

Aus dieser Auffassung des Trübungsvorganges, die Anregungen aus den optischen Verhältnissen der Kolloidchemie übernommen hat, ergibt sich, daß eine Opazität des Trübungsmittels an sich nicht erforderlich, sondern daß das Wesentliche der Unterschied der Brechungsexponenten von Grundmasse und Trübungsmittel ist; daß also mit anderen Worten nicht jedes beliebige Trübungsmittel für ein Glas bestimmter Eigenschaften in Frage kommt.

Die mikroskopischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit haben nun gezeigt, daß sich das Fluoridtrübungsmittel bei schneller Abkühlung durchweg sehr fein verteilt abscheidet, ohne in diesem Zustand bestimmte äußere Umrisse zu zeigen. Da diese Ausscheidungsform wie oben dargelegt, in technischen Emails die beste Trübungswirkung bedingt, so ist hier eine wissenschaftliche Begründung geliefert für die bisher auf Grund empirischer Beobachtungen als besonders günstig erkannte thermische Nachbehandlung, die darin besteht, daß die vom Aufbrennvorgang her noch flüssige Schmelze zunächst brutal abgeschreckt und dann nochmals kurz erhitzt und schnell abgekühlt wird. Bei der Abkühlung der so nacherhitzten Stücke ist die abzuführende Wärmemenge geringer als die vom Aufbrennvorgang stammende, die Kristallisationszeit ist deshalb kürzer und die Kristalle werden kleiner. Vereinzelt können sich aber, insbesondere wenn infolge der Form des zu emaillierenden Körpers besonders ungünstige Abkühlungsverhältnisse vorliegen, auch bei der Wiedererhitzung größere Ausscheidungen entwickeln, besonders in Form von unregelmäßig verteilten sehr kleinen Kristallskeletten nach Art der in Figg. 4 und 5 dargestellten Gebilde.

Da bei Emailen eine stärkere Vergrößerung der Trübungsmittelkristalle außer ungleichmäßiger und schwächerer Trübung auch noch andere physikalische Eigenschaften des Glases, z. B. die Elastizität, verändert und deshalb zu technisch verfehlten Produkten führt, so muß der Abkühlung, d. h. der Trübungsmittelkristallisation, besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, gegebenenfalls muß die Form des zu emaillierenden Gegenstandes günstigen Kristallisationsbedingungen angepaßt werden.

Wenn auch, wie gezeigt, die chemische Zusammensetzung der Schmelze Einfluß auf die Ausbildungsform des Trübungsmittels hat, so ist, wie oben dargelegt, doch für Erzielung einer für die Trübung günstig dimensionierten Ausscheidung der Trübungskristalle die Temperaturbehandlung dabei von ausschlaggebender Bedeutung. Es sei in diesem Zusammenhang auf eine Arbeit von Zschimmer<sup>15)</sup> über das „Rauhwerden“ von Phosphatglas für Beleuchtungszwecke verwiesen, der zu

ähnlichen Ergebnissen bei Verwendung von Phosphaten als Trübungsmitteln kommt.

Wie oben nachgewiesen, scheiden Schmelzen mit Natriumfluorid- und Aluminiumfluoridzusatz hauptsächlich Natriumfluoridkristalle aus. Diese Verbindung begünstigt die Herstellung eines technisch günstig getriebenen Emails dadurch, daß seine Kristallisationstemperatur unter den in Betracht kommenden Verhältnissen verhältnismäßig tief liegt. Infolge der vorhandenen hohen Viskosität der Schmelze und des gleichzeitigen schnellen Durchlaufens des kritischen Temperaturintervalls ist keine Gelegenheit zur Ausbildung unerwünschter größerer Individuen gegeben. Wo diese Bildung infolge besonderer thermischer Behandlung vorliegt, ist aus der Struktur zu erkennen, daß die Kristallisation auch hier bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und hoher Massenviskosität vor sich ging.

Zum Vergleich werden in Figg. 1 und 2 zwei Aufnahmen von mit „Leukonin“ getriebenen technischen Emails gezeigt. Außer diesem Trübungsmittel war dem Versatz noch Kryolith zugesetzt. Man sieht deutlich den grundlegenden Unterschied in der Ausscheidungsform der beiden Trübungsmittel. Das „echte“ Trübungsmittel ist verhältnismäßig grob in dem Glase verteilt; es liegt hier sichtlich in demselben Zustand vor, in dem es fein gemahlen der Rohmaterialienmischung zugesetzt wurde. Im Gegensatz dazu ist das Fluorid in Form kleinster Globulite in der Masse verteilt. Es ist dies ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß die „echten“ Trübungsmittel in der Schmelze größtenteils ungelöst bleiben.

#### Literaturnachweis.

- <sup>1)</sup> Benrath, DINGLERS polytechn. Journ. 1869, 239.
- <sup>2)</sup> Encquist, Chem. Engineer. 1909, 10.
- <sup>3)</sup> Bock, Chem.-Ztg. 1908, 730.
- <sup>4)</sup> Vondracek, Sprechsaal 1909, 23.
- <sup>5)</sup> Landrum, Trans. Americ. Ceram. Soc. 10, 579.
- <sup>6)</sup> Shaw, Trans. Americ. Ceram. Soc. 10, 577.
- <sup>7)</sup> Esch, Ber. Dtsch. keram. Ges. 1924, 35.
- <sup>8)</sup> Schulz, Keram. Rdsch. 1924, 621.
- <sup>9)</sup> Henze, Keram. Rdsch. 1926, 12.
- <sup>10)</sup> Otremba, Keram. Rdsch. 1926, 105, 219.
- <sup>11)</sup> Vielhaber, Keram. Rdsch. 1925, 29, 30.
- <sup>12)</sup> Vogt, Die Silicatschmelzlösungen. Christiania 1903/04, S. 40, 216.
- <sup>13)</sup> Vogt, Die Silicatschmelzlösungen. Christiania 1903/04, II, S. 168.
- <sup>14)</sup> Tschermak, Lehrbuch der Mineralogie 1905, S. 688.
- <sup>15)</sup> Zschimmer, Hesse, Stoeß. Sprechsaal 1925, 32.
- <sup>16)</sup> Lehmann, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 1, 458.
- <sup>17)</sup> Nacken, Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. bzw. B. 1915, 133; 1917, 191. [A. 300.]

## Fortschritte auf den Gebieten der ätherischen Öle und der Terpenchemie in den Jahren 1924 und 1925.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz bei Leipzig.

(Eingeg. 12. Dezember 1926.)

(Fortsetzung v. S. 513.)

### Acyelische Aldehyde.

**Citronellal**,  $C_{10}H_{18}O$ . Bildung: Durch katalytische Reduktion von Citral mit Wasserstoff bei 190° und vermindertem Druck unter Verwendung von Nickel erhielt R. Escourrou<sup>150)</sup> inaktives Citronellal. Dasselbe Ergebnis wurde erzielt durch katalytische Hydrierung bei 180° und gewöhnlichem Druck.

### Aromatische Aldehyde.

**Benzaldehyd**,  $C_7H_6O$ . Gewinnung: Nach A. E. Craver<sup>151)</sup> gewinnt man Benzaldehyd, wenn man

<sup>150)</sup> Les Parfums de France 1925, 93.

<sup>151)</sup> Engl. Pat. 189 091 vom 12. 9. 1922.

gasförmiges Toluol in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft (z. B. 1 Teil Toluol und 14 Teile Luft) über einen Katalysator aus Uran- und Molybdänoxid oder Uran-, Molybdän- und Kupferoxyd bei einer Temperatur von 300 bis 700° und Über- oder Unterdruck leitet.

**Hexahydrobenzaldehyd**,  $C_7H_{12}O$ . Darstellung: Hexahydrobenzaldehyd stellten A. Franke und F. Sigmund<sup>152)</sup> nach folgender Methode mit gutem Erfolge dar: Benzoesäureäthylester wurde nach Sabatier und Senderens zum Hexahydrobenzoesäureäthylester hydriert, der so gewonnene Ester ver-

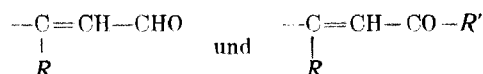
<sup>152)</sup> Monatsh. Chem. 46, 61 [1925].

seift und das Calciumsalz der Hexahydrobenzoesäure der trockenen Destillation mit Calciumformiat unterworfen.

