

# Chemisches Zentralblatt

1939. I. Halbjahr

Nr. 10

8. März

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Max Bodenstein**, *Unser Wissen über Atom und Molekel in Abhängigkeit von der Entwicklung der Forschungsmittel*. Vortrag. (Naturwiss. 26. 833—38. 23/12. 1938.) THILO.

**Priyadaranja Ray**, *Die Ausdehnung des periodischen Systems und die Elemente jenseits Uran*. Vf. bespricht die Bedeutung der künstlich radioakt. Atomarten als Indikatoren u. die Stellung dieser akt. Isotopen u. der Transurane im period. System. (Sci. and Cult. 4. 167—76. Sept. 1938. Calcutta, Univ. Dep. of Chemistry.) THILO.

**James Strachan**, *Unzenmolekulargewicht eines Gases*. Unter Bezugnahme auf die Arbeit von DRANE (vgl. C. 1938. II. 4017) weist Vf. darauf hin, daß die von DRANE mitgeteilte Beziehung  $g$  pro Liter = Unze pro Kubikfuß sich in mehreren engl. Handbüchern u. Tabellen befindet. (Nature [London] 141. 977. 28/5. 1938. Meopham, Kent, Orchard Hook Green.)

GOTTFRIED.

**H. V. Thompson**, *Unzenmolekulargewicht eines Gases*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist darauf hin, daß die Tatsache, daß das Mol.-Gew. eines Gases in Unzen 22,4 Kubikfuß Raum einnimmt, bereits 1901 von RICHARDS zum erstmalig veröffentlicht worden ist. (Nature [London] 141. 977—78. 28/5. 1938. Hartshill, Deanhurst, Queen's Road.)

GOTTFRIED.

**W. Nowatke**, *Bestimmung der Molekulargröße aus der Dialysenkonstante*. Ausgehend von den Zusammenhängen zwischen Diffusionskonstante u. Teilchengröße, Mol.-Gew. u. Atomzahl eines Mol. wird die Anwendbarkeit der Dialysenmeth. geprüft. Bei Benutzung leicht durchlässiger Membranen sind die Dialysekoeff. den Diffusionskoeff. direkt proportional. Bei Einhaltung genau gleicher Bedingungen erhält man unter Bezugnahme auf ähnlich gebaute Moll. nach  $\delta_1 \sqrt{M_1} = \delta_2 \sqrt{M_2}$ ,  $\delta_1 \sqrt{n_1} = \delta_2 \sqrt{n_2}$  u.  $\delta_1 r_1 = \delta_2 r_2$  ( $\delta$  = Dialysekoeff.) genaue oder sehr angenäherte Werte für das Mol.-Gew., die Atomzahl u. den Radius der untersuchten Moleküle. Verschiedenartige Struktur bzw. Form der Moll. scheint von Einfl. auf den Dialysekoeff. zu sein. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A 1938. 218—31. März/Mai.)

VOIGT.

**J. Zernike**, *Besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen „gewöhnlichen“ und „komplexen“ Verbindungen? II. Komplexe Kationen*. (I. vgl. C. 1939. I. 578.) Vf. sieht zwischen den genannten Verbb. insofern einen wesentlichen Unterschied, als komplexe Kationen nur als Ionen bestehen können u. als solche infolge schwacher Elektronenaffinität nicht in der Lage sind, Oxyde zu bilden, wohl aber starke Basen, sofern sie kein  $H^+$  abspalten können. (Chem. Weekbl. 35. 802. 19/11. 1938.)

ERDMANN.

**J. Zernike**, *Besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen „gewöhnlichen“ und „komplexen“ Verbindungen. III*. (II. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an frühere Arbeiten beantwortet Vf. die Frage, wann man auf Grund der Valenzlehre Kationen als komplex anzu sehen hat, in der Weise, daß eine größere Anzahl von Alkylgruppen als den Wasserstoffvalenzen des betreffenden Elementes entspricht, nur in komplexer Bindung aufgenommen werden kann. Abweichend hiervon wird Chrom in HEINS Phenylchromverbb. (C. 1921. III. 1461) als univalent angenommen, weil die Phenylgruppen in einer Art gebunden sind, die zwischen „hyperkomplex“ u. „metall.“ liegt. (Chem. Weekbl. 36. 24—27. 14/1. 1939.)

ERDMANN.

**W. N. Zwetkow** und **G. M. Michailow**, *Einfluß des Magnetfeldes auf die Viskosität des anisotrop-flüssigen p-Azoxymisols*. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] 7. 1399—1408. Dez. 1937. — C. 1938. II. 1357.)

KLEVER.

