 [E. P. 240 420].) ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

F. Scholefield, *Kunstseidenbleiche*. Vf. bespricht die Wrkg. von Bleichmitteln auf Viscosekunstseide u. weist auf die Faktoren hin, die beim Bleichvorgang eine Kontrollierung brauchen. Er behandelt besonders die neueren Unterss. über die Wrkg. des Lichtes in Verb. mit Alkalien u. Bleichmitteln auf Kunstseide, die mit bestimmten Farbstoffen gefärbt ist, wobei er deren Bedeutung in bezug auf das Bleichen von Stoffen hervorhebt, die farbige Kunstseide u. farbige Baumwolleffekte enthalten. (Ray. Rec. 3. 123—24. 9/8.)
BRAUNS.

Grasselli Dyestuffs Corp., New York, übert. von: **Winfried Hentrich**, Wiesdorf a. Rh., **Rudolf Knoche**, Leverkusen a. Rh., und **Max Hardtmann**, Wiesdorf a. Rh., *Färben von Kunstseide aus Celluloseestern, -äthern oder ihren Umwandlungsprodukten*. (A. P. 1 711 890 vom 10/9. 1927, ausg. 7/5. 1929. D. Prior. 22/9. 1926. — C. 1928. II. 2064 [F. P. 640 746].)
FRANZ.

Ernst Buri, Zürich, *Umdruckverfahren*, gemäß D. R. P. 452440, dad. gek., daß von den Stoffen, mit denen nach dem Kolorierverf. des D. R. P. 475619 eine Gelatineschicht behandelt wird, mindestens einer umdruckfähig gemacht wird u. daß der durch Umdruck entstandene Farbauszug auf einen anderen nach einem beliebigen Verf. mittels einer zweiten Druckfläche hergestellten Farbton desselben Bildes aufgedruckt wird. (D. R. P. 480 363 Kl. 15k vom 6/1. 1928, ausg. 31/7. 1929. Zus. zu D. R. P. 452440; C. 1928. I. 259.)
ENGEROFF.

Tokio Elektrizitäts-Ges., Tokio, (Erfinder: **Sylvester Boyer**), *Aufbringen von Zeichnungen und Mustern auf Quarz*. Man bringt zunächst auf dem Quarz einen Überzug von Holzöl oder Leinölfirnis durch angemessene Wärme zum Erstarren u. trägt alsdann in diese Schutzschicht die gewünschten Zeichnungen oder Muster ein. Alsdann läßt man h. HF zur Einw. gelangen. (Japan. P. 79 479 vom 25/2. 1927, ausg. 23/1. 1929. A. Prior. 2/3. 1926.)
IMADA u. ENGEROFF.

Frank T. Bailey und **Wilson Austin**, New York, *Bleiweiß*. Gemische von PbO, Pb(OH)₂, gegebenenfalls Bleistaub, Essigsäure u. W. werden in einem geschlossenen drehbaren Behälter, den die Mischung von W., Pb usw. etwa zu 1/3 erfüllt, unter Bearbeitung mit einer Rührwelle der gemeinschaftlichen Einw. von Luft u. CO₂ ausgesetzt, wobei die Menge der CO₂ genau geregelt wird. (A. P. 1 720 196 vom 28/1. 1926, ausg. 9/7. 1929.)
KÜHLING.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Alfred Guenther**, Köln-Riehl, **Alfred Thauss**, Köln-Deutz, und **Gustav Mauthe**, Köln-Holweide, Deutschland, *Haltbare Lösungen von 2,3-Oxynaphthoesäurearylidinen für die Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser*. (A. P. 1 709 976 vom 16/12. 1927, ausg. 23/4. 1929. D. Prior. 17/12. 1926. — C. 1929. II. 799 [E. P. 307 777].)
FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Wilhelm Schumacher**, Sossenheim bei Höchst a. M., und **Carl Seib**, Höchst a. M., *Herstellung von 2,3- und 2,5-Dichlor-4-amino-1-methylbenzol*. (A. P. 1 712 173 vom 3/2. 1928, ausg. 7/5. 1929. D. Prior. 30/3. 1926. — C. 1929. I. 3149 [E. P. 294 078].)
NOUVEL.

Warren F. Bleecker, Boulder, V. St. A., *Leuchtkörper*. Ein geeigneter Träger wird mit einem Lack überzogen, dieser in frischem Zustand mit dem Pulver eines unter der Einw. einer Strahlungsquelle leuchtenden Stoffes, wie ZnS, eingestäubt, die M. mit der Lsg. eines radioakt. Stoffes übergossen, gegebenenfalls der radioakt. Stoff mittels einer Sulfatlsg. ausgefällt u. das Ganze mit Lack überzogen. (A. P. 1 718 626 vom 9/10. 1922, ausg. 25/6. 1929.)
KÜHLING.

Frederick Curd, London, übert. von: **Henry Montague Mines**, Liverpool, *Leuchtmassen*. (A. P. 1 716 972 vom 10/5. 1926, ausg. 11/6. 1929. E. Prior. 18/5. 1925. — C. 1926. I. 3103 [E. P. 245 612].)
KÜHLING.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. Sinowjew, *Die Herstellung von Lacköl durch Entwässerung*. Die Befreiung fetter Öle von den Schleimstoffen, die zur Herst. von Lacköl nötig ist u. die meist durch Behandlung des Öles mit Bleicherde bei erhöhter Temp. ausgeführt wird, läßt sich einfacher u. billiger durch langsames Erhitzen des Öles auf 140—150° unter Durchblasen eines erwärmten Gases erzielen. Dadurch tritt eine Entwässerung des Öles ein, die die Schleimstoffe verhindert, zu koagulieren u. auszufallen. Die Entwässerung

wird am bequemsten so ausgeführt, daß man das Öl langsam erwärmt (auf 140—150°) u. sodann auf die gleiche Temp. erwärmte CO₂ oder ein anderes inertes Gas einleitet. Das austretende, mit H₂O gesätt. Gas wird durch Abkühlen auf Zimmertemp. vom größten Teil des H₂O befreit u. kann wieder zum Entwässern des Öles verwendet werden. Dadurch ist es möglich, die Entwässerung des Öles im geschlossenen Kreislauf auszuführen, wodurch die Gasverluste sehr gering gehalten werden können. Die Eig. des so gewonnenen Lacköles unterscheiden sich in keiner Weise von denen des durch Behandlung mit Bleicherde hergestellten. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 1 (42). 12—16. Januar. Moskau.) RÖLL.

Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert-G. m. b. H., Amöneburg, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Veredelung rezenter Naturharze.* (D. R. P. 480 488 Kl. 22h vom 27/4. 1921, ausg. 3/8. 1929. Zus. zu D. R. P. 440 003; C. 1927. II. 1100. — C. 1928. II. 1040.) THIEL.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, übert. von: **Alphonse Gams und Gustav Widmer**, *Herstellung eines Harnstoffmaldehydkondensationsproduktes.* (A. P. 1 718 901 vom 17/2. 1926, ausg. 25/6. 1929. Schwz. Prior. 10/3. 1925. — C. 1927. II. 982 [F. P. 611 271].) M. F. MÜLLER.

Theodore F. Bradley, Montclair (New Jersey), *Herstellung eines Kunstharzes aus einem mehrwertigen Alkohol u. einer mehrbas. Säure unter Zusatz von natürlichen Harzen, wie Kongokopal u. (oder) Kolophonium, u. event. eines Bindemittels.* — 1000 Teile *Kopal*, 246 Teile *Phthalsäureanhydrid* u. 203 Teile *Glycerin* werden unter Rühren auf 230° erhitzt u. ausgegossen oder in Bzl., Toluol, Bzl.-A.-Gemisch oder Bzl.-Acetongemisch gel. u. Füllmittel zugesetzt. — 500 g *Kolophonium*, 500 g *Kopal*, 246 g *Phthalsäureanhydrid* u. 203 g *Glycerin* werden in gleicher Weise verarbeitet. — 18 Teile *Phthalsäureanhydrid*, 21 Teile *Glycerin* u. 81 Teile *Kolophonium* werden in einem Al.-Gefäß unter Rühren innerhalb 2½—3 Stdn. auf 290° erhitzt, dann wird die M. auf 200° abgekühlt u. ausgegossen. In gleicher Weise wird ein Gemisch von 740 g *Phthalsäureanhydrid*, 420 g *Glycerin*, 920 g *Kolophonium* verarbeitet. Die Prodd. werden durch Heißverpressen geformt. (A. P. 1 722 554 vom 29/5. 1924, ausg. 30/7. 1929.) M. F. MÜLLER.