**Verhalten:** Bei der Einwirkung von ultraviolett Licht wurde Hexahydrobenzaldehyd von den Verfassern in Kohlenoxyd und Hexahydrobenzol gespalten. — Abweichend von diesem Aldehyd verhielten sich bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd und Hydrozintaldehyd, die kein Kohlenoxyd abspalteten.

***p*-Cuminaldehyd**,  $C_{10}H_{12}O$ . Gewinnung: Ein rationelles Verfahren zur Gewinnung von *p*-Cuminaldehyd durch Synthese beruht nach L. Bert<sup>153)</sup> darauf, daß man, ausgehend vom Isopropylalkohol, *p*-Isopropylphenylglyoxylsäure mit Anilin erhitzt. Durch Umlagerung und Zersetzung des Reaktionsproduktes erhält man *p*-Cuminalanilin und hieraus den *p*-Cuminaldehyd. Dieses Verfahren soll eine Ausbeute von 1 kg Aldehyd aus 1 kg industriellem Isopropylalkohol (Petrohol) ergeben.

**Zimtaldehyd**,  $C_9H_8O$ . Verhalten: J. Viard<sup>154)</sup> zeigte, daß unter der Einwirkung von Kalilauge ungesättigte Aldehyde und Ketone der aromatischen Reihe mit den Gruppen



in Aldehyde und Aldehyde bzw. Ketone gespalten werden. So erhielt Viard aus Zimtaldehyd Acetaldehyd und 50 % Benzaldehyd, neben etwas Benzylalkohol und Benzoesäure.

**Cinnamenylacrolein**,  $C_{11}H_{10}O$ . Gewinnung und Verhalten: Durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetaldehyd gewannen D. Vorländer, E. Fischer und K. Kunze<sup>155)</sup> 5-Phenylpentadienal-1 = Cinnamenylacrolein (Sdp. 160 bis 162° [20 mm]), ein gelbliches, schwach, wie Zimtaldehyd riechendes Öl. Der Aldehyd gab in normaler Weise Verbindungen mit Malonsäure, Aceton, Cyclohexan und primären aromatischen Aminen und ließ sich mit Silberoxyd fast quantitativ zu Cinnamenylacrylsäure oxydieren.

**Salicylaldehyd**,  $C_7H_6O_2$ . Gewinnung: Nach einem Patent von Ch. C. Loomis<sup>156)</sup> erhält man Salicylaldehyd, indem man saures bordisalicysaures Natrium mit Natriumamalgam in Gegenwart von Natriumsulfit oder -bisulfit behandelt. Durch Zusatz von Sulfiten oder Bisulfiten verhindert man die sonst bei der Reduktion eintretende Zersetzung des eben entstandenen Aldehyds.

**Anisaldehyd**,  $C_8H_8O_2$ . Gewinnung: E. Briner, H. v. Tschärner und H. Paillard<sup>157)</sup> gewannen Anisaldehyd durch Ozonisation von Anethol über die Bisulfitverbindung. Die beste Ausbeute (55,7 %) wurde bei -15° und bei erhöhter Ozonkonzentration (9,8 Vol.%) erhalten.

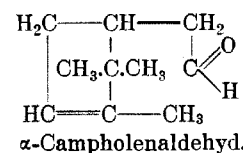
**Vanillin**,  $C_8H_8O_3$ . Gewinnung: Nach einem Patent der A.-G. für Anilinfabrikation<sup>158)</sup> gewinnt man Vanillin, indem man Guajacoltrichlormethylcarbinol verseift und das Reaktionsprodukt mit kochender Kupferacetatlösung und Luft oxydiert. Guajacoltrichlormethylcarbinol wird durch Kondensation von Guajacol und Chloralhydrat erhalten.

Fr. Fichter und A. Christen<sup>159)</sup> gewannen Stoffausbeuten von 53,4 % an Vanillin und 25,7 % an Vanillinsäure aus isoeugenolschwefelsaurem Kalium in wäßriger Lösung unter Zugabe von Kristallsoda bei der elektrolytischen Oxydation (an der Bleidioxidanode, während die Bleikathode in einer Tonzelle mit 10%iger Sodalösung stand); die gesamte Stromausbeute erreichte 63,2 %. — Dieses Verfahren wird auch in einer Patentschrift<sup>160)</sup> beschrieben. — E. Briner, R. Patry und E. de Luserne<sup>161)</sup> fanden, daß bei der Darstellung von Vanillin durch Oxydation von Isoeugenol mittels Ozon die Wirkung des Ozons um so größer ist, je niedriger die Reaktionstemperatur liegt. Vorteilhaft ist es auch, Ozon in konzentrierterem Zustande als bisher üblich anzuwenden, da dann die Oxydation beschleunigt, die Ausbeute kaum vermindert wird.

**Eigenschaften:** Die Löslichkeit des Vanillins in Wasser-Alkohol- und Wasser-Glycerin-Gemischen verschiedener Konzentration bestimmten C. E. Mange und O. Ehler<sup>162)</sup>.

### Alicyclische Aldehyde.

**$\alpha$ -Campholenaldehyd**,  $C_{10}H_{16}O$ . Gewinnung: Durch fünfstündiges Digerieren des  $\omega$ -Bromcamphens mit einem großen Überschuß von Trichloressigsäure erhielten P. Lipp und F. Lausberg<sup>163)</sup>  $\omega$ -Brombornyltrichloracetat  $C_{12}H_{16}O_2Cl_3Br$  (in 2 offenbar stereoisomeren Formen vom Schmelzpunkt 80° und 102°). Dieser Ester wurde bei energischer Behandlung mit Natriumamalgam zu dem intensiv würzig riechenden  $\alpha$ -Campholenaldehyd (Semiacarbazon, Schmp. 160—162°) aufgespalten.



### Acyclische Ketone.

**$\alpha$ - und  $\beta$ -Methylheptonon** (2-Methylhepton-2-on-6),  $C_8H_{14}O$ . Vorkommen und Verhalten: R. Es-courrou<sup>164)</sup> zeigte, daß  $\alpha$ -Methylheptonon neben der  $\beta$ -Verbindung im Lemongrasöl enthalten ist, und daß es in größerer Menge bei der Darstellung von Pseudojonon gewonnen werden kann. Die  $\alpha$ -Form wird durch Kochen mit Alkalien in die  $\beta$ -Form übergeführt. Nach dem Verfasser ist das abweichende Verhalten der Konstanten der von verschiedenen Autoren dargestellten  $\beta$ -Methylheptonone der Gegenwart kleiner Mengen der  $\alpha$ -Verbindung zuzuschreiben. Aus  $\beta$ -Methylheptonon gewann Es-courrou mittels der Organomagnesiumverbindungen mehrere, zum Teil bis jetzt unbekannte tertiäre Alkohole, darunter Methylmethylheptonol (Sdp. 173 bis 175° [740 mm]; im Geruch an Thymian erinnernd) und Benzylmethylheptonol (Sdp. 153 bis 154° [10 mm]; mit angenehmem, leicht an Citronen erinnerndem Geruch).

V. Grignard, J. Dœuvre und R. Es-courrou<sup>165)</sup> unterwarfen Methylheptonone verschiedener Herkunft der Ozonisation und verfolgten den quantitativen Verlauf der Reaktion. Aus den Versuchsergebnissen glaubten die Verfasser im Gegensatz zu Verley

<sup>153)</sup> Bull. Soc. chim. France IV. 37, 1409 [1925].

<sup>154)</sup> Les Parfums de France 1924, Nr. 15, 103.

<sup>155)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1284 [1925].

<sup>156)</sup> Semet Solvay Co. Am. P. 1 427 400 vom 23. 6. 1921.

<sup>157)</sup> Helv. chim. Acta 8, 410 [1925].