**Jean Verhoogen**, *Eine thermodynamische Berechnung der Löslichkeiten einiger wichtiger Sulfide bis 400°*. (Vgl. C. 1938. II. 29.) Die von K. K. KELLEY (C. 1938. II. 2566) berechnete Abhängigkeit der freien Energie von der Temp. ergibt für 25° Werte der

Gleichgewichte in organ. Systemen s. S. 2160, 2161.



freien Energie, die von den früher bekannten teilweise recht beträchtlich abweichen. Vf. berechnet deshalb seine Werte für die Löslichkeiten verschied. Metallsulfide (vgl. C. 1938. II. 29) zwischen 25 u. 400° nach den von KELLEY angegebenen Daten neu. Dabei ergeben sich zum Teil recht beachtliche Unterschiede, bes. für die Löslichkeiten der Metallsulfide bei höheren Temperaturen. Zusätzlich werden die Daten für einige weitere Sulfide berechnet, so daß in der vorliegenden Arbeit nunmehr die Löslichkeiten in g/Liter von MnS 0.2, ZnS  $3 \cdot 10^{-5}$ , FeS<sub>x</sub>  $1 \cdot 10^{-4}$ , FeS<sub>β</sub>, CoS  $2 \cdot 10^{-6}$ , FeS<sub>2</sub>  $2 \cdot 10^{-8}$ , PbS  $3 \cdot 10^{-9}$ , Ag<sub>2</sub>S  $1 \cdot 10^{-12}$ , Cu<sub>2</sub>S<sub>x</sub>  $1 \cdot 10^{-12}$ , CuS  $2 \cdot 10^{-13}$ , HgS  $1 \cdot 10^{-17}$  bei 25, 100, 200, 300, 400° angegeben werden. Die angegebenen Zahlen gelten für 25°. — Der in der früheren Arbeit angegebene Wert für die Löslichkeit von Cu<sub>2</sub>S<sub>x</sub> bei 25° beruht auf einem Rechenfehler, er ist in Wirklichkeit kleiner als der Wert bei 100°, so daß also die Löslichkeit von Cu<sub>2</sub>S<sub>x</sub> mit der Temp.-Erhöhung ebenfalls zu- u. nicht abnimmt. (Econ. Geol. 33. 775—77. Nov. 1938. Volcano Nyamagira, Belg.-Kongo.) ERNA HOFFMANN.

R. M. Lewis und C. N. Hinshelwood, *Die thermische Zersetzung von Stickstoffoxydul*. Für die Rk.  $2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$  zeigt die Kurve reziproke Halbwertszeit (HZ./) Druck einen komplexen Verlauf. Es sind dafür verschied. Deutungen gegeben, die Vf. krit. zusammenstellt. Zur weiteren Klärung werden eigene Verss. ausgeführt, bei denen in einem elektr. geheizten Quarzgefäß der Rk.-Verlauf durch den Druckanstieg mit Hilfe eines Manometers u. eines BOURDON-Rohres verfolgt wird. Die für 747 u. 652° bestimmten Kurven reziproke HZ./Druck u. Anfangsgeschwindigkeit/Druck stimmen weitgehend überein. Die Berechnung der Aktivierungsenergie nach der ARRHENIUS-Gleichung sowohl aus der HZ. wie auch aus der Anfangsgeschwindigkeit ergibt im ersten Fall etwas höhere Werte; doch ist die Änderung mit dem Druck bei beiden die gleiche. Die Erhöhung der Aktivierungsenergie mit steigendem Druck zeigt, daß bei kleineren Drucken energieärmere Moll. den größeren Anteil an der Rk. haben. Der beschleunigende Einfl. der Rk.-Prodd. N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> verhindert das Absinken der Rk.-Geschwindigkeit bei kleinen N<sub>2</sub>O-Partialdrucken. Bemerkenswert ist der rasche Zerfall der letzten Spuren von N<sub>2</sub>O in Ggw. eines großen Überschusses von N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub>. Der Einfl. inerter Gase auf die Rk.-Geschwindigkeit wird für CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> u. Ar in einem Druckbereich von ca. 2 at untersucht. Für CO<sub>2</sub> ist die Steigerung der Rk.-Geschwindigkeit ziemlich gleichmäßig über den ganzen Druckbereich, für Ar u. N<sub>2</sub> am stärksten für die niedrigsten N<sub>2</sub>O-Partialdrucke. Diese Tatsache wird mit Hilfe der unter verschied. Voraussetzungen geltenden Gleichungen für die Rk.-Geschwindigkeit so erklärt, daß bei höheren Drucken (100—600 mm) Ar u. N<sub>2</sub> nicht wesentlich zur Aktivierung beitragen, CO<sub>2</sub> jedoch einen dem des N<sub>2</sub>O selbst vergleichbaren Einfl. ausübt. Bei geringen Drucken können alle 3 Gase die Rk. beschleunigen, dad., daß sie vielleicht bes. befähigt sind, die N<sub>2</sub>O-Moll. zu Zuständen von relativ niedriger Aktivierungsenergie anzuregen. Dieses Verh. der Fremdgase kann als Beweis für einen kinet. zusammengesetzten Rk.-Mechanismus dienen. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 168. 441—54. 25/11. 1938.)

BERNSTORFF.

P. S. Schantorowitsch, *Über die Kinetik der Oxydation von Hydriden in der Gasphase*. IV. Oxydation von Arsin. (III. vgl. JAKOWLEW, C. 1937. I. 3276.) (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 10. 700—11. 1937. — C. 1938. I. 3162.) KLEV.