Carleton Ellis, Montclair (New Jersey), *Herstellung eines Kunstharzes aus Kolophonium oder anderen natürlichen Harzen u. Phthalsäure oder anderen organ. Säuren unter Zusatz von Glycerin in An- oder Abwesenheit von katalyt. wirksamen Stoffen.* — Z. B. werden 500 Teile *Phthalsäureanhydrid*, 33 Teile *Glycerin* u. 75 Teile *Kolophonium* auf 250—260° unter lebhaftem Rühren erhitzt. Darauf werden noch 10 Teile *Glycerin* nachgegeben u. die M. auf 290° erhitzt. Das Prod. ist in Bzl. u. in h. A. l. — Eine Reihe von Harzen wird hergestellt durch Verwendung von 100 Teilen *Kolophonium* u. Gemischen von z. B.:

Phthalsäure	Glycerin	Phthalsäure	Glycerin
1. 50 Teile	48 Teile	4. 15 Teile	25 Teile
2. 30 „	35 „	5. 9 „	21 „
3. 21 „	24 „		

Die Herst. geschieht ähnlich wie vorher beschrieben. Event. werden noch Alkalien, z. B. Ca(OH)₂ oder Ba(OH)₂, oder Säuren, wie H₃PO₄, oder bas. Substanzen, wie ZnO, MgO, zugesetzt. Das *Kolophonium* kann auch durch *Schellack* oder *Kopale* ersetzt werden. — Z. B. werden gleiche Teile *Phthalsäure*, *Glycerin* u. *Schellack* auf 295° erhitzt u. ebenso ein Gemisch aus 75 Teilen *Kongokopal*, 50 Teilen *Phthalsäure* u. 35 Teilen *Glycerin*. (A. P. 1 722 566 vom 26/12. 1922, ausg. 30/7. 1929.) M. F. MÜ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., und **Alfred Thauss**, Köln a. Rh., *Herstellung von nicht färbenden Thioderivaten der Phenole.* (E. P. 298 280 vom 11/7. 1927, ausg. 1/11. 1928. Zus. zu E. P. 173 313; C. 1922. II. 746. F. P. 637 701 vom 13/7. 1927, ausg. 7/5. 1928. D. Prior. 15/7. 1926. — C. 1929. I. 2834 [Schwz. P. 129 266].) NOUVEL.

Van Schaack Bros. Chemical Works, Inc., Chicago, übert. von: **Robert Calvert**, Wilmette, Illinois, V. St. A., *Pyroxylinmassen.* Als Lösungsm. verwendet man das *Acetat* des *Methylisobutylcarbinols*, CH₃·CO₂·CH(CH₃)·CH₂·CH(CH₃)₂, Kp.₇₄₈ 146°. Man kann den Lsgg. andere Lösungsmm., wie den *Monomethyläther* des *Athylen-glykols* u. *Weichmachungsmittel*, wie *Dibutylphthalat*, zusetzen. Die Lsgg. sollen als *Lacke* verwendet werden. (A. P. 1 702 151 vom 26/1. 1928, ausg. 12/2. 1929.) FRZ.

J. Scheiber, Leipzig, *Öle für Lacke usw.* Man erhitzt Ricinolsäure oder das Gemisch der fetten Säuren des Ricinusöls längere Zeit, um unter W.-Abspaltung eine isomere Linolsäure zu erhalten, die mit Glycerin oder anderen Polyalkoholen verestert wird. Bei überschüssigem Glycerin kann nachträglich Veresterung mit Harzen durchgeführt werden. Derartige Prodd., mit Lösungsm. versetzt, ergeben Lacke, deren Trockengeschwindigkeit sich durch Siccative beeinflussen läßt. (E. P. 306 452 vom 9/2. 1929, Auszug veröff. 17/4. 1929. Prior. 20/2. 1928.) THIEL.

J. Scheiber, Leipzig, *Öle für Anstriche* von erhöhter Trockenfähigkeit werden erhalten, wenn man Gemische von Fettsäuren von gut trocknenden, u. von wenig oder nicht trocknenden Ölen einer gemeinsamen Veresterung mit Glycerin oder anderen Polyalkoholen unterwirft. Überschüssiges Glycerin wird mit Harzen verestert. Oder man erhitzt Fettsäuregemische mit fetten Ölen zwecks Umesterung u. verestert die freien Säuren mit Glycerin. Auch kann das Fettsäuregemisch gut trocknender Öle ganz oder teilweise durch ein Gemisch isomerer Linolsäuren ersetzt werden. (E. P. 306 453 vom 9/2. 1929, Auszug veröff. 17/4. 1929. Prior. 20/2. 1928.) THIEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Herstellung färbbarer und lichtecht gefärbter alkoholischer Lacke*, gek. durch die Zugabe von geringen Mengen organ. oder anorgan. starker Säuren, saurer Salze oder löslicher Nitrate zu den mit bas. Farbstoffen zu färbenden oder gefärbten Lacken. — Man löst in 100 Tln. alkoh. Lack 0,5 Tle. konz. *Perchlorsäure* u. 0,25 Tle. kryst. *Malachitgrün* oder 0,25 Tle. *Viktoriablauf B* u. 0,5 Tl. *Uranyl nitrat*. Die so erhaltenen Lacke sind lichtecht. (F. P. 658 243 vom 28/7. 1928, ausg. 14/6. 1929. D. Prior. 19/8. 1927.) THIEL.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

L. Francesconi, *Ursprung der ätherischen Öle in der Pflanze*. IV. (III. vgl. C. 1928. II. 1272.) Besprochen werden die Öle der verschiedenen Citrusarten: Citrone, Mandarine, Orange u. Bergamotte. An der Synthese der Öle nehmen maßgebenden Einfluß Baldriansäure, Baldrianaldehyd u. Amylalkohol. Näheres im Original. (Riv. It. Essenze Profumi 11. 78—83. 15/4.) GRIMME.

A. R. Penfold, *Die natürlichen chemischen Hilfsquellen an australischen Pflanzenprodukten*. Teil I. Vf. gibt eine Übersicht über die in Australien gewinnbaren äth. Öle, insbesondere die aus Eucalyptusarten. (Journ. chem. Education 6. 1195—1205. Juli/Aug. Sydney, Technolog. Museum.) BEHRLE.

Guido Rovesti, *Die Pfefferminze und ihre Industrie in Italien*. Sammelbericht unter Berücksichtigung der Botanik, Verwendung in der Medizin, Likörfabrikation u. Parfümerie, Kultur in Italien, Ölgewinnung u. Eig. des Öles, Handel u. Ausblicke für die Zukunft. (Riv. Ital. Essenze Profumi 11. 43—69. 15/3.) GRIMME.

—, *Amerikanische Pfefferminzdestillation*. Referat über einen von U. S. Department of Agriculture veröffentlichten Aufsatz von ARTHUR F. SIEVERS, welcher die Arten der Pfefferminzpflanze, die Kultur, Ernte, Dest., Ölausbeuten, Produktion u. Produktionskosten u. Verbrauch des Öls beschreibt. Abbildungen. (Perfumery essent. Oil Record 20. 221—25. 23/7.) ELLMER.

W. Treff und **H. Wittrisch**, *Über deutsches ätherisches Gartennelkenextraktöl*. (Vgl. C. 1926. II. 2124.) Das l. c. beschriebene äther. Gartennelkenextraktöl wurde in größerer Menge gewonnen u. seine Reinigung gründlicher durchgeführt. Ausbeute 0,0432²⁰/₁₀₀. $D_{15}^{20} 1,0375$, $\alpha_{D100} = -0^{\circ} 39'$, SZ. 16,8, EZ. AZ. 247,8. Es sollte ermittelt werden, wie weit der Geruch der Blüte der Gartennelke mit dem der Gewürznelke in materiellen Zusammenhang zu bringen war. Nach Entfernung von Spuren Aldehyden u. Säuren wurde der Geh. an Phenolen, prim. Alkoholen u. Estern in der üblichen Weise ermittelt. Es ergab sich folgende ungefähre Zus. in %: *Eugenol* 30, *Phenyläthylalkohol* 7, *Benzylbenzoat* 40, *Benzylsalicylat* 5, *Methylsalicylat* 1, unbekannte Bestandteile (darunter wenig Keton) 17. (Journ. prakt. Chem. [2] 122. 332—39. Juli. Gröba u. Leipzig, HEINE & Co. A.-G.) LINDENBAUM.

F. Pirrone, *Geruch und chemische Struktur*. Sammelbericht über die heutigen Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Geruch u. chem. Struktur, Erhöhung oder Erniedrigung der Geruchsintensität durch eingeführte Radikale. (Riv. Ital. Essenze Profumi 11. 2—5. 73—78. 15/4.) GRIMME.

—, *Flecke von Parfümen und kosmetischen Präparaten zu entfernen*. Prakt. Anweisung zur Entfernung von Flecken aller Art aus Stoffen, Marmor, Holz u. Schmuckstücken. (Seifensieder-Ztg. 56. Parfümeur 3. 62. 27/6.) ELLMER.

W. Warenzew, *Die Bedeutung laboratoriumsmäßiger Bestimmungen für die Bewertung des Rohmaterials und die Kontrolle der Produktion.* Die laboratoriumsmäßige Best. ätherischer Öle im Rohmaterial durch Dest. ist eine Wiederholung der bei der Fabrikation angewandten Vorgänge in verkleinertem Maßstab. Sie kann daher keineswegs den wahren Geh. des Materials an äth. Öl ergeben, sondern bestenfalls einen mit der techn. Ausbeute übereinstimmenden Wert. Alle Verluste bei der Fabrikation durch Verseifung der Ester, durch Bindung der Öle an Glucoside u. dgl. bleiben auch bei der laboratoriumsmäßigen Best. bestehen. Vf. fordert daher den Ersatz der bisher üblichen Best.-Methode durch eine andere, die nicht eine Kopie der Gewinnungsmethode ist u. dadurch deren Fehler u. Verluste in sich trägt. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 1 (42). 9—12. Jan. Moskau.) RÖLL.