<sup>158)</sup> Engl. Pat. 219 676 vom 26. 7. 1923.

<sup>159)</sup> Helv. chim. Acta 8, 334 [1925].

<sup>160)</sup> Schweiz. Pat. 108 703 vom 2. 1. 1925.

<sup>161)</sup> Helv. chim. Acta 7, 62 [1924].

<sup>162)</sup> Journ. ind. eng. Chem. 16, 1258 [1924].

<sup>163)</sup> LIEBIGS Ann. 436, 274 [1924].

<sup>164)</sup> Recherches sur la méthylepténone naturelle, Lyon

1922.

<sup>165)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 177, 669 [1923].

schließen zu können, daß die Methylheptenone natürlichen Ursprungs (aus Citral, Lemongrasöl oder Pseudononon gewonnen) Gemische von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylheptenonen sind und höchstens 25 % der  $\alpha$ -Verbindung enthalten.

**2-Methylhepten-3-on-5**,  $C_8H_{14}O$ . Gewinnung: H. Thoms und H. Kahre<sup>166)</sup> gewannen durch Kondensation von Isobutyraldehyd und Methyläthylketon unter Einwirkung von 10%iger Natronlauge 2-Methylhepten-3-on-5 (Sdp. 167° [772 mm]; Semicarbazon, Schmp. 174 bis 175°), eine angenehm esterartig riechende Flüssigkeit.

**2-Methylocten-3-on-6**,  $C_9H_{16}O$ . In analoger Weise erhielten die Genannten aus Isobutyraldehyd und Diäthylketon 2-Methylocten-3-on-6 (Sdp. 73 bis 77° [19 mm]; Semicarbazon, Schmp. 147 bis 148°), ein dem Methylheptenon ähnliches, angenehm riechendes Öl, ferner aus Isobutyraldehyd und Methylpropylketon.

**2-Methylocten-3-on-5**,  $C_8H_{16}O$ . (Siedeverhalten 68 bis 78° [24 mm]; Semicarbazon, Schmp. 187 bis 188°), ein äußerst angenehm esterartig riechendes Öl.

### Alicyclische Ketone.

**Menthon**,  $C_{10}H_{18}O$ . Gewinnung: *d-l*-Menthon (Oxim, Schmp. 81 bis 82°;  $\alpha$ -Semicarbazon, Schmp. 185 bis 186°;  $\beta$ -Semicarbazon, Schmp. 161°) gewannen J. Read und A. M. R. Cook<sup>167)</sup> aus *d-l*- $\Delta^1$ -Menthenon-3 auf folgenden zwei Wegen: 1. *d-l*- $\Delta^1$ -Menthenon-3 lieferte bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol neben *d-l*- $\alpha$ -Phellandren ein flüssiges Gemisch (42,4%) von *d-l*-Isomentholen. Letzteres gab bei der Oxydation mit Chromsäure im wesentlichen *d-l*-Isomenthon, woraus durch Reduktion mit Natrium und Alkohol *d-l*-Menthol (Schmp. 32 bis 34°) neben flüssigem *d-l*-Isomenthol erhalten wurde. Das nicht durch Kristallisation gewinnbare und noch mit flüssigem Isomenthol gemischt vorhandene *d-l*-Menthol ließ sich durch wiederholte Oxydation und Reduktion des Gemisches gewinnen. Oxydation des *d-l*-Menthols mit Chromsäure lieferte *d-l*-Menthon.

2. Die Reduktion des *d-l*- $\Delta^1$ -Menthenons-3 mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium bei 0,25 Atmosphären und bei gewöhnlicher Temperatur ergab *d-l*-Isomenthon, das in der oben bereits angegebenen Weise über *d-l*-Menthol in *d-l*-Menthon übergeführt wurde. — *d-l*-Menthon hat einen charakteristischen Pfefferminzgeruch, *d-l*-Isomenthon hat denselben Geruch, aber in schwächerem Maße. Read und Cook sind der Ansicht, daß Wallachs inaktives Menthon (Semicarbazon, Schmp. 212°)<sup>168)</sup> aus *d-l*-Isomenthon bestand.

Verhalten. Nach S. Komatsu und M. Kurata<sup>169)</sup> bildet sich beim Erhitzen von *l*-Menthon in Gegenwart von Kupfer auf 200° über 50% der *d*-Form, beim Erhitzen auf 300° Thymol neben etwas Cymol und Menthon.

**Cyclopentadecanon**,  $C_{15}H_{28}O$ . Gewinnung: Nach M. Naef & Co.<sup>170)</sup> erhält man carbocyclische Ketone mit mehr als 9 Gliedern im Ring, indem man die Metallsalze der Dicarbonsäuren mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere die Thorium- oder Cersalze, nach den Methoden der Ketondarstellung behandelt. Zum Beispiel wird Cyclopentadecanon (Schmp. 63°, Sdp. 120° [0,3 mm]) über das Semicarbazon gewonnen, wenn man

das Thoriumsalz der Tetradecan-1-14-dicarbonsäure im Vakuum und in Gegenwart eines guten Wärmeleiters, wie Kupfer- oder Eisenwindungen, auf 400° erhitzt und das Destillat der fraktionierten Destillation unterwirft. Diese cyclischen Ketone sind durch einen charakteristischen Geruch ausgezeichnet. Zum Beispiel erinnern Cyclopentadecanon und die verwandten Ketone im Geruch an Moschus und Zibet. Bei der Oxydation mit Chromsäure geben die cyclischen Ketone die zugehörigen Dicarbonsäuren. Nach Naef & Co. sollen die Riechstoffe des natürlichen Moschus und Zibets diesen Ketonen nahestehen. Vgl. auch weiter unten Muscon.

**Camphenilon**,  $C_9H_{14}O$ . Gewinnung: Eine neue Darstellungsweise des  $\alpha$ -Methylcamphenilons (Erwärmen von 6-Methylisoborneol mit der zweifachen Menge Bisulfat auf 150° und Behandeln des entstandenen  $\alpha$ -Methylcamphens mit gasförmigen Stickoxyden) sowie einige neue Derivate des  $\beta$ -Methylcamphenilons beschreiben S. Nametkin und L. Brüssowa<sup>171)</sup>.

**Muscon**,  $C_{16}H_{30}O$ . Verhalten: Schimmel & Co.<sup>172)</sup> veröffentlichen einige Versuche, die vor vielen Jahren nach der Auffindung des Muscons im Moschus<sup>173)</sup> vorgenommen wurden: Das Muscon ist im Gegensatz zum Zibeton ein Ring ohne Äthylenbindung, daher gegen Kaliumpermanganat zunächst beständig. Bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat schien aber langsam eine weitgehende Zerstörung des Moleküls einzutreten. Wiederholte Oxydation mit Chromsäure führte zu einer nur in unscheinbaren weißen Kristallen erhaltbaren optisch inaktiven Säure, die keinen scharfen Schmelzpunkt erreichte (Schmp. 53 bis 58°). Da die Säure und ihr Silbersalz nicht in genügend reinem Zustande aus dem vorhandenen Material zu gewinnen waren, konnte eine mit der theoretischen Berechnung (für die Formel  $C_{16}H_{30}O_4$ ) nur annähernd stimmende Übereinstimmung erzielt werden. Der Übergang des optisch aktiven Muscons ( $\alpha_D - 10^{\circ}6'$ ) in eine optisch inaktive zweibasische Säure von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{30}O_4$ , im Lichte der Untersuchungen Ruzickas über das Zibeton gesehen, läßt es möglich erscheinen, daß in dem Muscon ein Methylpentadecanon vorliegt, das bei der Oxydation in die optisch inaktive Säure  $CH_3 - CH < \begin{matrix} (CH_2)_6COOH \\ (CH_2)_6COOH \end{matrix}$  übergehen könnte.