\* K. Faltings, W. Groth und P. Harteck, *Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett*. 7. Zur Photochemie des Kohlenoxyds. (6. vgl. C. 1939. I. 9.) Vf. untersuchen Absorption u. photochem. Zerfall von CO im Licht der Xenonresonanzlinien 1295 u. 1470 Å. Nur die kürzere Wellenlänge ist photochem. wirksam mit einer Quantenausbeute von 1 in bezug auf zerfallende CO-Moleküle. Als Rk.-Prodd. werden CO<sub>2</sub> u. C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> gefunden. Die Verss. erlauben weiterhin den Schluß, daß die Dissoziationswärme des CO zwischen höchstens 219 u. sehr wahrscheinlich mindestens 193 kcal liegen muß. Bei der Belichtung von CO-H<sub>2</sub>-Gemischen mit den gleichen Wellenlängen werden H<sub>2</sub>CO, H<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebildet. Für die Bldg. des H<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird ein Rk.-Mechanismus vorgeschlagen, der über das Radikal HCO verläuft. Diese Annahme wird durch Hg-sensibilisierte Verss. mit H<sub>2</sub>-CO-Gemischen, denen wenige  $\frac{0}{100}$  O<sub>2</sub> zugesetzt werden, erhärtet. (Z. physik. Chem. Abt. B. 41. 15—22. Sept. 1938. Hamburg, Hansische Univ., Inst. für Phys. Chem.)

SCHENK.

W. Brenschede, *Die photochemische Bildung von Phosgen*. XII. Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die Existenz des Gleichgewichtes  $\text{CO} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{COCl}$  bei der photochemischen Phosgenbildung

\*) Photochem. Rkk. organ. Verbb. s. S. 2161, 2162, 2163.



und die Störung desselben durch Sauerstoff. (XI. vgl. C. 1938. II. 1360.) Vf. belichtet Gemische von  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  u.  $\text{Cl}_2$  bei Zimmertemp. mit  $\lambda = 436 \mu\mu$ . Es werden  $\text{COCl}_2$  aus  $\text{CHCl}_3$  u.  $\text{O}_2$  u.  $\text{CO}_2$  aus  $\text{CO}$  u.  $\text{O}_2$  gebildet. Als Zwischenprodd. treten  $\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3$  u.  $\text{COCl}$  auf. Die Mechanismen beider Rkk. sind für sich hinreichend bekannt, wodurch es möglich wird, durch Messung der Bldg.-Geschwindigkeit von  $\text{COCl}_2$  u.  $\text{CO}_2$  Aussagen über die stationären Radikalkonz. zu machen. Es ergibt sich, daß das Verhältnis  $[\text{Cl}] \cdot [\text{CO}] / [\text{COCl}]$  eine lineare Funktion des  $\text{O}_2$ -Druckes ist. Durch diese Tatsache u. ihre zahlenmäßigen Unterlagen wird das Ergebnis früherer Unters., daß der photochem. Phosgenbldg. aus  $\text{CO}$  u.  $\text{Cl}_2$  ein Gleichgewicht  $\text{CO} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{COCl}$  vorgelagert ist, bestätigt, womit Einwände von ROLLEFSON gegen die Annahme eines solchen Gleichgewichtes hinfällig werden. (Z. physik. Chem. Abt. B. 41. 237—53. Okt. 1938.)

SCHENK.

W. Brenschede, Die photochemische Bildung von Phosgen. XIII. Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die vom Radikal  $\text{COCl}$  ausgehenden Folgereaktionen. (XII. vgl. vorst. Ref.) Gemische von  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  u.  $\text{Cl}_2$  werden bei Temp. zwischen etwa  $20^\circ$  u.  $300^\circ$  belichtet u. die gleichzeitige Bldg. von  $\text{COCl}_2$  u.  $\text{CO}_2$  gemessen, deren Mengen in der Beziehung

$$\Delta [\text{CO}_2] / \Delta [\text{COCl}_2] = A \cdot [\text{O}_2] / [\text{Cl}_2]$$

zueinander stehen.  $A$  ist erstens eine Funktion des Gesamtdruckes u. steigt mit zunehmendem Druck erst stark u. dann schwächer an, um bei Drucken von mehreren Atmosphären anscheinend einen Grenzwert zu erreichen. Zweitens ist  $A$  eine Funktion der Temp. von der Form  $A = \alpha \cdot e^{-q/R T}$ . Oberhalb etwa  $200^\circ$  nehmen jedoch  $\alpha$  u.  $q$  andere Werte an, die  $\log A - 1/T$ -Kurve zeigt an dieser Stelle einen Knick. Auf Grund des bekannten Mechanismus der Phosgenbldg. kann gefolgert werden, daß die Bldg. des  $\text{CO}_2$  nicht in einfacher bimol. Rk. aus  $\text{COCl}$  u.  $\text{O}_2$  entsteht. Es bildet sich vielmehr zunächst  $\text{CO}_3\text{Cl}$ , das seinerseits in unimol. Rk. in  $\text{CO}_2$  u.  $\text{ClO}$  bzw.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}$  u.  $\text{O}$  zerfällt. Der Knick in der  $\log A - 1/T$ -Kurve wird dahingehend gedeutet, daß bei Temp. unter  $200^\circ$  die Bldg. des  $\text{CO}_3\text{Cl}$  geschwindigkeitsbestimmend ist u. jedes gebildete  $\text{CO}_3\text{Cl}$  in  $\text{CO}_2$  u.  $\text{ClO}$  (bzw.  $\text{Cl} + \text{O}$ ) zerfällt. Oberhalb  $200^\circ$  besteht ein Gleichgewicht  $\text{COCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_3\text{Cl}$  u. der Zerfall des  $\text{CO}_3\text{Cl}$  in  $\text{CO}_2$  u.  $\text{ClO}$  (bzw.  $\text{Cl} + \text{O}$ ) ist geschwindigkeitsbestimmend. (Z. physik. Chem. Abt. B. 41. 254—86. Okt. 1938.)