Manuel Drona y Surio, *Nuevo formulario de perfumes y cosméticos.* Tomos I u. II. Madrid: Espasa-Calpe 1929. (227 u. 244 S.) 8°. Los dos tomos en tela. 7.—

XV. Gärungsgewerbe.

K. Täufel und **M. Rusch**, *Zur Kenntnis des Fettes der Gerste und ihrer Mälzungsprodukte.*

Fett von:	Gerste	Malz	Putzereikeimen	Saukeimen	Trebern
Ölsäure %	26,5	18,1	18,1	25,3	19,1
Linolsäure %	43,7	30,1	30,1	25,5	43,8
Linolensäure %	0,44	0,49	0,49	0,48	0,47
Palmitinsäure %	7,4	4,0	4,0	4,2	7,6
Stearinsäure %	2,6	9,6	9,6	9,0	8,7
Unverseifbares %	5,4	26,0	26,0	23,2	7,7

(Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 422—31. Mai. München, Forschungsanst. f. Lebensmittelchem.) GROSZFELD.

H. Bausch, *Die Entwicklung der Celluloseverzuckerung und Holzspiritusgewinnung.* Geschichtlicher Überblick u. Besprechung der neueren Verff. (Ztschr. angew. Chem. 42. 790—91. 27/7. Berlin.) SIEBERT.

A. Chaston Chapman und **F. A. Hatch**, *Die höher siedenden Anteile eines jugoslavischen Fuselöls.* I. Mitt. *Die basischen Bestandteile.* Durch Fraktionierung eines jugoslav. Fuselöls wurden 31,5% eines über 131° sd. Anteiles erhalten, die wiederum fraktioniert wurden. In der Fraktion von 140—200° konnte *Trimethylpyrazin*, C₇H₁₀N₂, festgestellt u. als *Pikrat* vom F. 140—141° isoliert werden; ferner wurde in der gleichen Fraktion die Ggw. von *Tetramethylpyrazin*, C₈H₁₂N₂, erkannt, das als *Dipikrat*, F. 193°, isoliert wurde. In geringerer Menge waren zwei dem Tetramethylpyrazin isomere Basen vorhanden vom Kp. 184—185°, wahrscheinlich *Äthylpyrazine*. — In den zwischen 200 u. 227° sd. höheren Anteilen waren höhere Homologe enthalten, von denen eines als *Verb.* C₉H₁₄N₂, Kp. 202°, isoliert wurde; *Pikrat*, F. 127°. Weiter wurde eine *Verb.* C₁₀H₁₆N₂ festgestellt. Pyridin oder Kollidin waren nicht vorhanden, ebensowenig 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrazin. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T. 97—100. 3/5.) SIEBERT.

Erich Walter, *Eine weitere Verwendung der Milchsäure in der Getränkeindustrie.* Bei vergleichenden Verss. über h. Inversion von Zuckerlsgg. mit Milchsäure, Weinsäure u. Citronensäure wurde gefunden, daß die Milchsäure in ihrer Wrkg. den beiden anderen nicht nachsteht, dazu aber einen besonders weißen Sirup liefert. (Destillateur u. Likörfabrikant 42. 534—36. 15/8. Berlin SW. 61, Hagelbergerstr. 1.) GROSZFELD.

Wenzl Adolf Kurz, Schwechat bei Wien, und **Karl Koller**, Budapest, *Vorrichtung zum Darren von Malz* mittels einer mit Überdruck arbeitenden Gasfeuerung. Aus einem zentralen Rauchgaskanal unter dem Boden des Darraumes ist ein System von gleichmäßig verteilten Gasheizkörpern abgezweigt. Die horizontal oder vertikal angeordneten Gasheizkörper bestehen aus Rippenrohren u. unter jedem Rippenrohr ist je eine Luftspalte angeordnet, die in einen Lufterhitzungsraum münden, wobei über dem Lufterhitzungsraum mit Isolierungshülse versehene Pfeifen gleichmäßig verteilt angeordnet sind, die über dem Boden in den Darraum münden. Unter dem Boden des Darraums ist ein freier Raum angeordnet, in den zwecks Kühlen des Bodens

Frischlufft von außen einströmen kann. Die Frischluftzuführung in den Kühlraum unter dem Boden des Darrraums wird durch einen Ventilator erhöht. An Hand mehrerer Zeichnungen ist die App. beschrieben. (Oe. P. 113 312 vom 26/11. 1926, ausg. 25/5. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Selbi (*Société d'Exploitation de Licences de Brevets Industriels*), Schweiz, Gewinnung von Alkohol bei der Hefegärung, der als Nebenprod. entsteht, unter Durchleiten von Luft u. Absorption des mitgerissenen A. in einer mit W., Öl oder einem anderen Lösungsm. berieselten Kolonne; evtl. werden die verbrauchten u. gekühlten Maischen zum Rieseln benutzt u. dabei gleichzeitig mit A. angereichert. (F. P. 647 879 vom 13/1. 1928, ausg. 3/12. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Nicolas Navrotzky, Frankreich, Gewinnung von Alkohol aus Backschwaden (Nachtrag zu dem E. P. 305 223; C. 1929. II. 504), die insbesondere beim Backen von Brot sich entwickeln. Die mit A. beladenen W.-Dämpfe werden durch eine Reihe kleiner, luftgekühlter Kolonnen geleitet u. fraktioniert kondensiert. Die Kolonnen sind mit Metallschnitzeln gefüllt. In den ersten Türmen kondensiert sich vornehmlich der W.-Dampf u. das Kondensat wird in den Ofen wieder zurückgeführt. Das in den hinteren Türmen erhaltene alkoholreiche Kondensat wird in ein Sammelgefäß geführt. An Hand mehrerer Zeichnungen ist die App. näher beschrieben. (F. P. 649 460 vom 2/2. 1928, ausg. 22/12. 1928.)

M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Max Knopff, *Filtermasse aus Asbest*. Als Filtermasse für Getränke eignet sich wegen ihrer Geruchlosigkeit besonders die sibir. Asbestfaser; der auch noch in Frage kommende kanad. Asbest muß mit dünner Cl₂-Lsg. vorbehandelt werden. (Mineralwasser-Fabrikant 33. 751. 22/6. Hannover.)

SPLITTGERBER.

Jifi Krasl, *Verschlüsse und Abdichtung von Konservendbüchsen*. (Chemický Obzor 4. 155—58. 31/5.)

MAUTNER.

H. A. Mattill und A. D. Pratt, *Bemerkungen über den Tee als Vitamin-C-Quelle*. Grüner Tee enthält reichlich Vitamin C. Trotzdem sind seine antiskorbut. Eig. nicht sehr hoch zu bewerten. Über die Haltbarkeit des Vitamins im Tee ist Abschließendes noch nicht zu sagen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 82—85. Nov. 1928. Rochester, Univ. of Rochester, Dep. of Vital Economics.)

OPPENHEIMER.

W. Peyer, *Über eine neue Verwendung des Sterkuliagummi oder indischen Traganths*. In Gemeinschaft mit **W. Liebisch** und **K. Rosenthal**. Für die Herst. von Speiseeis wird neuerdings Sterkuliagummi ausgiebig verwendet. Vf. teilt die Unters.-Ergebnisse mehrerer Prodd. der Firma DIETRICH'S Basta-Werk, Berlin, mit (Tabellen): Mineralstoffe, HCl-Unlösliches, SZ., Benzidinrk. Zwei Zeichnungen. (Apoth.-Ztg. 44. 978—79. 14/8. Halle a. d. S., Wissenschaftl. Abtlg. der Firma CAESAR & LORETZ.)

A. MÜLLER.

G. Grow, *Kraftversorgung in einer Molkerei*. Molkereien stellen oft fest, daß bei der Wahl einer Kraftquelle nur eine Ölmaschine oder eine gemeinnützige Einrichtung in Frage käme. Bei der Anlage der WALKER-GORDON Co. bei Juliestown (N. J.) hat die Dieselmachine sich als die vorteilhafteste Quelle erwiesen, was näher ausgeführt wird. (Power 70. 133—34. 23/7.)

WILKE.

R. Lampl, *Die Silofutterbereitung in Bayern*. Geschildert u. in Form von Lichtbildern gezeigt werden: Silomaiserte bei Kloster Ettal, ein Holzrohr-, Klein- u. Ziegelsteinsilo aus hartgebranntem Steinmaterial u. Zementmörtel. Prakt. Angaben über Silobereitung. (Fortschr. d. Landwirtsch. 4. 345—50. 1/6. München, B. Landesanst. f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz.)

GROSZFELD.

Robert Cohn, *Über die Prüfung von Himbeersaft*. Hinweis auf das Vork. von Verfälschungen mit minderwertigen andersartigen Fruchtsäften, deren Nachweis auf Grund der üblichen Kennzahlen nicht, aber vielleicht auf Grund des neuen Sorbitverf. möglich ist. (Braunschweig. Konserven-Ztg. 1929. Nr. 33. 5—6. 14/8. Berlin W 15, Chem. Lab. f. Getränkeind.)

GROSZFELD.