Das Muscon ließ sich mittels Natrium und Amylalkohol leicht zu dem zugehörigen Alkohol, Muscol  $C_{16}H_{32}O$  (Sdp. 153 bis 156° [2 mm] und 156 bis 177° [2 mm]) reduzieren, das über das Formiat (Sdp. 173 bis 175° [8 mm]) gereinigt wurde. Muscol, eine weiße, paraffinartige, bei 38° schmelzende Masse (Phenylurethan,  $C_{23}H_{35}O_2N$ , Schmp. 97 bis 98°; Oxim, Schmp. 46°), wurde beim Erwärmen mit ziemlich konzentrierter Schwefelsäure in ein Isoxim (Schmp. 90 bis 95°) umgelagert.

**$\Delta^1$ -Menthenon-3**,  $C_{10}H_{16}O$ . Verhalten: Auf elektrolytischem Wege reduzierten A. R. Penfold und F. R. Morrison<sup>174)</sup>  $\Delta^1$ -Menthenon-3 (Piperiton). Als Anode diente eine Platinspirale, die sich in 10%iger Schwefelsäure in einem porösen Gefäß befand. Die Kathode bestand aus einem zylindrischen, aktivierten Nickelblech, das die poröse Zelle umgab. Die Kathodenflüssigkeit enthielt 100 ccm Piperiton ( $\alpha - 11,1^{\circ}$ ), 350 ccm

<sup>166)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **263**, 241 [1925].

<sup>167)</sup> Journ. chem. Soc. **127**, 2782 [1925].

<sup>168)</sup> Vgl. IIEBIGS Ann. **397**, 217 [1913].

<sup>169)</sup> Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. **9** A., 23 [1925], Journ. Soc. chem. Ind. **44**, B. 863 [1925].

<sup>170)</sup> Franz. Pat. 599 765 vom 19. 6. 1925. Engl. Pat. 235 540 vom 18. 5. 1925.

<sup>171)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **55**, 525 [1924]. Chem. Ztrbl. **1925**, II. 6, 650.

<sup>172)</sup> Ber. Schimmel **1926**, 155.

<sup>173)</sup> Vgl. H. Walbaum, Journ. prakt. Chem. II, **73**, 488 [1906].

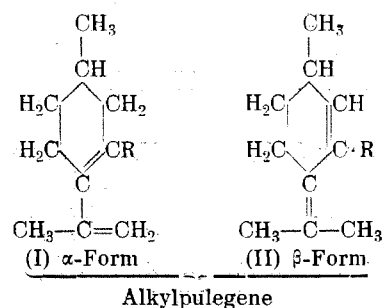
<sup>174)</sup> Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales **57**, 215 [1923].

95%igen Methylalkohol, 50 ccm 10%ige Schwefelsäure und 1 bis 2 g festes Nickelsalz. Die Reduktion war bei einer Stromstärke von 3,5 bis 4 Ampère und einer Spannung von 8 bis 12 Volt in 12 bis 13 Stunden beendet. Es wurde quantitativ reines Isomenthon (Semicarbazone, Schmp. 218 bis 220° und 214 bis 215°) erhalten.

**Pulegon**,  $C_{10}H_{16}O$ . Eigenschaften: Nach V. Grignard und J. Savard<sup>175)</sup> bilden sich bei der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Pulegon die Magnesiumhalogenide des Pulegonenolats in mehr oder weniger großer Ausbeute, wobei die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (Methan, Propan, Isopropan usw.) abgespalten werden. Durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Propionsäureanhydrid auf das Reaktionsprodukt von Pulegon und Magnesiummethylbromid wurde neben Methylpulegon die Enolform des freien Pulegons erhalten. Letztere war eine weniger nach Pfefferminze und viel feiner als Pulegon riechende Flüssigkeit (Sdp. 69 bis 81° [3 mm]). Pulegonenol wurde selbst durch schwach alkalische Laugen sofort isomerisiert.

Grignard und Savard<sup>176)</sup> unterwarfen fernerhin Pulegon der Ozonisation und verfolgten den quantitativen Verlauf der Reaktion — Bildung von Aceton einerseits (aus der Isopropylidengruppe) und von Formaldehyd und Ameisensäure andererseits (aus der Methylengruppe) — und glaubten auf Grund ihrer Messungen annehmen zu dürfen, daß Pulegon aus einem Gemisch zweier Isomeren, dem gewöhnlichen Pulegon ( $\beta$ -Form mit  $\Delta^{4(6)}$ ) und 15 bis 18 % Isopulegon ( $\alpha$ -Form mit  $\Delta^8$ ) besteht.

**Derivate:** Ferner gewannen Grignard und Savard<sup>176)</sup> aus Pulegon durch Einwirkung von verschiedenen Magnesiumalkyljodiden die Alkylpulegole und hieraus durch Wasserabspaltung die Alkylpulegene. Letztere wurden unter Beobachtung des quantitativen Verlaufs der Reaktion wiederum wie oben ozonisiert. Die Versuchsergebnisse deuteten darauf hin, daß die durch Wasserabspaltung entstandene zweite doppelte Bindung der Pulegene sich innerhalb des Ringes befindet. Außerdem stellten die Autoren fest, daß die Ozonisation des Propylpulegons zu  $\alpha$ -Methylglutarsäure und die Ozonisation von Methylpulegon nach Rupe<sup>177)</sup> neben Aceton zu  $\gamma$ -Methyl- $\delta$ -acetylvaleriansäure führte. Diese Beobachtungen lassen sich nach Grignard und Savard nur mit der Annahme erklären, daß die Alkylpulegene entsprechend dem Pulegon aus Gemischen je zweier isomerer Verbindungen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Form: I und II) bestehen.



Durch Behandlung von Pulegon (Sdp. 110 bis 111° [20 mm]) mit Natriumamid und hierauf mit Alkyljodiden stellten A. Haller und P. Ramart<sup>178)</sup> u. a. folgende Alkylpulegone dar: Methylpulegon (Sdp. 114° [19 mm]).

<sup>175)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 1573 [1924].

<sup>176)</sup> Ebenda **181**, 589 [1925].

<sup>177)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1528 [1912].

<sup>178)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 120 [1924].

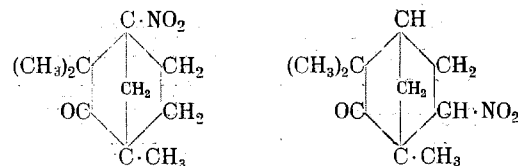
Allylpulegon (Sdp. 129 bis 133° [20 mm]). Letzteres hatte einen sehr feinen, an Vetiveröl und an Jonon-erinnernden Geruch und dürfte nach Haller vielleicht für die Praxis wertvoll sein.

**Thujon**,  $C_{10}H_{16}O$ . Eigenschaften: V. Paolini<sup>179)</sup> machte die Beobachtung, daß  $\alpha$ -Thujonsemicarbazone beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Wasser auf dem Wasserbade ein  $\alpha$ -Thujon mit der Drehung  $[\alpha]_D + 10,23^\circ$  lieferte. Letzteres erwies sich als der optische Antipode des ursprünglichen  $\alpha$ -Thujons ( $[\alpha]_D - 10,23^\circ$ ), denn beim Mischen der beiden Thujone erhielt Paolini den inaktiven Racemkörper.

**Fenchon**,  $C_{10}H_{16}O$ . Trennung von Campher: Fenchon läßt sich nach A. Haller und Ramart<sup>180)</sup> aus einem Gemisch von Fenchon und Campher durch Erhitzen mit Natriumamid und Toluol über das bei 94 bis 94,5° schmelzende Dihydrofencholenamid isolieren.