SCHENK.

Günther Cohn und J. Arvid Hedvall, Zur Frage der Einwirkung von Bestrahlung auf feste Katalysatoren bei Gasreaktionen. Es wird untersucht, ob die Aktivität fester Katalysatoren für Gasrkk. bei höheren Temp. durch Bestrahlung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht beeinflusst werden kann. Zur Verwendung als Katalysator kommen die Phosphore  $\text{CaS/Bi}$ ,  $\text{CaO/Bi}$ ,  $\text{CaO/Bi}$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  präpariert,  $\text{BN/C}$ ,  $\text{ZnS/Cu}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  u. die Fluorophore  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS-CdS/Ag}$ , sowie  $\text{UO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  u.  $\text{Ag}$ . Die auf eine eventuelle beschleunigte katalyt. Rk. untersuchten Rkk. sind: 1. Zerfall von  $\text{A}$ : katalyt. unwirksam sind Erdalkalioxyd- u. -sulfidphosphore u.  $\text{BN}$ -Phosphor. Von sehr geringer Wirksamkeit sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Luminophore, wahrscheinlich infolge ihrer höheren Darst.-Temperatur. Mehr oder weniger lebhaft katalysieren  $\text{ZnS}$ -,  $\text{ZnS/CdS}$ -,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ -Luminophore, bei  $\text{ZnO}$  u.  $\text{UO}_3$  jedoch ist der Zerfall nicht einheitlich. In keinem der untersuchten Fälle konnte ein Einfl. der Bestrahlung festgestellt werden. — 2. Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}$ : Um den Zerfall durchführen zu können, sind so hohe Temp. erforderlich, daß man ins Gebiet des homogenen Zerfalls kommt u. eine Unters. über den katalyt. Einfl. u. eine eventuelle Beschleunigung desselben nicht möglich ist. — 3. Die Rk. von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2$ : Die leicht u. auch bei relativ niedrigen Temp. vor sich gehende, katalyt. beeinflussbare Rk. ließ sich durch Bestrahlung nicht in einem die Fehlergrenzen überschreitenden Ausmaß beschleunigen. Nur bei Verwendung von Borstickstoff treten Unregelmäßigkeiten auf, die auf einen Einfl. der Bestrahlung in Richtung höherer Wirksamkeit hindeuten. — Auf Grund der Befunde wird der Schluß gezogen, daß auch bei Vorliegen der Möglichkeit einer spezif. Bestrahlungswrkg. der Bestrahlungseffekt wegen der geringen Strahlungsausnutzung nur klein gegenüber der therm. Aktivierung ist. Die im Falle von  $\text{BN}$  bei  $227^\circ$  durch Bestrahlung bewirkte mögliche Beschleunigung würde therm. etwa durch eine Temp.-Erhöhung um  $4-5^\circ$  erreichbar sein. (Z. anorg. allg. Chem. 239. 113—26. 3/9. 1938. Göteborg, Techn. Hochschule, III. Chem. Labor.)

ERNA HOFFMANN.

P. Bessalow und N. I. Kobosev, Gewinnung von Oxydkatalysatoren durch Abscheiden von Aerosolen. 1. Untersuchung der katalytischen Aktivität des abgeschiedenen



*Aerosols des Kupferoxyds.* (Acta physicochim. URSS 7. 649—66. 1937. — C. 1938. I. 4275.) KLEVER.

**A. W. Masow**, *Absorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch Lösungen.* Es werden die Absorptionsgeschwindigkeit u. die Aufnahmefähigkeit von verschied. alkal. Pyrogallollsgg., Hyposulfidlsgg. u. ammoniakal. CuCl-Lsgg. untersucht. Eine Lsg. nach HOFMANN, die 20% Pyrogallol u. 20% KOH enthält, weist die günstigsten Eig. auf. Sie vermag pro cem 40 cem O<sub>2</sub> zu absorbieren, wobei die Geschwindigkeit noch so groß ist, daß die Absorption nach 3,5 Min. beendet ist. (8-maliges Durchpumpen im Gasanalysator nach ORSAT-FISCHER.) Eine Lsg. nach HEMPEL (2% Pyrogallol u. 55% KOH) vermag 4 cem O<sub>2</sub> unter denselben Bedingungen zu absorbieren. Je nach dem Verwendungszweck kann gemäß diesen Zahlen die Konz. gewählt werden. Eine Hyposulfidlsg. der Zus. 13,2% Hyposulfit u. 9,8% KOH absorbiert 8 cem O<sub>2</sub> unter den obigen Bedingungen; ammoniakal. CuCl-Lsgg. sind sowohl in der Aufnahmefähigkeit, als auch in der Absorptionsgeschwindigkeit unterlegen. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 15. Nr. 7. 32—33. Juli 1938.) SCHOBER.