Bakeries Service Corp., Delaware, übert. von: **Curtis J. Patterson**, Kansas City, und **Chastain G. Harrel**, Liberty (Missouri), *Herstellung von Brot aus Mehl, Hefe etc. unter Zusatz einer nicht tox. organ. Säure*, z. B. 0,05—0,1 g Weinsäure auf 1 Pfund Mehl, zum Zweck der Reifeförderung des Klebers. (A. P. 1 722 677 vom 13/3. 1922, ausg. 30/7. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Rubyyette Co., San Francisco, übert. von: **Otto J. Steinwand**, Selma, Kalifornien, *Enthäuten von Früchten*. Man taucht Früchte, z. B. *Trauben* oder *Pflaumen*, zunächst in eine h. schwache Alkalilsg., z. B. von Na_2CO_3 , worauf sie in eine starke Alkalilsg. gebracht u. die Häute abgewaschen werden. (A. P. 1 721 929 vom 14/6. 1926, ausg. 23/7. 1929.) SCHÜTZ.

University of Minnesota, übert. von: **Rodney B. Harvey**, Minnesota, *Bleichen von Pflanzenprodukten*. Man setzt Pflanzenprodd., wie *Sellerie*, *Spargel*, *Endivien* usw. der Einw. von ungesätt. KW-stoffen, z. B. C_2H_4 , in Mischung mit Luft von 1:100 aus. (A. P. 1 721 595 vom 13/11. 1924, ausg. 23/7. 1929.) SCHÜTZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

H. O. Fulson, *Separationsprobleme*. Vortrag über die Wichtigkeit einer sehr scharfen Trennung von Kern u. Schalen. Bemusterung wichtig: Sie sollte ausschließlich im senkrechten Fallrohr zum Schalenpacker erfolgen. Vf. nennt einige kleine apparative Verbesserungen, die sich im Großbetrieb nützlich auswirken. So soll der Boden des dem Huller vorgeschalteten Schütteltroges 7—32 Zoll perforiert werden; anderenfalls gelangen Mengen zerbrochener Saat in den Huller. Ferner empfiehlt er zwei Ammoniak-Kontrollschüttelmaschinen u. den Einbau eines Separators für die von diesen Maschinen kommenden ölhaltigen Schalen. (Cotton Oil Press 13. Nr. 4. 63—65. Aug. Atlanta, Ga.) H. HELLER.

J. Kisber, *Ein neuer Fettspalter aus den Rückständen der Stearinsäuredestillation*. Die mit Oleum sulfurierten Rückstände der Stearinsäuredest. arbeiten unter geeigneten Bedingungen ebenso gut wie die PETROWSCHEN Kontaktmassen (sulfurierte Naphthene). Die erhaltenen Fettsäuren sind wenig dunkler, das Glycerin jedoch heller. Wegen der Billigkeit des Materials hat der Spalter dort Interesse, wo die Spaltungsprodd. einer weiteren Dest. unterworfen werden. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 5. 1176—78. 1928.) TAUBE.

B. Lustig und G. Botstiber, *Zur Methodik der Untersuchung und Identifizierung von Fetten und Fettgemischen*. II. Mitt. *Trübungspunkt und Erstarrungskurven*. (I. vgl. C. 1929. I. 1762.) Ein dünnwandiges Reagensglas von 20 mm Durchmesser ist mittels Korkscheibe in einem solchen von 40 mm Durchmesser befestigt. Im inneren Gefäß läßt man 15 g auf 10—12° über den F. erwärmtes Fett erstarren u. beobachtet mittels in $\frac{1}{10}$ Grade eingeteilten Thermometers Trübungs- u. EP. Als *Trübungspunkt* wird die Temp. angegeben, bei der die von unten aufsteigende Trübung die Hälfte der Hg-Kugel bedeckt. Das Ganze steht in einem Thermostaten mit 12—14° w. W. oder mit Eiswasser bzw. NaCl-Mischung. Der Trübungspunkt läßt sich bis auf 0,2° genau bestimmen u. stellt nach den von den Vf. mitgeteilten Werten ein brauchbares Mittel zur Identifizierung dar. Noch schärfer lassen sich Fette u. deren Gemische durch die Beobachtung des *Erstarrungsvorganges* kennzeichnen. Aus Tabellen u. Kurvenbildern geht hervor, daß die Beobachtung der Temp.-Differenz in Abschnitten von je 10 Min. für jedes Fett verschiedene Thermometerwerte liefert. Schon geringe Beimengungen fremder Fette bedingen einen anderen Kurvenverlauf. Geringe Feuchtigkeit schadet nicht, wohl aber Reste von Lösungsm. Bei den *Kakaofetten* ist auffallend, daß dem anfänglichen Fallen der Temp. bei ca. 18—20° ein Wiederansteigen folgt. Bei anderen Fetten, namentlich bei *Talg*, wird analoges Verh. beobachtet. (Biochem. Ztschr. 204. 46—61. 1/1. Wien III, Chem. Labor. d. Rudolfstiftung.) H. HELLER.

Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges., Berlin, übert. von: **Chemische Fabrik Milch Akt.-Ges.**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Sulfonsäuren*. Weitere Ausbildung des Verf. des E. P. 288 126; C. 1928. II. 291, darin bestehend, daß Mischungen von Neutralfetten, Fettsäuren, Harzen oder hochmolekularen fettähnlichen Substanzen mit Carboxylgruppen, ferner von Oxy- oder Ketosäuren oder deren Anhydriden, Chloriden etc. mit stark sulfonierenden Mitteln oder mit Mischungen von W.-entziehenden u. sulfon. Mitteln mit Ausnahme von Oleum als Kondensationsmittel behandelt werden. Dabei findet nicht allein eine Sulfonierung, sondern gleichzeitig auch eine Kondensation statt. Geeignete Sulfonierungsmittel sind Halogensulfonsäuren zusammen mit P_2O_5 , H_3PO_4 , PCl_3 , POCl_3 u. ähnliche anorgan. Säurechloride oder wasserfreies K_2SO_4 u. Na_2SO_4 als wasserentziehende Mittel. Die $\text{Cl}\cdot\text{SO}_2\text{H}$ kann durch konz. oder rauchende H_2SO_4 als Sulfonierungsmittel ersetzt werden. Die Prodd. oder die Salze der Säuren werden mit organ. Lösungsm., Mineral-

ölen etc. gemischt u. dienen als Netz-, Reinigungs- u. Emulgierungsmittel, ferner zur Herst. von Farbpasten, als Faserschutzmittel, Fettpalter u. zu sonst noch mannigfachen Zwecken, die in der Patentschrift aufgezählt sind. (E. P. 308 280 vom 20/12. 1927, Auszug veröff. 15/5. 1929. D. Prior. 1/4. 1927. Zus. zu E. P. 288 126; C. 1928. II. 291.)

M. F. MÜLLER.

Oel- und Fett-Chemie G. m. b. H., Deutschland, *Gewinnung von Fettsäuren*, die ganz oder nahezu frei von Unverseifbarem sind. Die gut abgedehnten Fettsäuren, insbesondere die Abfallfettsäuren, werden durch Dest. in hohem Vakuum, z. B. unter einem Druck von 4 mm u. weniger, derart zerlegt, daß das Unverseifbare fast vollständig, wenn nicht restlos, im Rückstand verbleibt. Man verwendet zu diesem Zweck eine Destilliervorr. mit einer oder mehreren Kolonnen u. erhält reine, weiße Fettsäuren von 97—99,6%. (F. P. 657 228 vom 10/7. 1928, ausg. 18/5. 1929. D. Prior. 26/8. 1927.)

ENGEROFF.

Hans Schnyder, Zürich, *Herstellung von trockenem Seifenpulver*, dad. gek., daß fl. Seife mit mindestens soviel calcinierter Na_2CO_3 in der Wärme zusammengeknetet wird, daß Na_2CO_3 nicht mehr als 7 Moll. Krystallwasser auf 1 Mol. Na_2CO_3 aufnehmen kann, worauf die M. nach dem Erkalten pulverisiert wird. Man kann auch der Seifenmischung noch NaHCO_3 zufügen. (Schwz. P. 132 321 vom 11/11. 1927, ausg. 17/6. 1929.)

ENGEROFF.

Oel- und Fett-Chemie G. m. b. H., Magdeburg, *Verfahren zur Gewinnung technisch verwertbarer Produkte aus Tallöl*. (D. R. P. 477 829 Kl. 12 o vom 5/12. 1926, ausg. 17/6. 1929. — C. 1928. I. 1596 [E. P. 281 637].)

ENGEROFF.

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

—, *Das Reinigen von öligen Putzfäden*. Zum Reinigen von Putzfäden eignet sich besonders *Cykloran M*, von dem 2% zur Waschflotte zugesetzt werden. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 577—78. 24/7.)

BRAUNS.

R. B. Wolf, New York, *Verfahren und Apparatur zum Bleichen von Zellstoff* mittels Bleichmitteln, z. B. Cl_2 -haltigen Fl., die in feiner Verteilung unter Rühren mit einer Schneckenwelle eingespritzt werden, während gleichzeitig aus zahlreichen Düsen über den Zellstoffbrei Luft geblasen wird. (E. P. 251 205 vom 17/12. 1925, ausg. 20/5. 1926. Prior. 28/7. 1925.)