**Derivate:** Bei der Darstellung von *d*-Fenchonoxim nach dem von Rimini<sup>181)</sup> angegebenen Verfahren (4- bis 6-stündiges Erhitzen von Fenchon, gelöst in Alkohol, mit Natriumhydroxyd in größerer Menge und Hydroxylaminchlorhydrat) erhielt M. Delépine<sup>182)</sup> ein Oxim mit den Konstanten: Schmp. 123°;  $[\alpha]_D + 129,3^\circ$ . Zum Unterschied von den bisher bekannten, nach der Wallach'schen Vorschrift erhaltenen *d*- oder *l*-Fenchonoximen (Schmp. 161 bis 165°;  $[\alpha]_D \pm 48^\circ$  (den  $\alpha$ -Fenchonoximen) bezeichnet Delépine das Produkt vom Schmp. 123° als  $\beta$ -Fenchonoxim. Ein mit alkoholischer Lauge erhitztes  $\alpha$ -Fenchonoxim geht nicht in die  $\beta$ -Form über. Andererseits verwandelt sich letzteres unter gewissen Bedingungen (z. B. bei Erhitzen der angesäuerten alkoholischen Lösung mit Salzsäure oder Essigsäure oder längerem Stehenlassen der alkoholischen Lösung) in die  $\alpha$ -Verbindung. — Auf Grund dieser Beobachtungen gibt Delépine ein Verfahren zur Identifizierung von Fenchon in einem Fenchon-Campher-Gemisch: Man führt das Gemisch nach Rimini in die Oxime über und isoliert das entstandene  $\beta$ -Fenchonoxim durch Verdünnen der alkalischen Lösung, in der Campheroxim gelöst bleibt. Die optische Drehung des so erhaltenen rohen  $\beta$ -Fenchonoxims ist nach Delépine's Erfahrungen immer größer als 115°.

Nach S. Nametkin<sup>183)</sup> erwies sich das sekundäre Nitrofenchon (II, Schmp. 88°), das neben tertiärem Nitrofenchon (I) bei der Behandlung von Fenchon mit verdünnter Salpetersäure erhalten wird, als eine beständige und typische sekundäre Nitroverbindung. Es löste sich vollständig in Alkalien und gab mit Brom ein sehr beständiges Bromnitrofenchon, Schmp. 53°. — Außer den beiden Nitrofenchonon bildeten sich bei der Behandlung des Fenchons mit verdünnter Salpetersäure  $\alpha,\alpha$ -Dimethyltricarbaldehydsäure und Isocamphoronsäure.



(I) Tertiäres Nitrofenchon

(II) Sekundäres Nitrofenchon

**Campher**,  $C_{10}H_{16}O$ . Bildung: E. Briner, Th. Egger und H. Paillard<sup>184)</sup> untersuchten die Ein-

<sup>179)</sup> Ann. Chim. analyt. appl. **15**, 414 [1925].

<sup>180)</sup> Bull. Soc. chim. IV. **35**, 928 [1924].

<sup>181)</sup> Gazz. chim. Ital. **26**, II, 502 [1896].

<sup>182)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **178**, 1721 [1924]. Bull. Soc. chim. IV. **35**, 1330 [1924].

<sup>183)</sup> Journ. prakt. Chem. N. F. **108**, 29 [1924].

<sup>184)</sup> Helv. chim. Acta **7**, 1018 [1924].

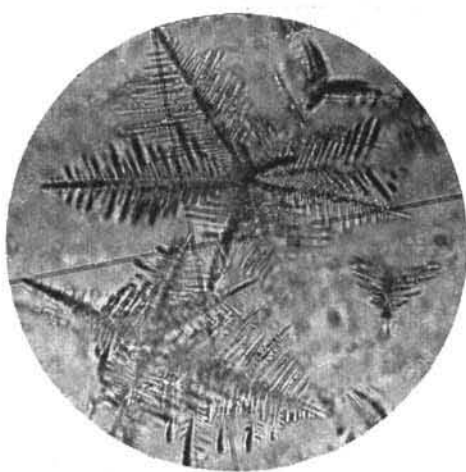


Fig. 9.  
Schmelze I 4.  $v \sim 200$ .



Fig. 10.  
Schmelze III 6.  $v \sim 300$ .

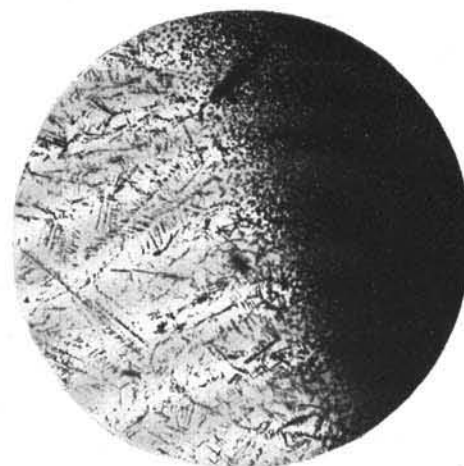


Fig. 11.  
Schmelze III 6.  $v \sim 200$ .



Fig. 12.  
Schmelze III 6.  $v \sim 300$ .

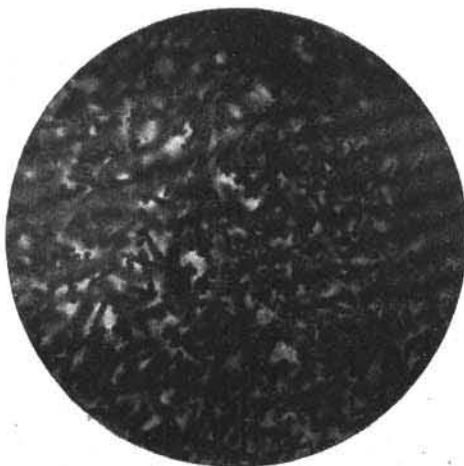


Fig. 13.  
Schmelze II 25.  $v \sim 70$ .



Fig. 14.  
Schmelze III 2.  $v \sim 200$ .



Fig. 15.  
Schmelze III 4.  $v \sim 300$ .

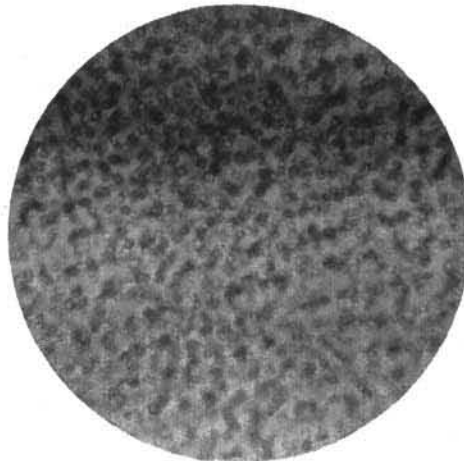


Fig. 16.  
Schmelze III 10.  $v \sim 250$ .

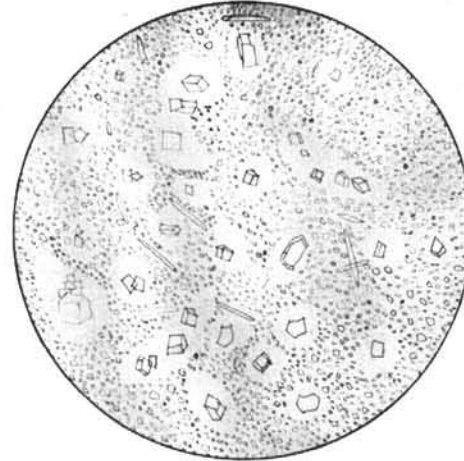


Fig. 17.  
Schmelze II 26. (Zeichnung.)

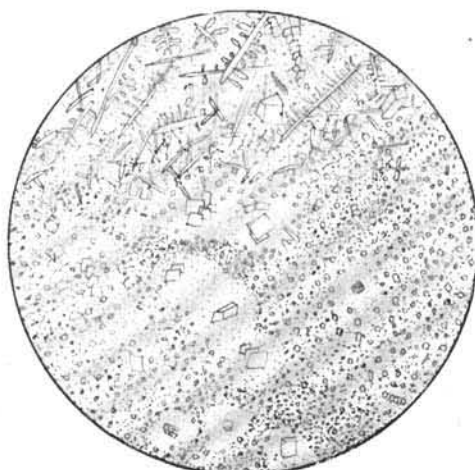


Fig. 18.  
Schmelze II 26. (Zeichnung.)