**H. Bennett**, *The chemical formulary.* V. 4. New York: Chemical Pub. Co. 1939. (638 S.) 8°. 6.00.

**Oscar Milton Stewart**, *Physics; a textbook for colleges.* 3rd ed. Boston: Ginn. 1939. (760 S.) 8°. 4.00.

**Chemiker-Taschenbuch.** Ein Hilfsb. f. Chemiker, Physiker, Mineralogen, Hüttenmänner, Industrielle, Mediziner u. Pharmazeuten. Als **Chemiker-Kalender** (begr. v. Rudolf Biedermann, fortgef. v. Walther A. Roth. Hrsg. v. Ivan Koppel. 59. unveränderte Aufl. in 3 Teilen. T. 1—3. Berlin: J. Springer. 1939. kl. 8°. In 1 Bd. geb. M. 16.80. 1. (Hilftabellen) (IV, 120 S.) 2. (Dichten, Löslichkeiten, Analyse) (IV, 718 S.) 3. (Theoret. T.) (VI, 616 S.)

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

**H. Froehlich**, *Eine Lösung der Schrödinger-Gleichung bei Änderung der Grenzbedingungen.* Vf. entwickelt eine Störungsmeth., die unter Benutzung des GREENSchen Satzes eine einfache Berechnung der Eigenwerte der SCHRÖDINGER-Gleichung bei einer geringen Änderung der Grenzbedingung gestattet. (Physic. Rev. [2] 54. 945—47. 1/12. 1938. Bristol, Engl., Univ., H. H. WILLS Physical Labor.) HENNEBERG.

**H. A. Bethe**, *Eine Methode zur Behandlung großer Störungen.* Vf. gibt eine Meth. zur Berechnung von Störungen solcher Größe an, daß die gewöhnliche Störungstheorie von SCHRÖDINGER nicht mehr anwendbar ist. Einige Verallgemeinerungen gestatten die Meth. auf schnelle Elektronen in Metallen (genauer: im abgeschirmten COULOMB-Feld) anzuwenden, wobei sich zeigt, daß die ebenen Wellen selbst für hohe Energien eine schlechte Näherung darstellen. (Physic. Rev. [2] 54. 955—67. 1/12. 1938. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) HENNEBERG.

**Carl Eckart**, *Die Elektrodynamik materieller Medien.* Es werden die allg. Gleichungen einer eichinvarianten klass. Theorie der Elektrodynamik materieller Medien abgeleitet. Der Zusammenhang mit der SCHRÖDINGER-Gleichung für den Fall eines Teilchens, eine Dispersionstheorie u. der Fall einer nicht-rotierenden Bewegung im feldfreien Raum werden kurz erörtert. (Physic. Rev. [2] 54. 920—23. 1/12. 1938. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Labor.) HENNEBERG.

**Markus Fierz**, *Über die relativistische Theorie kräftefreier Teilchen mit beliebigem Spin.* Im kräftefreien Fall ist es möglich, quantisierte Wellenfelder anzugeben, welche Teilchen mit ganzem oder halb-ganzem Spin größer als 1 beschreiben. Es zeigt sich, daß Teilchen mit ganzem Spin stets BOSE-Statistik, Teilchen mit halb-ganzem Spin stets FERMI-DIRAC-Statistik haben müssen. Die Wellenfelder mit Spin kleiner oder gleich 1 sind aber schon im kräftefreien Falle dadurch ausgezeichnet, daß für sie allein die Ladungs- u. Energiedichte eindeutig bestimmte u. eichinvariante Größen sind, während dies für höheren Spin nur für Gesamtladung u. Gesamtenergie der Fall ist. (Helv. physica Acta 12. 3—37. 14/1. 1939. Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule, Physikal. Inst.) HENNEBERG.

**Gérard Petiau**, *Die Mittelwertdichten der dem Diracschen Elektron in der ebenen monochromatischen Welle zugeordneten Größen.* Vf. untersucht die Darstellungen der Mittelwertdichten der 16 DIRACSchen Matrizen unter Verwendung zweier Darstellungen der ebenen monochromat. Wellen im Falle des Fehlens äußerer Felder: Einer früher (C. 1938. II. 3204) gegebenen klass. Form, bei der je zwei willkürliche Konstanten zur Festlegung der Amplituden positiver u. der negativer Energie auftreten, u. einer



anderen Form, bei der die Anfangswerte der Wellenfunktionen eingehen. (J. Physique Radium [7] 9. 451—56. Okt. 1938. Inst. HENRI POINCARÉ.) HENNEBERG.

**André Mercier**, *Über die Eigenenergie des Elektrons*. Vf. geht hier ausführlich auf das bereits früher zusammen mit GUSTAFSON (C. 1939. I. 12) behandelte Problem der Divergenz des Ausdrucks für die Eigenenergie des Elektrons ein. Er wird sowohl für das freie Elektron als auch nach der Löchertheorie von DIRAC untersucht; in beiden Fällen ergibt sich, daß die nach dem BORNschen Verf. berechneten Näherungen höherer Ordnung höhere Divergenzen liefern als die im allg. betrachtete Näherung 2. Ordnung, u. zwar im Falle der Löchertheorie in noch stärkerem Maße als beim freien Elektron. Dieses Ergebnis zeigt, daß alle die Verss. zur Behebung der Schwierigkeiten in der Elektrodynamik nicht als endgültig angesehen werden können, die sich darauf beschränken, das Unendlichwerden der Eigenenergie in bestimmten Näherungen zu verhindern, da die Konvergenz der Näherungen damit immer noch nicht gesichert ist. (Helv. physica Acta 12. 55—75. 14/1. 1939.) HENNEBERG.