M. F. MÜLLER.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiastea“, Frankreich, *Einschmierern von Textilfasern*. Man verwendet halbtrocknende, oxydierte pflanzliche Öle, besonders solche aus der Gruppe des *Rapsöls* u. des *Baumwollsamensöls*, allein oder in Mischung mit anderen Schmier- u. Gleitmitteln. Die nach dem Verf. zu verwendenden Schmiermittel eignen sich ganz besonders auch zur Behandlung *künstlicher Seide*, z. B. Acetatseide. (F. P. 660 352 vom 24/12. 1927, ausg. 10/7. 1929.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, (Erfinder: **M. F. Thoma**), *Vorbereitung künstlicher Fasern in Stücken für die Spinnerei*. Die Fäden werden in einem auf mäßige Temp. erhitzten Bad behandelt, das in W. Stoffe enthält, die geeignet sind, die Fasern geschmeidig, wellig, hyroskop., weich im Griff u. glänzend zu machen. Anschließend preßt man die Faser ab, um den größten Teil der Behandlungsfl. zu entfernen u. trocknet in üblicher Weise. Man kann die Behandlung auch zweistufig vornehmen. Das Behandlungsbad hat z. B. folgende Zus.: 100 Tle. W., 3 Tle. Glycerin, 1 Tl. Alkali, $\frac{1}{2}$ Tl. weiche Seife, $\frac{1}{2}$ Tl. Harzöl, 1 Tl. Ölseife in Flocken. An Stelle von Glycerin als *Weichmachungsmittel* kann man auch *Türkischrotöl* verwenden. Als hyroskop. Stoffe können *Glucose*, *Acetin*, MgCl_2 , CaCl_2 , ZnCl_2 zugefügt werden. Die Griffigkeit der Fäden wird durch Zusätze von Essigsäure u. Ameisensäure erhöht. (F. P. 657 352 vom 26/12. 1927, ausg. 22/5. 1929. A. Prior. 27/12. 1926.)

ENGEROFF.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Verfahren zum Behandeln der Kokons von Seidenraupen*. Man setzt die Kokons der Einw. von HCN -Dämpfen, vorteilhaft in Ggw. von Reizmitteln, z. B. in Ggw. von HCHO , aus. Die Behandlung kann bei gewöhnlicher oder auch bei etwas erhöhter Temp. vorgenommen werden. (F. P. 659 737 vom 9/8. 1928, ausg. 2/7. 1929. D. Prior. 12/10. 1927.)

ENGEROFF.

Einar Morterud, Torderod, Norwegen, *Herstellung von Zellstoff* durch Verkochen

von Holz unter gleichzeitiger Gewinnung der entwickelten Gase u. Dämpfe ohne wesentliche Abkühlung der Kochfl. bei gleichzeitig schneller Entleerung des Kochers. Die Fl. wird in einem oder mehreren Gefäßen abgelassen, die unter abfallendem Druck stehen. Die entweichenden flüchtigen Anteile werden kondensiert u. gesammelt, während die Kochfl. ohne stärkere Abkühlung in den Kocher zurückgeführt wird. An Hand mehrerer schemat. Zeichnungen ist das Verf. näher erläutert. (A. P. 1 703 745 vom 25/2. 1927, ausg. 26/2. 1929. N. Prior. 2/3. 1926.) M. F. MÜ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Kupferoxydammoniakcelluloselösungen*. Die Cellulose wird, ohne die übliche vorangehende Quellung, in trockenem Zustand in Kupferoxydammoniak gel. Auf diese Weise gelingt es, die Auflösung der Cellulose innerhalb 6 Stdn. durchzuführen. (F. P. 659 783 vom 30/8 1928, ausg. 3/7. 1929. D. Prior. 7/10. 1927.) ENGEROFF.

Fabriek van Chemische Producten, Holland, *Herstellung von stabilem, hochacetyliertem Celluloseacetat* unter Verwendung von H_2SO_4 oder einem ihrer Derivv. als Katalysator. Man acetyliert Cellulose bis zur völligen Esterifizierung ihres Mol., zerstört den Anhydridüberschuß des Acetylierungsgemisches u. überläßt dann das Gemisch der Ruhe, bis die H_2SO_4 im esterifizierten Cellulosemol. durch Essigsäure ersetzt worden ist. Danach wird das Gemisch in bekannter oder geeigneter Weise weiter behandelt. Das Acetylierungsgemisch wird durch überschüssiges W. gefällt. Das Celluloseacetat wird alsdann gewaschen, getrocknet, in Lösungsm. wieder gel. u. auf *künstliche Seide, Filme, Lacke* weiterverarbeitet. Die Stabilisierung wird z. B. in der Weise bewerkstelligt, indem man in die bei 25° nach 20 Stdn. erhaltene klare Lsg. 50%_{ig}. Essigsäure unter Rühren einträgt u. dafür sorgt, daß keine Temp.-Steigerung eintritt. Das stabilisierte Celluloseacetat enthält nur 0,05% H_2SO_4 . Die aus ihm hergestellte Kunstseide ist kochbeständig. (F. P. 658 324 vom 27/6. 1928, ausg. 15/6. 1929. Holl. Priorr. 16/7., 14/12. 1927 u. 6/1. 1928. E. Priorr. 11/2. u. 7/3. 1928.) ENG.

Oskar Kohorn & Co. und Alfred Perl, Deutschland, *Herstellung von Kunstseide nach dem Naßstreckspinnverfahren*. Man vermeidet, daß in der Spinnvorr. ein Druck entsteht, der geringer ist als der atmosph. Druck. Außerdem verwendet man als Fällbad eine Fl., die vor ihrer Einführung in die Spinnvorr. auf eine Temp. erhitzt worden ist, die ein wenig höher ist als die der Spinnlösung. (F. P. 657 601 vom 17/7. 1928, ausg. 24/5. 1929. Oe. Prior. 18/5. 1929.) ENGEROFF.

Société pour la fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Paris, *Herstellung matter und beschwerter Kunstseide aus Cellulosederivaten*. Zu dem Ref. nach C. 1928. II. 2205 [E. P. 294 623] ist folgendes nachzutragen: Man fällt den zur Spinnlsg. bestimmten Ester oder Äther aus einer Lsg., in der man durch chem. Umsetzung $BaSO_4$ oder ein anderes in W. unl., weißes Mineralsalz gebildet hat. Die bei der Umsetzung entstandenen l. Nebenerzeugnisse werden aus dem gefällten, das unl. Mineralsalz fest einschließenden Cellulosederiv. durch Auswaschen entfernt. Man trocknet alsdann das Cellulosederiv., führt es in üblicher Weise in Lsg. über u. verarbeitet diese Spinnlsg. nach bekanntem Verf. (Schwz. P. 131 560 vom 14/11. 1927, ausg. 16/5. 1929. F. Prior. 29/7. 1927.) ENG.

Société Inoxy, Frankreich, *Kreppfaden aus Kunstseide*. Der Kunstseidefaden wird in dem Zustande, in dem er aus der Spinnvorr. kommt, durch geeignete physikal. oder chem. Mittel, die die innere Struktur des Fadens nicht verändern, z. B. durch Vakuum, Wärme, Trockenmittel, völlig oder teilweise entwässert. Der auf diese Weise ausgetrocknete Faden wird mit wss. Lsg. von Mineralsalzen, Mineralsäuren oder organ. Säuren behandelt, die eine merkliche Wasseraufnahme der Faser vor der Weiterbehandlung verhindern u. auch die Struktur u. die chem. Zus. der Faser nicht verändern. Die Mineralsalze können während des Färbens im fertigen Gewebe verbleiben oder auch entfernt werden. (F. P. 659 472 vom 16/12. 1927, ausg. 28/6. 1929.) ENGEROFF.

Oskar Kohorn & Co. und M. L. Laffetay, Deutschland, *Herstellung von Filmen, Häutchen, Bändern aus Viscoselösungen*. Man kann ungereifte Viscose oder weitgehend bis zu einem Salzpunkt von 3,5% gereifte Viscose verspinnen, wenn man Fällbäder verwendet, die NH_4 -Ion in Form von $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl u. eine Säure enthalten. Die Fällfl. kann außerdem K-Ion, Na-Ion oder Mg-Ion in Form von Sulfaten, Chloriden enthalten. Beispiel: 18% $(NH_4)_2SO_4$, 15% H_2SO_4 . Man erhält sehr feste, streifenfreie Verfahrensprod. (F. P. 657 381 vom 12/5. 1928, ausg. 22/5. 1929.) ENGEROFF.

Oskar Kohorn & Co. und Alwin Jäger, Deutschland, *Herstellung von Fäden, Bändern, Häutchen aus Viscose*. Man fügt zu den Spinnbädern üblicher Zus. Auflösungen von Horn oder Hornabfällen in H_2SO_4 von 40%. Die Lsg. des Horns wird erleichtert, wenn man es einer Vorbehandlung mit Metallsalzlsgg. unterwirft. Wenn die Acidität

der Spinnbäder durch den Zusatz der schwefelsauren Fl. übermäßig hoch wird, fügt man zum Spinnbad vorteilhaft Abfallnatronauge von der Alkalicelluloseherst. hinzu. Man kann nach; dem Verf. ungeriefte u. ausgeriefte Viscose gleich gut verarbeiten. (F. P. 658 992 vom 14/8. 1928, ausg. 22/6. 1929. D. Prior. 26/11. 1927.) ENGEROFF.

Lambertus Alexander van Bergen, Teteringen, Holland, *Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bändern, Filmen u. dgl. aus Viscose.* (D. R. P. 480 519 Kl. 29 b vom 7/5. 1924, ausg. 3/8. 1929. Holl. Prior. 15/5. 1923. — C. 1924. II. 1534 [E. P. 216 125].) ENGEROFF.