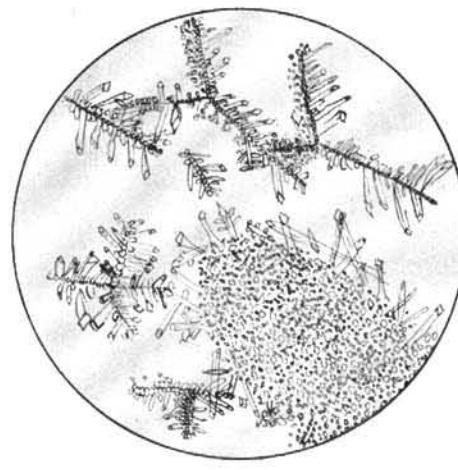


Fig. 19.  
Schmelze III 1 a. (Zeichnung.)



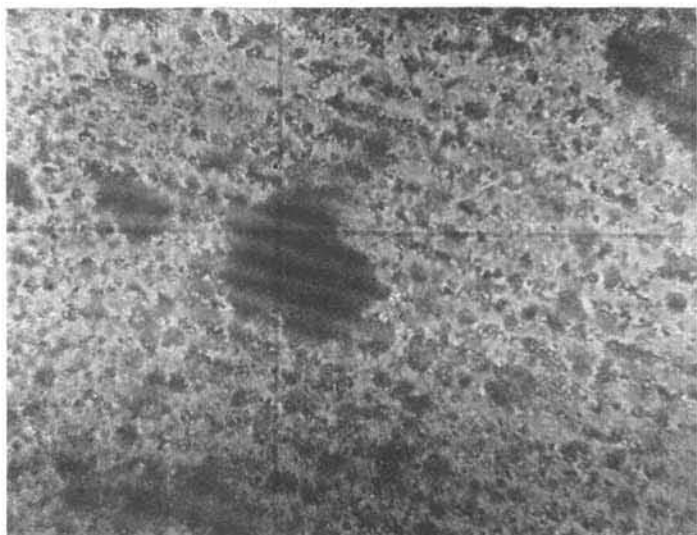


Fig. 2.  
Technisches Email.  $v \sim 70$ .

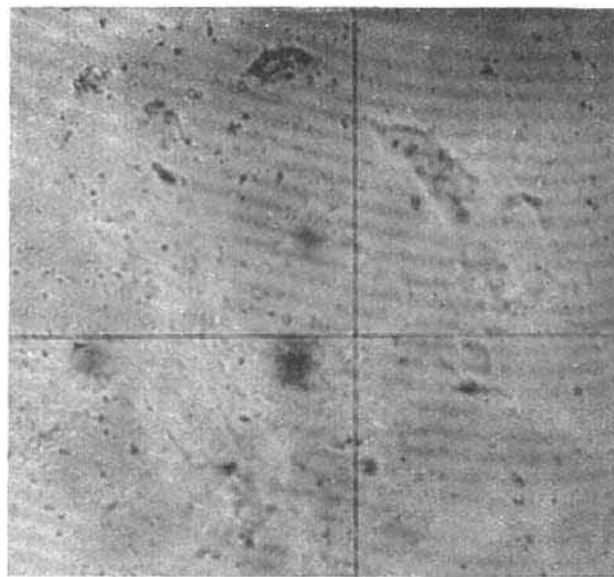


Fig. 3.  
Schmelze I 12.  $v \sim 200$ .

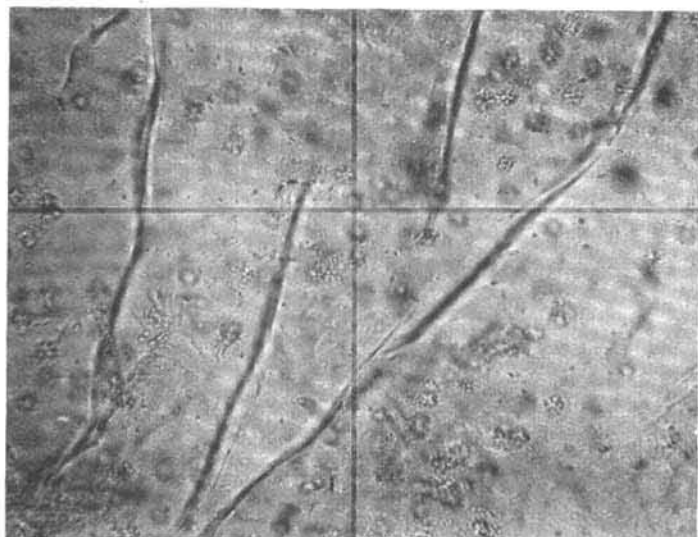


Fig. 4.  
Schmelze I 10.  $v \sim 200$ .

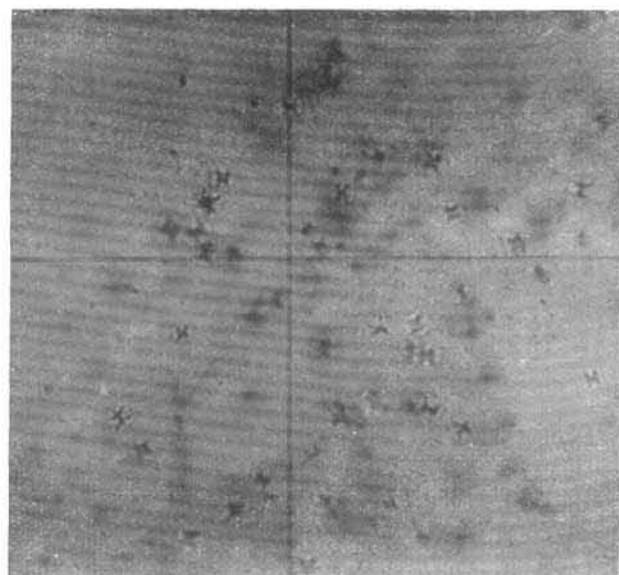


Fig. 5.  
Schmelze I 10.  $v \sim 200$ .

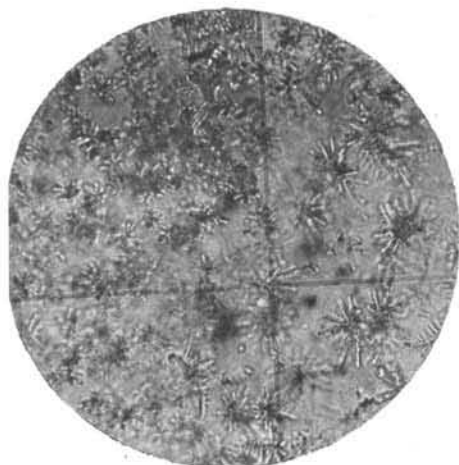


Fig. 7.  
Schmelze I 4.  $v \sim 70$ .

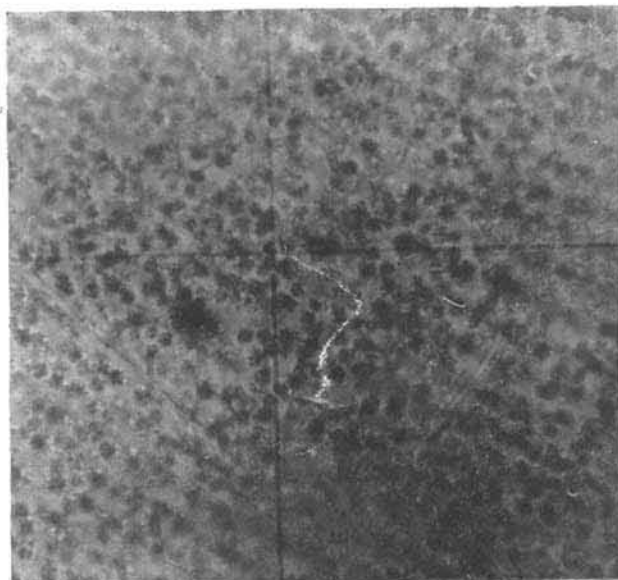


Fig. 6.  
Schmelze I 2.  $v \sim 200$ .



Fig. 8.  
Schmelze I 4.  $v \sim 200$ .

wirkung des Ozons auf Borneol und Isoborneol und fanden, daß die Ausbeute an Campher bei  $-20^{\circ}$  und noch geringerer Temperatur bedeutend besser als bei gewöhnlicher Temperatur ist. In der Kälte kann man Ozon ohne größere Verluste in verhältnismäßig hoher Konzentration anwenden.