**G. B. Banerjea** und **B. Plattanaik**, *Die Bestimmung der Elektronenladung und die Viskosität der Luft*. Unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen wird mit Hilfe einer den Durchfluß durch Capillaren benutzenden Meth. u. mittels interferometr. Best. des Augenblickswertes des Druckes die Viskosität der Luft zu  $1833,3 \pm 2,2 \cdot 10^{-7}$  CGS-Einheiten bei  $23^\circ$  ermittelt. Der Temp.-Koeff. beträgt  $4,95 \cdot 10^{-7}$  CGS-Einheiten/Grad. Unter Zuhilfenahme dieses Viskositätswertes folgt aus dem MILLICANschen Öltröpfchenvers. die Größe der Elektronenladung zu  $4,811 \pm 0,009 \cdot 10^{-10}$  elektrost. Einheiten. Das Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit dem mit Röntgenstrahlen bestimmten. (Z. Physik 110. 676—87. 13/10. 1938.) H. ERBE.

**Raymond T. Birge**, *Der gegenwärtige Stand des  $e/m$ -Wertes*. Es gibt zur Zeit 10 Präzisionswerte von  $e/m$ , u. zwar 6 spektroskop. Werte nach 4 verschied. Methoden u. 4 Ablenkungswerte nach 3 verschied. Methoden. Die Abweichungen der Werte beider Gruppen voneinander liegen innerhalb der Fehlergrenzen, so daß man einen gemeinsamen wahrscheinlichsten Wert von  $(1,7591 \pm 0,0003)$  absol. elektromagnet. Einheiten angeben kann. (Physic. Rev. [2] 54. 972—73. 1/12. 1938. Berkeley, Cal., Univ.) HENNEBERG.

**H. Ott**, *Das relativistische Elektron im gekreuzten Feld*. Die Fokussierung von Teilchenbahnen in gekreuzten elektr. u. magnet. Feldern wird in der Massenspektrographie u. bei  $e/m$ -Bestimmungen benutzt. Vf. untersucht hier die Abweichungen, die in den bekannten Gesetzmäßigkeiten durch die bei schnell bewegten Teilchen relativist. bedingte Massenänderung auftreten. Je nach der relativen Größe von elektr. u. magnet. Feld erhält man period. oder aperiod. Bahnen; das Entstehen der letzteren läßt sich so erklären, daß unter dem Einfl. des dann herrschenden starken elektr. Feldes die  $M$ . des Elektrons so schnell wächst, daß das Magnetfeld eine Umbiegung der Bahn nicht mehr erzwingen kann. (Ann. Physik [5] 33. 584—90. Dez. 1938. Würzburg, Univ., Physikal. Inst.) HENNEBERG.

**H. Hönl**, *Über ein Kreisellmodell des Elektrons und seine Anwendung auf die Zerstrahlungswahrscheinlichkeit von Elektron-Positronpaaren*. Seinem früher beschriebenen Modell des Elektrons (C. 1938. II. 4173), bei dem allerdings nicht, wie damals angegeben, die magnet. Energie gleich der Rotationsenergie ist, stellt Vf. ein abgeändertes Modell an die Seite, bei dem ein Punkt der  $M$ .  $m$  ein fingiertes Zentrum im Abstand  $a = \hbar/2mc$  mit Lichtgeschwindigkeit  $c$  umkreist. Dann wird das Impulsmoment  $\hbar/2$ , die Rotationsenergie  $m c^2$ , das magnet. Moment  $e \hbar/2mc$ . Auf die Schwierigkeiten, diesem Punkt eine Ladung zuzuordnen, geht Vf. hier nicht ein. Den Betrachtungen wird die Hypothese zugrundegelegt, daß die Kinematik des Elektrons in äußeren Feldern nach Analogie der Bewegungsgleichungen des symm. Kreisels bei äußerem Zwang beschrieben werden kann. Die, nicht näher begründete, Hypothese reicht aus, um die Zerfallswahrscheinlichkeit von Elektron-Positronpaaren in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit einer von FERMI nach der DIRACschen Theorie abgeleiteten Formel korrespondenzmäßig zu berechnen, indem man nämlich annimmt, daß die Schwankungen der Achse mit einer Frequenz von  $2mc^2/\hbar$  erfolgen, also Energiequanten von  $2mc^2$  entsprechend dem Zerfall eines Paares ausgesandt werden. (Ann. Physik [5] 33. 565—83. Dez. 1938. Stuttgart, Hoferstr. 5.) HENNEBERG.

**J. B. Horner Kuper**, *Die Streuung von schnellen Elektronen in Gasen*. Die Winkelverteilung von elast. gestreuten Elektronen mit Energien von 49,5—87,7 KeV werden in Ar, Ne u. He von  $0,3$ — $6^\circ$  gemessen. Der Vgl. der experimentellen Ergebnisse mit den nach den HARTREE-Funktionen berechneten Kurven ergibt eine gute Überein-



stimmung für Ar u., abgesehen bei kleinen Winkeln, auch für Ne. Im Falle des He wird eine große Abweichung beobachtet, die sich ganz mit den Streuergebnissen langsamer Elektronen bei kleinen Winkeln deckt. Verantwortlich hierfür ist die Polarisation des Atomfeldes durch das Elektron. (Physic. Rev. [2] 53. 993—97. 15/6. 1938. New Jersey, Univ. Princeton. Palmer Phys. Labor.)