Heinrich Hampel, Deutschland, *Ausfließvorrichtung zur Herstellung dünner Folien aus plastischen Massen, insbesondere aus Viscoselösungen*, bestehend aus einem Behälter mit Röhre u. Deckel, zwei umlaufenden Zylindern, die mit eng gegeneinander laufenden Zahnrädern besetzt sind, u. einem Ausflußpalt, unter dem ein Aufnahmeband, dessen Geschwindigkeit regelbar ist, läuft. (F. P. 659 211 vom 28/1. 1928, ausg. 26/6. 1929.) ENGEROFF.

Wanda Stelkens, Deutschland, *Verfahren zum Ausbessern von Textilstoffen* mittels eines aus Celluloseestern oder -äthern hergestellten Gewebes, das durch flüchtige Lösungsm. oder durch Wärme auf den auszubessernden Stoff geklebt wird. (F. P. 659 005 vom 14/8. 1928, ausg. 24/6. 1929.) THIEL.

Karl Küttel, Wien, *Herstellung von Metallglutinaten.* (Oe. P. 112 642 vom 22/4. 1924, ausg. 25/3. 1929. — C. 1927. II. 1317 [F. P. 583656].) ALTPETER.

Lexikon der Papierverarbeitung von Heinrich Biagosch. Bd. 2. Arbeitsverfahren. Etwa 650 S. Lfg. 4. Bog. 13—16. Einfassen—Etikettieren. (S. 193—256.) Berlin: Verlag d. Papier-Zeitg. C. Hofmann 1929. 4°. = Papier-Zeitung. Ausg. B, Beil. 4. Subskr.-Pr. jede Lfg. M. 2.50; f. Bezieher d. Papier-Zeitg. zu erm. Pr.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

A. Thau, *Die Verwertung des Aicherverfahrens zur Tieftemperaturverkohlung in England.* Entgegnung u. Stellungnahme zu den Ausführungen von HIRSCHBERG (vgl. C. 1929. II. 371). (Chem.-Ztg. 53. 527—28. 6/7. Berlin-Grunewald.) SIEBERT.

Sadao Iki, *Über die Beziehung zwischen der Backfähigkeit und dem Wasserabsorptionsvermögen einiger japanischer Kohlen.* (Ind. engin. Chem. 21. 239—41. März. — C. 1929. I. 1768.) BLOCH.

A. Jaeger, *Neue katalytische Methoden zur Ausnutzung von Rohprodukten des Steinkohlenteers.* (Vgl. C. 1929. I. 1769.) Vf. erörtert eingehend die Isolierungsmethode des Anthracens aus dem Anthracenöl durch katalyt. Verbrennung in der Gasphase der bas. Begleitstoffe (Carbazol), sowie evtl. eines Teiles des Phenanthrens. Die Methode ist der üblichen Trennung durch Krystallisation u. Lösen überlegen u. gestattet 90% ig. Ausbeuten an 99% Anthracen. Die Alkylhomologen werden ebenfalls zu Anthracen abgebaut (Oxydation zur Carbonsäure u. Entcarboxylierung), was das Verf. besonders wertvoll macht. Als Katalysatoren kommen „stabilisierte“ Katalysatoren in Frage, die neben speziellen katalyt. Komponenten Salze der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle u. Erden enthalten. Ferner wird die Reindarst. des Anthracens mit Hilfe von Furfurol kurz gestreift. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 6. 18—22.) TAUBE.

B. Maxorow, *Die Abscheidung von Carbazol aus Rohanthracen durch Formaldehyd.* Die Formaldehydmethode gibt nur bei einer vorhergehenden Reinigung mit Xylol (Phenanthren!) gute Resultate, wobei jedoch immer ein geringer Stickstoffgeh. zurückbleibt. Eine scharfe Abnahme des N₂-Geh. tritt erst nach der zweiten oder dritten Behandlung mit der Formaldehydmischung (150 ccm Alkohol, 15 ccm Formaldehyd 40%, 3 g Na₂CO₃ auf 50 g Rohanthracen) ein. Vorher mit KOH bearbeitete Anthracene geben nach der Methode keine nennenswerte Abnahme des Stickstoffs, vermutlich liegen hier N-Verbb. vom Typus des Dicarbazyls vor. Die ganze Operation kann durch Extraktion mit dem sd. Gemisch vereinfacht werden, wobei der Alkohol 30—40% ig gewählt u. die Soda durch Kalk ersetzt werden kann. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 6. 41—45.) TAUBE.

Horst Brückner, *Die technischen Verfahren der Entschwefelung von Gasen.* (Metallbörse 19. 1352—53. 19/6. 1464—65. 3/7. Mülheim a. Ruhr. — C. 1929. II. 114.) BLOCH.

Gustav Egloff, *Das Cracken von Leichtölen in Amerika.* In der beschriebenen Anlage der Universal Oil Product Com p. nach dem System DUBBS werden

in einer Einheit täglich 850 Faß Handelsgasolin erzeugt. Bei Verwendung von Leichtölen (38—40 A. P. I., d. i. Einheiten des American Petroleum Institute) werden zur Erzielung hoher Ausbeuten u. Durchsätze keine hohen Drucke benötigt. (Chemický Obzor 4. 159—63. 31/5.)

Ludwig Hopf, *Zum Problem der Schmiermittelreibung*. Vf. gibt eine kurze Darst. der REYNOLDS-SOMMERFELDSchen hydrodynam. Theorie der Lagerschmierung u. ihrer Voraussetzungen. Die gleichen Überlegungen wie für ein Lager gelten im Falle eines vorbelasteten Gleitschuhes auf geschmierter Oberfläche. Eine der Voraussetzungen der Theorie, auf die Vf. seine besondere Aufmerksamkeit richtet, ist die völlige Erfüllung des Zwischenraumes mit Schmiermittel, sowie das Auftreten negativer Drucke in der Fl. nach den SOMMERFELDSchen Rechnungen. Die meehan. Betrachtung der in Wirklichkeit im allgemeinen vorliegenden Bedingungen ergibt, daß sich jede Zapfenbelastung auf unendlich viele Weisen ins Gleichgewicht setzen kann, solange keine weitere Grenzbedingung gegeben ist. Diese Grenzbedingung ist bisher willkürlich angenommen worden; sie richtet sich im allgemeinen auf eine Annahme, an welcher Stelle die Schmierschicht reißen wird. Ausgehend von der Überlegung, daß jeder Fall von Belastung unter alleiniger Heranziehung der Reibungskräfte unendlich viele Möglichkeiten des Gleichgewichtes bietet, unter denen in Wirklichkeit diejenige eintreten wird, bei der die potentielle Energie am geringsten ist, wo also Zapfen bzw. Gleitschuh am weitesten in Richtung der belastenden Kraft verschoben ist, gibt Vf. einen mathemat. Ansatz für die Behandlung dieses Falles bei einem Gleitschuh. Die numer. Durchführung soll an anderer Stelle gegeben werden. (Probleme der modernen Physik. DEBYE: SOMMERFELD-Festschrift 1928. 183—88. [Leipzig, Hirzel]. Aachen.)

MAUTNER.
KYROPOULOS.

A. Woronow, *Holzkonserrierung mit einem Gemisch von Naphtha und Steinkohlkresosotöl*. Es wurden Mischungen verschiedener Naphthafraktionen u. Sorten mit verschiedenen Steinkohlkresosotölen auf ihre Eignung zur Holzkonserrierung (Schwellen) untersucht. Die Bldg. unl. teeriger Ndd. hielt sich bei geeigneter Wahl der Komponenten in zulässigen Grenzen. Die Holzproben (Eiche u. Kiefer) wurden wie üblich im Autoklaven unter Druck imprägniert. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimicheskoi Promyshlennosti] 5. 1227—30. 1928.)

TAUBE.

W. C. Buell jr., *Berechnung der thermischen Kapazität von brennbaren Gasen*. Mit dem Interesse am verbesserten Ofenbau u. der Sammlung einer größeren Anzahl von Betriebszahlen wird es wünschenswert, die Wärmemenge zu finden, die die verschiedenen Punkte im Ofen in öfteren Zeitabschnitten passiert. Um die übliche Praxis stark zu vereinfachen u. leicht eine eingehende Ofenanalyse zu gestatten, wird die Anwendung von therm. Kapazitätskurven vorgeschlagen, deren Konstruktion besprochen wird. (Fuels and Furnaces 7. 1049—52. Juli.)

WILKE.

A. E. Duram, *Kohlenpulver bei mit Gas gefeuerten Dampfkesseln*. Mit einer solchen Ofenkonstruktion kann die ganze Temp. des Gases im Ofen bei beträchtlicher Erhöhung der Wirksamkeit ausgenutzt werden. Die durchschnittliche Gastemp. ist 450°. Der moderne Kohlenpulverofen hat schon seine Vorteile als ein idealer Gasofen gezeigt. Bei richtigem Aufbau des Ofens u. neuester Brennerkonstruktion wird eine Wirksamkeit von 78—80% erreicht. Mit Kohlenpulver als Hilfsmittel zu den gasgefeuerten Kesseln wird ein Gewinn von 25% bei der Leistungsfähigkeit damit erzielt. Viele Probleme sind in den letzten Jahren bearbeitet worden, wie die Lage der Feuerung, ob das Gas u. die Kohle von der gleichen Seite oder von entgegengesetzten Seiten eintreten sollen, wie die Brenner vor der strahlenden Wärme geschützt werden, wenn sie nicht in Tätigkeit sind usw. Eine moderne Ofenart für Gas- u. Kohlefeuerung hat einen Aschenraum, der Wasserschutz besitzt u. leicht während des Betriebes gereinigt werden kann. Die Rück- u. Seitenwände werden gekühlt, die unteren 3 Reihen der Kesselröhren sind schwankend, um das Schlacken auf ein Minimum zu vermindern, Luft kühlt die Frontseite u. die Seitenwände, die rückwärts der Seitenwand-Wasserkühlung liegen. Die horizontale Gas- u. vertikale Kohlenfeuerung breitet sich am stärksten aus. (Blast Furnace Steel Plant 17. 882—83. 888. Juni. New York, Combustion Engineering Corp.)