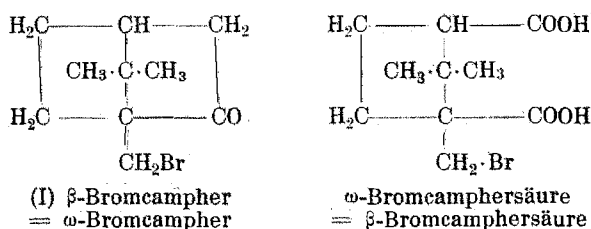
Y. Murayama<sup>185)</sup> oxydierte Camphan-2-carbonsäure mittels Kaliumpermanganat in Kaliumhydroxidlösung auf dem Wasserbade zu Campher.

Gewinnung. Nach J. Ebert<sup>186)</sup> gewinnt man Campher, wenn man Isobornylacetat mit konzentrierter wäßriger Natronlauge und Mangansuperoxyd 10 Stunden lang auf 180 bis 200° unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Dampf destilliert.

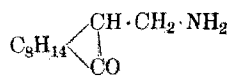
Die Wiedergewinnung von Campher aus Gasgemischen durch Absorption mittels Phenol oder Rohkresol behandelt ein Patent der Bregeat-A.-G.<sup>187)</sup> in Glarus für Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel.

Verhalten: Maria Bredt-Savelsberg<sup>188)</sup> zeigte, daß Campher, der in Äther, Benzol- oder Alkohollösung usw. die reine Ketoform darstellt, unter Einwirkung von Grignards Reagens teilweise enolisiert wird und in das Magnesiumhalogenid des Campherenolates übergeht.

Derivate: *d*- $\omega$ -2-Dibromcamphan lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure nach P. Lipp und F. Lausberg<sup>189)</sup> in reichlicher Menge eine nur schwer zu isolierende Säure  $C_{10}H_{16}O_4Br$ , die sich als identisch mit der aus  $\beta$ -Bromcampher (I) durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen  $\beta$ -Bromcamphersäure =  $\omega$ -Bromcamphersäure (II) erwies. Somit war der endgültige Beweis erbracht, daß sowohl in der  $\beta$ -Bromcamphersäure als auch im  $\beta$ -Bromcampher das Halogen am  $\omega$ -Kohlenstoff steht. Für diese Campherderivate schlägt Lipp darum die eindeutige Bezeichnung  $\omega$ -Bromcampher usw. vor.



Die katalytische Reduktion des  $\alpha$ -Cyanamphers mit Wasserstoff und einem Nickelkatalysator führten H. Rupe und E. Hodel<sup>190)</sup> durch. Als Endprodukt der Reduktion wurden Methylcampher (Schmp. 35 bis 36°) und Methylencampher- $\alpha$ -camphomethylamin  $C_{22}H_{33}O_2N$  (Schmp. 152°) erhalten. Die Spaltung des Chlorhydrates dieser Base mit Salzsäure führte zu Oxy-methylcampher und zum Chlorhydrat des Camphomethylamins. Bei der Destillation des Camphomethylamins unter vermindertem Druck (11 mm) ging zwischen 112 und 126°, ebenfalls infolge Zersetzung, eine kleine Menge Methylencampher, zwischen 126 bis 128° das Camphomethylamin als dickflüssiges, farbloses Öl von stark basischem, unangenehm campherartigem Geruch über.



Camphomethylamin

<sup>185)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan 1925, Nr. 524. C. 1926, I. 1160.

<sup>186)</sup> Amer. Pat. 1 518 732 vom 9. 12. 1924.

<sup>187)</sup> D. R. P. 417 267 vom 5. 12. 1920.

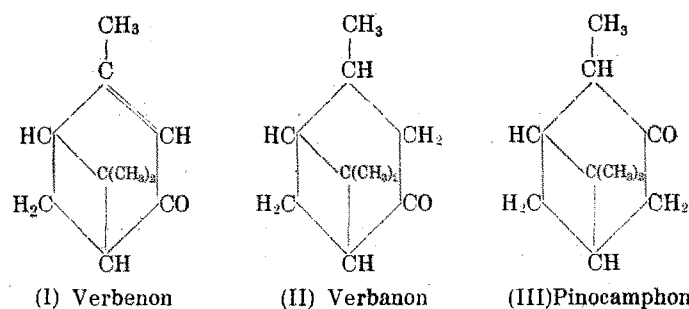
<sup>188)</sup> Journ. prakt. Chem. N. F. 107, 65 [1924].

<sup>189)</sup> Liebigs Ann. 436, 274 [1924].

<sup>190)</sup> Helv. chim. Acta 7, 1025 [1924].

Verbenon,  $C_{10}H_{16}O$ . Gewinnung und Konstitution: H. Wienhaus und P. Schumm<sup>191)</sup> fanden, daß man zur Gewinnung von Verbenon aus Terpeninöl letzteres am zweckmäßigsten in weiten, locker verschlossenen Flaschen der Luft und dem Sonnenlicht aussetzt. Als Zwischenstufe bei der Umwandlung des Pinens in Verbenon ist Verbenol anzunehmen, das auch reichlich im autoxydierten Terpeninöl vorkommt. Auch auf katalytischem Wege mittels kolloidalen Osmiums konnten Wienhaus und Schumm Pinen zu Verbenon oxydieren. Durch eine Reihe von neuen Argumenten wurde die Ansicht von Blumann und Zeitschel über die Konstitution des Verbenons (I) bestätigt:

Die katalytische Hydrierung mit Palladium lieferte das gesättigte Keton Verbanon (II; Sdp. 104 bis 105°; Oxim, Schmp. 88°), ein Isomeres von Wallachs Pinocamphon (III). Verbanonhydrazon gab beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung im Einschmelzrohr Pinan. Durch Erhitzen des Verbanons mit Salzsäure wurde ein *o*-Menthenon erhalten, das bei der katalytischen Hydrierung ein pfefferminzartig riechendes *o*-Menthanon, vermutlich *o*-Menthanon-5 (Sdp. 226 bis 228° [741 mm]; Semicarbazon, Schmp. 177°) gab. Die Reduktion des Verbanons nach Clemmensen (mit amalgamiertem Zink und Salzsäure) lieferte ein Menthan  $C_{10}H_{20}$  (Sdp. 169 bis 170° [752 mm]), wahrscheinlich *cis*-*o*-Menthan. Mit Natriumamid und Isoamylnitrit wurde ein Isonitrosoverbanon erhalten, das sich mit Essigsäureanhydrid in das isomere Imid der Pinocamphersäure verwandeln ließ. Beide Isomeren gaben beim Erwärmen mit Natronlauge das Monoamid einer Dicarbonsäure. Die Umsetzung von Verbanon mit Magnesiummethyljodid lieferte Methylverbanol, Schmp. 87°. Aus Verbanol (Schmp. 58°; durch Reduktion von Verbanon mit Natrium erhalten) wurde nach der Xanthogensäureestermethode ein Kohlenwasserstoff (Sdp. 156 bis 157° [758 mm]) gewonnen, dessen Äthylenbindung anders lag als im  $\alpha$ -Pinen, und der vorläufig mit  $\delta$ -Pinen bezeichnet wurde.



Jonon,  $C_{15}H_{26}O$ . Gewinnung: H. Hibbert und L. T. Cannon<sup>192)</sup> geben eine Vorschrift, nach der sie durch Kondensation von reinem Citral und Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat bei  $-5$  bis  $-8^{\circ}$  Pseudojonon gewannen, das nach dem Sulfitverfahren von Tiemann gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 55 %. Das Pseudojonon wurde mit 85%iger Phosphorsäure als Katalysator zu 77 bis 80 % in ein Jonon (Sdp. 126 bis 131° [12 mm]) übergeführt, das wahrscheinlich fast völlig aus der  $\alpha$ -Verbindung bestand.