VERLEGER.

**Otto Laporte**, *Elastische Streuung von Yukawateilchen*. I. (Vgl. C. 1938. II. 2891.) Vf. berechnet die elast. Streuung schwerer Elektronen (BOSE-Statistik) aus den relativist. invarianten Gleichungen von DIRAC u. PROCA (C. 1937. I. 11) mit Hilfe einer Störungsrechnung nach dem Prinzip der Variation der Konstanten. Dabei werden auch Operationen benutzt, ähnlich den Operatoren für die DIRAC-Gleichung, die einer Vernichtung von Teilchen entsprechen. Die Rechnung wird in BORNscher Näherung durchgeführt; während aber nach MOTT (C. 1932. II. 827) für Elektronen eine Polarisation erst in 2. Näherung auftritt, ist sie in dem hier behandelten Fall schon in 1. Näherung vorhanden. Die 1. Näherung wird ausgewertet u. diskutiert. (Physic. Rev. [2] 54. 905—12. 1/12. 1938. Ann Arbor, Mich., Univ.)

HENNEBERG.

**R. G. Sachs** und **M. Goepfert-Mayer**, *Berechnungen nach einem neuen Neutron-Protonwechselwirkungspotential*. Auf Grund eines Neutron-Protonwechselwirkungspotentials von der Form  $C \cdot e^{-r/a}/r$ , wo  $a = \hbar/M_0 c u$ .  $M_0 =$  Masse des schweren Elektrons, werden numer. Berechnungen des Deutrons u. der Streuung von Neutronen an Protonen durchgeführt. Eine Entscheidung über die verschied. Potentiale wird durch Streuterrss. über einen großen Neutronenenergiebereich möglich sein. (Physic. Rev. [2] 53. 991—93. 15/6. 1938. Baltimore, Md., JOHNS HOPKINS Univ.)

VERLEGER.

**H. H. Goldsmith** und **Lloyd Motz**, *Spin des Neutrons*. Vff. untersuchen theoret. die Abhängigkeit des Wrkg.-Querschnittes der Streuung von Neutronen an Protonen von der Neutronenenergie unter Annahme der beiden möglichen Spinwerte  $\frac{1}{2}$  u.  $\frac{3}{2}$  u. vergleichen sie mit den Beobachtungen. Ebenso wie nach SCHWINGER (C. 1938. I. 2490) kann auch hiernach auf den Wert  $\frac{1}{2}$  geschlossen werden. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 42; Physic. Rev. [2] 53. 947. 1938. Columbia Univ.)

HENNEBERG.

**S. Millman**, **P. Kusch** und **I. I. Rabi**, *Das magnetische Kernmoment von  $^{14}\text{N}$* . Nach der Mol.-Strahlmeth. erhalten Vff. für  $\mu$  ( $^{14}\text{N}$ )  $0,400 \pm 0,002$  Kernmagnetonen. (Physic. Rev. [2] 54. 968. 1/12. 1938. New York, Columbia Univ., Dep. of Phys.)

VERLEGER.

**K. G. Carroll** und **Henry Margenau**, *Bemerkung über die Bindungsenergie von  $^6\text{Li}$* . Nach INGLIS (C. 1938. I. 2125) ist die beobachtete Energie des Grundzustandes von  $^6\text{Li}$  durch die einfache symm. Wechselwrkg. nicht zu erklären. Zur Prüfung dieses auf Grund von Störungsrechnungen erhaltenen Ergebnisses führen Vff. eine Variationsrechnung mit 6 doppelt angeregten Funktionen außer der des Grundzustandes durch. Die Variationsrechnung scheint eine noch kleinere Bindungsenergie als die Störungsrechnung zu geben. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 13—14; Physic. Rev. [2] 53. 921. 1938. Yale Univ.)

HENNEBERG.

**Henry Margenau** und **Kenneth G. Carroll**, *Die Bindungsenergie von  $^6\text{Li}$* . Im Anschluß an frühere Unterrss. (C. 1939. I. 327) berechnen Vff. unter Benutzung eines symm. HAMILTON-Operators den Massendefekt von  $^6\text{Li}$ , im allg. nach Störungsmethoden. Die obere Grenze der Bindung in 2. Ordnung ist 29 MV, also 10% kleiner als die beobachtete Bindungsenergie von 32 MV. Variationsrechnungen zeigen jedoch, daß die Störungsrechnungen in 2. Ordnung einen zu großen theoret. Wert für die Bindungsenergie liefern u. daß man höchstens 26 MV erwarten darf, in Übereinstimmung mit dem negativen Ergebnis von INGLIS (C. 1938. I. 2125) bzgl. der theoret. Behandlung dieses Problems. Dabei wurden von Vff. Kernkonstanten benutzt, die große Massendefekte begünstigen. Schließlich wird der Einfl. der doppelt angeregten Funktionen auf die Aufspaltung  $^3\text{D} - ^3\text{S}$  des  $^6\text{Li}$  nach der Störungs meth. ermittelt. (Physic. Rev. [2] 54. 705—13. 1/11. 1938. New Haven, Conn., Yale Univ.)