WILKE.

Irvin Lavine und **R. L. Sutherland**, *Berechnung einer Braunkohlen-Trockenanlage mit psychrometrischen Schaubildern*. Vff. berechnen auf Grund von psychrometr. Schaubildern (vgl. C. 1928. I. 2738) die Verdampfungstemp., sowie die Sättigungstemp. u. die Menge des wärmeliefernden u. die Feuchtigkeit abführenden umgepumpten Gases für einen konkreten Fall (Braunkohle mit 36% Feuchtigkeit

auf 20% entsprechend dem Feuchtigkeitsgeh. der Luft zu trocknen). (Chem. metallurg. Engin. 36. 425—28. Juli. Univ. of North Dakota.) R. K. MÜLLER.

Zeche Mathias Stinnes, übert. von: **Adolf Correll**, Essen-Ruhr, *Verfahren zur Zerlegung von Steinkohlenurteer in Phenole und Neutralöle*. (A. P. 1 709 309 vom 7/11. 1925, ausg. 16/4. 1929. D. Prior. 10/12. 1924. — C. 1927. I. 547 [D. R. P. 437 410].) NOU.

Standard Oil Co., übert. von: **Henry J. Broderson**, Whiting, Indiana, *Raffinieren von Kohlenwasserstoffölen*. Man erhitzt einen Strom des KW-stoffölestillats auf 80—100° F. u. mischt damit eine Reinigungsfl. (Natriumplumbitlg.) u. leitet das Gemisch unter die Oberfläche der Reaktionsmittellsg. (A. P. 1 698 428 vom 7/6. 1924, ausg. 8/1. 1929.) KAUSCH.

Refiners Ltd., Manchester, England, *Reinigung von Benzol, Petroleumkohlenwasserstoffen u. dergl.* (F. P. 653 833 vom 3/5. 1928, ausg. 28/3. 1929. E. Prior. 8/12. 1927. Aust. P. 14089/28 vom 26/6. 1928, ausg. 19/2. 1929. E. Prior. 8/12. 1927. — C. 1929. I. 2500 [E. P. 303991].) DERSIN.

Standard Oil Co., übert. von: **Francis M. Rogers**, Whiting, Indiana, *Verarbeitung von Rückständen der Öldestillation*. Der Rückstand wird mit einem KW-stofföl von geringerer Viscosität gemischt u. die Mischung mit H₂SO₄ behandelt. Das beigemischte Öl wird vom so behandelten Rückstand getrennt. Das Endprod. ist dann asphaltfrei u. ungefärbt. (A. P. 1 698 452 vom 28/8. 1922, ausg. 8/1. 1929.) KAUSCH.

Standard Oil Co., übert. von: **Oscar E. Bransky** und **Francis M. Rogers**, Whiting, Indiana, *Verarbeitung der Rückstände von Schwerölen bei der Destillation*. Die Rückstände werden mit einem KW-stofföl (Naphtha, Hexan oder Leichtölprod.), das einen Kp. wie das Gasolin besitzt, behandelt. Dann entfernt man das Ungelöste (Asphalt) u. behandelt das verd. Öl mit H₂SO₄. (A. P. 1 698 471 vom 18/1. 1923, ausg. 8/1. 1929.) KAUSCH.

Öle Rolfsen, Larvik (Norwegen), *Herstellung eines Schmieröles für Verbrennungs- u. Explosionsmaschinen, insbesondere für Automobile, bestehend aus Mineralöl, dem 5—10% unvollständig hydriertes Wallfischöl, z. B. ein Öl mit der Jodzahl 110, zugesetzt werden*. Das Wallfischöl wird von Eiweißstoffen u. Verunreinigungen durch Behandlung mit H₂SO₄ gereinigt, dann im Vakuum unterhalb 90° getrocknet, u. schließlich in Ggw. eines Ni-Kieselgurkatalysators bei 160° hydriert. (A. P. 1 717 939 vom 17/6. 1926, ausg. 18/6. 1929. N. Prior. 12/3. 1925.) M. F. MÜLLER.

George Fredric Olsen, Los Angeles, Californien, *Entfernung der Reste von viscosen Ölen aus den Preßkuchen*, die bei der Ölraffination mit Ton etc. anfallen, mittels nicht viscoser Öle von 75 bis 150 sec. Saybold, die als weniger wertvolle Öle bei der Schmierölgewinnung aus Erdölen gewonnen werden u. die durch die Preßkuchen gedrückt werden, wobei sie die viscosen Öle mit sich fortführen. Die abfließenden Öle werden dadurch wertvoller. (A. P. 1 720 144 vom 22/1. 1927, ausg. 9/7. 1929.) M. F. M.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

O. Gerngroß, *Über die Bestimmung des Wassergehaltes im Leim*. Vf. beschreibt das „Soltrocknungsverf.“ zur Best. des Wassergeh. im Leim, bei dem statt des Leimpulvers eine Leimlsg. getrocknet wird, u. das gegenüber dem bisher üblichen Verf. der Leimpulvertrocknung Vorteile besitzt. Einzelne Teile einer Leimtafel, etwa 10—50 g, werden mit der 2½-fachen Menge dest. W. nach Einquellung sorgfältig auf dem W.-Bade zu einem gleichmäßigen Sol gel., auf 30—35° abgekühlt u. auf Grund der Leimeinwaage der Prozentgeh. der Leimlsg. festgestellt. Dann werden etwa 2½ g des Sols in eine tarierte Al-Dose mit dichtschießendem Deckel von 7 cm Durchmesser u. 3,5 cm Höhe eingegossen. Die sofort verschlossene Dose wird nach Abkühlung auf Zimmertemp. gewogen, die Lsg. bei mäßiger Temp. auf dem W.-Bade unter Umschwenken verdampft, so daß sich ein dünner Film bildet, der dann bei 100—105° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz, die meist nach 24 Stdn. erreicht ist, getrocknet wird. Das Soltrocknungsverf. liefert ein wenig höhere Wassergehalte als das Pulvertrocknungsverf., was wohl auf das Entweichen wasserdampfflüchtiger Stoffe beim Eindampfen der Lsg. zurückzuführen ist. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 26. 195—96. 15/6.) SIEBERT.

Gustav Günther, *Die Temperatur bei der Viscositätsbestimmung von Knochen- und Haut- (Leder-) Leimlösungen*. Vf. bespricht die Nachteile der üblichen Viscositätsmessungen von Knochenleimen bei 30° u. von Hautleimen bei 40°, u. lehnt den Vor-

schlag ab, beide Prodd. bei derselben Temp. (40°) zu viscosimetrieren. Maßgebend für die Bewertung eines Leimes ist dessen Verh. bei der prakt. Anwendung. Umfangreiche Fugenfestigkeitsverss. sind im Interesse einer gerechten Beurteilung beider Leimarten erforderlich. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 26. 197—98. 15/6. Berlin, Bureau f. techn.-wirtschaftl. Beratung.) SIEBERT.

H. Stadlinger, *Bei welcher Temperatur sind Leimlösungen auf ihre Viscosität nach Engler zu prüfen?* Berichtigung einiger Zahlen der vorläufigen tabellar. Aufstellung von Prüfungsergebnissen (C. 1929. II. 247). (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 26. 259—60. 5/8.) JUNG.

—, *Leimprüfung*. Bericht über die Verhandlungen des Ausschusses 25 (Leimprüfung) des Deutschen u. Österreich. Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (DVM) am 3/4. 1928 in Berlin. Bestd. des Wassergeh., der Asche, von pH, der Viscosität, des Glutins auf Grund der Gelatinierungsgeschwindigkeit-, „Erstarrungszahlen“; Schmelz- u. Erstarrungspunkt. (Farben-Ztg. 34. 2265—66. 2321. 2377—78. 22/6. 29/6. 6/7.) KÖNIG.

Ernst Buhtz, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Leim aus tierischen Stoffen*, dad. gek., daß man Leimsubstanz mit Hefen in Ggw. von Hefenährlg. behandelt unter solchen Bedingungen, daß starke CO₂-Entw. eintritt, u. danach in an sich bekannter Weise trocknet. — 100 Tle. gequollener u. erwärmter Knochenleim werden bei 30—40° mit 100 Tln. Preßhefe vermischt, 2 Tle. Melasse zugegeben u. die Mischung so lange gerührt, bis CO₂-Entw. einsetzt. Nach Abtöten der Hefe durch Erhitzen wird getrocknet. Ausbeute: 100—125 kg. Das gepulverte Prod. quillt leicht in W. u. bildet ein gutes Bindemittel für Farben. (D. R. P. 479 612 Kl. 22i vom 24/4. 1927, ausg. 19/7. 1929.) THIEL.