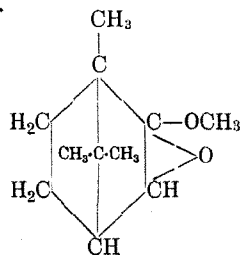
Derivate: Mit Methylpropylketon wurde ein Äthyljonon  $C_{15}H_{24}O$  (Sdp. 138 bis 140° [8 mm]) erhalten, das angenehm nach Veilchen roch, während das Produkt aus Acetophenon, das Phenyljonon  $C_{18}H_{22}O$  (Sdp. 172 bis 175° [4,5 mm]), nur einen ganz schwachen Geruch hatte<sup>193)</sup>. — Nach O. Gerhardt und J. De-

<sup>191)</sup> Liebigs Ann. 439, 20 [1924].

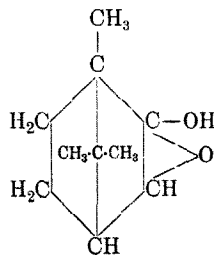
<sup>192)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 46, 119 [1924]. — <sup>193)</sup> Ebenda.

grazia<sup>194)</sup> erhält man Phenyljonon, indem man Citral mit Acetophenon mittels Natriumperoxyd zu Phenylpseudojonon kondensiert, das mit wasserfreier Ameisensäure bei 100° behandelt und in Phenyljonon umgewandelt wird. Das Keton riecht stärker als Jonon (vgl. aber die Arbeit von Hibbert und Cannon), erinnert im Geruch an blühendes Geißblatt und hat die Konstanten: Sdp. 152 bis 153° (15 mm?),  $d_{15} 0,9412$ ,  $n_{D30} 1,5234$ .

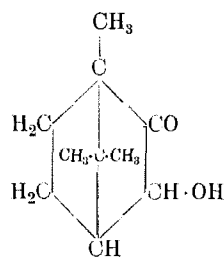
**Oxycampher**,  $C_{10}H_{16}O_2$ . Konstitution: Auf Grund der Tatsache, daß  $\alpha$ -Oxycamphermethylläther sich schon bei gewöhnlicher Temperatur aus  $\alpha$ -Oxycampher unter Einwirkung 7%iger methylalkoholischer Salzsäure bildet, und daß der Methyläther keine Carbonylreaktion zeigt und weder ein Semicarbazon noch Phenylhydrazon liefert, geben P. Karrer und N. Takashima<sup>195)</sup> dem Methyläther die Formel I eines Cycloacetats. Für die isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxycampher<sup>196)</sup> ist die Formel II der früheren Formulierung III vorzuziehen.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxycampher traten in Bromoform gelöst dimolekular auf, waren aber in Benzol nur wenig über den monomolekularen Zustand hinaus assoziiert.  $\alpha$ -Oxycamphermethylläther hingegen war sowohl in Bromoform, als auch in Benzol und in Campher dimolekular.



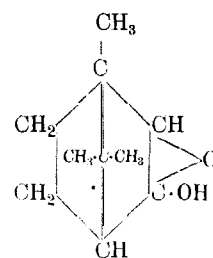
(I)  $\alpha$ -Oxycampher-methyläther.



(II)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxycampher.



(III)  $\alpha$ -Oxycampher, alte Formulierung.



(IV)  $\beta$ -Oxycampher nach Forster.

M. O. Forster und P. Prabhaskar<sup>197)</sup> geben ebenfalls dem  $\alpha$ -Oxycamphermethylläther die allgemeine Formel eines Cycloacetats. Jedoch kommt dem sogenannten  $\beta$ -Oxycampher von Manasse nach diesen Autoren die abgeänderte Formel IV zu.  $\alpha$ -Oxycampher ist wahrscheinlich dieselbe Substanz, zusammen mit einer veränderlichen Menge eines stereoisomeren Stoffes, in dem die Hydroxylgruppe und das Wasserstoffatom in den einander entgegengesetzten Ebenen liegen.

**Buccocampher**,  $C_{10}H_{16}O_2$ . Eigenschaften: K. v. Auwers<sup>198)</sup> stellte die spezifischen Exaltationen des Buccocampfers und einiger Abkömmlinge (Methyläther, Äthyläther, Essigsäureester) fest. Aus dem spektrochemischen Befund ging in Übereinstimmung mit den Wallach'schen Untersuchungen hervor, daß Diosphenol ein Monoenol ist; ob diesem im Schmelzfluß kleine Mengen von Dienol oder Diketon beigemischt sind, ließ sich spektrochemisch vorläufig noch nicht entscheiden.

Im Anschluß an die erste Mitteilung über Diosphenol und homologe Verbindungen haben O. Wallach und A. Weißenborn<sup>199)</sup> eine ausführliche Abhandlung über denselben Stoff veröffentlicht.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

## Der Geruch des Arsenwasserstoffs.

Von Prof. Dr. W. VAUBEL, Darmstadt.

(Eingeg. 27. Nov. 1926.)

Bei der Tagung des Vereins deutscher Chemiker im vorigen Jahre in Nürnberg habe ich einen Vortrag über das in der Überschrift genannte Thema gehalten, um durch die sich an den Vortrag anschließende Diskussion eine Entscheidung oder doch weitere Aufschlüsse zu erhalten. Jedoch auch diese Aussprache führte zu keiner vollkommenen Klärung, indem die Meinungen geteilt blieben. In der Literatur finden sich mehrfach Angaben, daß Arsenwasserstoff in ganz reinem Zustande geruchlos sei. Ich habe diese in meinem Vortrage angeführt. Auch ich habe mich dieser Ansicht angeschlossen, da ich beim Entleeren des Marsh'schen Apparates kaum einmal irgendwelchen Geruch wahrgenommen habe. Von anderer

Seite wurde betont, daß nach Arsennachweisen nachher noch oft das ganze Zimmer danach rieche.

Der Wichtigkeit der Sache entsprechend habe ich mich weiterhin mit der Aufklärung beschäftigt und glaube, daß die Frage sich dahin erledigt, daß reiner Arsenwasserstoff nicht riecht. Da aber Arsenwasserstoff eine Verbindung ist, die sich außerordentlich leicht oxydiert, d. h. ihren Wasserstoff verliert, so tritt alsdann der Knoblauchgeruch des freien Arsens auf. Arsenwasserstoff braucht sich also nicht von vornherein durch seinen Geruch anzukündigen, was hinsichtlich der Verantwortung von außerordentlicher Bedeutung ist.

[A. 340.]

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### II. Apparate.

#### 1. Apparate und Verfahren der allgemeinen chemischen Technologie.

Dr. Gustav Hilgenberg jun., Hannover-Badenstedt. Teller-trockner mit umlaufenden, übereinanderliegenden, einen mittleren Schachtraum umgebenden Trockenflächen für körniges Gut, dad. gek., daß der mittlere Schachtraum als geschlossener Heizkanal ausgebildet, unten an den Zuleitungskanal und oben an den Ableitungskanal angeschlossen ist. — Durch die neue Einrichtung ergibt sich eine gute Wärmeausnutzung, die Möglichkeit einer gleichmäßigen Verteilung und einer Werkstoff-

ersparnis. Weiterer Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 432 658, Kl. 82 a, Gr. 13, vom 30. 12. 1924, ausg. 16. 2. 1927, vgl. C. I 1994).

Bernard Christoffels, Herzogenrath. Verfahren zum Reinigen von Gasen auf elektromechanischem Wege, dad. gek., daß ein umlaufendes Prallfilterband als Filterkörper und Niederschlags Elektrode benutzt wird. — Die Erfindung bezweckt eine Verbesserung der an sich bekannten elektromechanischen Gasreinigungsart. Weitere Anspr. u. Zeichn. (D. R. P. 435 574, Kl. 12 e, Gr. 5, vom 12. 2. 1924, ausg. 11. 3. 1927.)

<sup>197)</sup> Journ. chem. Soc. 127, 1855 [1925].

<sup>198)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1106 [1924].

<sup>199)</sup> LIEBIGS Ann. 437, 148 [1924]. Vgl. Ztschr. angew. Chem. 38, 134 [1925].

<sup>194)</sup> Österr. Pat. 87 804, 1922.

<sup>195)</sup> Helv. chim. Acta 8, 242 [1925].

<sup>196)</sup> Bezeichnung nach Manasse.