Carl Stiepel, Charlottenburg, *Verfahren der Leimgewinnung aus chromgaren Lederabfällen*, 1. dad. gek., daß die Chromfalzspäne vor den einzelnen Arbeitsgängen bei den bekanntesten Entgerbungsverf. zu dünneren Platten gepreßt werden. — 2. dad. gek., daß die Platten in der Weise hergestellt werden, daß in die zu pressenden Späne mechan. Bindemittel, z. B. Fasern, eingelegt werden. (D. R. P. 480 378 Kl. 22i vom 4/2. 1928, ausg. 2/8. 1929.) THIEL.

J. Mayer & Sohn, übert. von: **August Treusch**, Offenbach a. M., und **Richard Würtenberger**, Darmstadt, *Wiedergewinnen von Chrom als Chromat aus chromhaltigen Abfällen*. (A. P. 1 700 657 vom 1/6. 1925, ausg. 29/1. 1929. D. Prior. 16/6. 1924. — C. 1925. II. 2119.) SCHOTTLÄNDER.

J. T. Dixon, Irlams o'th' Height, Salford, *Geformte Gelatine und Klebemittel*. Zur Herst. von Folien u. Fäden wird Gelatine oder auch ihre alkal. Lsg. mit 20—30 Gew.-% verseiften Ölen, z. B. *Lein-* oder *Ricinusöl*, versetzt, wodurch die Biegsamkeit, Festigkeit u. Durchsichtigkeit der Gelatine zunimmt. Bei Zugabe von 1—2% *Phenol* oder *Natron* *KJ* zu dem Prod. erhält man ein für die Herst. von splitterfreiem Glas brauchbares Klebemittel. (E. P. 306 439 vom 18/11. 1927, ausg. 21/3. 1929.) THIEL.

Aichi Uhren und Elektrische Apparate Fabrik Akt.-Ges., Aichi, *Klebstoff*, bestehend aus 20 Tln. *Gelatine*, 80 Tln. *Phenol*, 10 Tln. *Pfefferminzöl*, eignet sich insbesondere, um Gummi auf Metallen zu befestigen. Wenn man dem Klebstoff 19 Tle. *Acetanilid* zufügt, erhält man eine M., mit der man *Celluloid* auf Glasplatten kitten kann. (Japan. P. 79 425 vom 5/5. 1928, ausg. 21/1. 1929.) IMADA u. ENGEROFF.

Roscoe C. Meneray, Council Bluffs (Iowa), *Dichtungsmittel für Automobilkühler, Wasserbehälter, Wasserkessel u. dgl.*, bestehend aus 6,6 Teilen *Al-Pulver*, 1,3 Teilen *Al-Grieß*, 21,3 Teilen NaHCO₃, 4 Teilen Na₂CO₃ u. 66,6 Teilen *Flachssamenmehl*. Das Al-Pulver u. -Grieß wird zunächst mit dem Mehl verrührt u. dann werden die anderen Stoffe zugesetzt. (A. P. 1 722 437 vom 18/5. 1927, ausg. 30/7. 1929.) M. F. MÜLLER.

Joseph K. Burn, Rocky Mount, V. St. A., *Bindemittel*, bestehend aus je 1 Teil Zement u. Eisenpulver u. 2 Teilen PbO. Das Mittel dient zum Dichten leck gewordener Kessel o. dgl. (A. P. 1 719 210 vom 29/10. 1927, ausg. 2/7. 1929.) KÜHLING.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Henry H. Hawling, Ridgefield Park (New Jersey), *Herstellung eines trocknen Schablonenblatts* aus Yoshinopapier, das mit einem Gemisch aus 100 Teilen Casein, 5 Teilen NaOH, 4 Teilen Na-Wolframat, 60 Teilen Glycerin u. 300 Teilen W. über-

zogen wird, u. zwar durch Tauchen oder Auftragen. Die Mischung wird hergestellt durch Auflösen von Na-Wolframat in der Natronlauge, durch Zusetzen von Casein u. später von Glycerin u. dem restlichen W. (A. P. 1 720 897 vom 21/10. 1927, ausg. 16/7. 1929.) M. F. MÜLLER.

Tribune Co., übert. von: **Ernst P. Mars**, Chicago, *Poliersteine*. Fein gemahlener Tripel, PbO u. gegebenenfalls Steinpulver werden trocken gemischt, Glycerin, in welchem zweckmäßig Zucker gel. ist, zugegeben u. die Mischung geformt. (A. P. 1 718 827 vom 17/10. 1925, ausg. 25/6. 1929.) KÜHLING.

A. F. Woodward, Kingston Hill, Surrey, *Reinigungs- und Poliermittel* für angestrichene oder gemalte Flächen, Fenster usw. bestehend aus 1 Pfd. Kreide o. dgl., 1/2 Pfd. Copallack o. dgl., 1 Pint denaturiertem Spiritus u. 1 Pint Paraffinöl, welches Gemisch mit 1 Pint k. W., in dem 1 Unze Borax oder ein anderes Metalloxyde lösendes Mittel oder Wasserweichmachungsmittel gel. ist, vermischt wird. Die Kreide kann auch fortgelassen werden. (E. P. 305 384 vom 29/3. 1928, ausg. 28/2. 1929.) KAUSCH.

Fritz Heldt, Berlin-Reinickendorf, *Reinigungsmittel für Decken, Wände, Tapeten u. dgl.* Man setzt einer aufgekochten $CuSO_4$ -Lsg. Weizenmehl u. Weichhaltungsmittel, wie Petroleum, Glycerin, vl. Öle usw. zu; ferner können noch desinfizierende Stoffe, wie Formalin, zugegeben werden. (Schwz. P. 131 320 vom 8/8. 1928, ausg. 16/4. 1929.) SCHÜTZ.

Wilbert J. Huff, Pittsburgh, *Entfernung von korrodierenden Verunreinigungen*, die sich insbesondere an den Explosionsmaschinenteilen festsetzen, durch Behandlung der Maschinenteile mit einer wss. Emulsion, bestehend aus 30 Teilen Schweineschmalz, 30 Teilen leichtem Schmieröl, 4 Teilen NH_4 -Öleat u. 36 Teilen dest. W. (A. P. 1 719 933 vom 28/1. 1924, ausg. 9/7. 1929.) M. F. MÜLLER.

XXIV. Photographie.

J. M. Eder, *Kurven der Farbenempfindlichkeit einerseits im Sonnenspektrum, andererseits berechnet auf die gleichmäßige spektrale Energieverteilung*. Es wird die Bedeutung der Ergebnisse von JONES u. SANDVIK (C. 1926. II. 317) für die photograph. Praxis kurz diskutiert. (Photogr. Industrie 27. 852—53. 14/8. Wien.) LESZYNSKI.

—, *Ein neues Farbenfiltersensitometer*. Beschreibung eines Farbenfiltersensitometers nach HÜBL (vgl. C. 1929. I. 340). Geeignete Farbfilter haben die folgende Zus.: Blau: Säureviolett + Toluidinblau (event. + Berlinerblau); Rot: Eosin + Filtergelb; Gelb: Filtergelb. (Photogr. Industrie 27. 828—29. 7/8.) LESZYNSKI.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Ffankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Robl**, Mannheim, und **Walter Frankenburger**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung lichtempfindlicher Schichten aus Kollodiumemulsionen*, dad. gek., daß man der Emulsion während oder nach ihrer Herst. ein oder mehrere *Netzmittel* für sich oder zusammen mit einem oder mehreren anderen Stoffen anorgan. oder organ. Natur, wie man sie lichtempfindlichen Schichten zuzusetzen pflegt, zugibt. — Als *Netzmittel* werden verwandt die Salze der Sulfonsäuren, von alkylierten arom. KW-stoffen, z. B. die Salze der propylierten oder butylierten Naphthalinsulfonsäuren. Man kann den *Netzmitteln* außerdem Stoffe wie Zucker u. Tannin zufügen. (D. R. P. 479 275 Kl. 57b vom 25/11. 1927, ausg. 15/7. 1929.) ENGEROFF.

Aalrik Hooite Meursing und **Evert Johan Gratama**, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung eines velourartigen, lichtempfindlichen Papiers für photographische Zwecke*, dad. gek., daß als Schichtträger fertiges, velourartiges Papier verwendet wird. — Man nimmt z. B. ein gut geleimtes Papier, das mit einem in W. swl. *Klebstoff* bestrichen u. alsdann mit feinem, weißen Wollstaub versehen worden ist. (Schwz. P. 129 609 vom 2/7. 1922, ausg. 2/1. 1929. E. Prior. 7/7. 1926.) ENGEROFF.

Ervin Burg, Karlsruhe, *Verfahren zur Beschleunigung der mittels Gase oder Dämpfe bewirkten Entwicklungsprozesse von photographischen und Lichtpauspapieren*, 1. dad. gek., daß der lichtempfindlichen Emulsion hygroskop. Substanzen mit Ausnahme von Kalkverbb. zugesetzt oder nach Fertigstellung des Papiers auf die lichtempfindliche Schicht aufgebracht werden. — 2. dad. gek., daß als hygroskop. Substanz Na-Acetat verwendet wird. (D. R. P. 480 352 Kl. 57 b vom 27/1. 1927, ausg. 8/8. 1929.) ENG.