HENNEBERG.

**J. Bardeen** und **E. Feenberg**, *Der Abstand der Kernenergieniveaus*. (Vgl. C. 1938. I. 2308.) Nach den Ergebnissen von WIGNER (C. 1937. II. 4279) über Massendefekte u. Stabilität kann man die Energieniveaudichte für mittlere Kerne ( $A < 60$ ) berechnen unter richtiger Berücksichtigung der Abhängigkeit der Kernenergien vom Symmetriecharakter. Im allg. weist eine Konfiguration von Neutronen u. Protonen in Einteilchenbahnen verschied. mit dem PAULI-Prinzip verträgliche Symmetriarten auf. Diese haben alle die gleiche kinet., nicht aber dieselbe potentielle Energie; mit abnehmender Symmetrie (steigender Knotenzahl) nimmt die potentielle Energie ab, wie an Hand einer Tabelle gezeigt wird. Der mittlere Abstand zwischen benachbarten Niveaus in  $^{40}\text{A}$  ( $N - Z = 4$ ) sollte daher beträchtlich kleiner als in  $^{40}\text{Ca}$  ( $N - Z = 0$ ) sein.



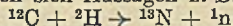
Die Theorie kann an Umwandlungsexperimenten bei Isobaren geprüft werden. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 32; Physic. Rev. [2] 53. 938. 1938. Harvard Univ. u. New York, Univ.) HENNEBERG.

**John Bardeen und Eugene Feenberg**, *Symmetrieeffekte im Abstand der Kernenergieniveaus*. Ausführliche Darst. des vorst. referierten Sitzungsberichtes. (Physic. Rev. [2] 54. 809—18. 15/11. 1938. Cambridge, Mass., Harvard Univ.; New York City, Univ.) HENNEBERG.

**G. Horvay und E. Feenberg**, *Bindungsenergie von  $^{18}\text{O}$* . Die Bindungsenergie von  $^{18}\text{O}$  wurde nach einem Variationsverf. mit einer Kombination der Wellenfunktionen  $\psi$ ,  $W\psi$  u.  $M\psi$  berechnet, wobei  $\psi$  die 16-reihige Determinante aus den 1  $s$ - u. 2  $p$ -Oscillatorfunktionen,  $W$  der gewöhnliche u.  $M$  der MAJORANASche Austauschoperator ist. Mit einem einfachen HAMILTON-Operator des Sättigungstyps erhielten Vff. für die Energie  $-92 mc^2$  mit  $\psi$  alleine u.  $-113 mc^2$  mit der besten Kombination. Das Ergebnis zeigt, daß die formale Reihenentw. für die Energie, wie sie durch die Störungstheorie gegeben ist, sehr langsam konvergiert. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 32; Physic. Rev. [2] 53. 938. 1938. Columbia Univ. u. New York, Univ.) HENNEBERG.

**Arlindo Fröes**, *Die Umwandlung der Elemente*. Überblick. (Rev. Ass. brasil. Farmaceuticos 19. 107—12. März 1938.) R. K. MÜLLER.

**E. J. Konopinski**, *Über die Anregungsfunktionen mittlerer Elemente*. Die Dispersionsformel für Kernrkk. von BREIT u. WIGNER u. die Theorie der Durchdringung der Potentialschranke nach GAMOW, CONDON u. GURNEY wird auf die Anregungsfunktionen von Rkk. mit Elementen der Massenzahl zwischen 10 u. 30 angewendet. Hier stehen im allg. die Unsicherheiten bzgl. Zahl u. Gewicht der Zustände einer rechner. Analyse entgegen. Jedoch lassen sich Aussagen z. B. für den Prozeß



machen, dessen Ausbeute durch die andere Möglichkeit  $^{12}\text{C} + ^2\text{H} \rightarrow ^{10}\text{B} + ^4\alpha$  vermindert wird. Der Einfl. der Restzustände des  $^{10}\text{B}$  wird durch die geringe Eindringwahrscheinlichkeit des ausgesandten  $\alpha$ -Teilchens stark zurückgedrängt. Die experimentelle Ausbeutekurve deutet dann auf überraschend geringe Gewichte der hochangeregten Zustände des  $^{13}\text{N}$  hin. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 5. 8; Physic. Rev. [2] 55. 235. 1938. Indiana, Univ.) HENNEBERG.

**Louis Goldstein**, *Über den Mechanismus der Aktivierung der Atomkerne*. (Vgl. C. 1938. II. 3364.) Vf. schätzt die Relaxationszeit  $\tau$  eines durch Teilcheneinfangung aktivierten Kernes ab, d. h. die Zeit, in der die anfänglichen Druckunterschiede auf 1/e abgeklungen sind. Sie ergibt sich auf thermodynam. Wege aus dem Viscositätskoeff. des Kerngases u. dem Druck im stabilen Zustand, für die Vf. plausible Werte auf Grund von Modellvorstellungen annimmt. Die Wahrscheinlichkeit  $1/\tau$  für den Übergang vom angeregten in den stabilen Zustand wird dann im allg. kleiner als nach entsprechenden Überlegungen bzgl. des Temp.-Ausgleichs durch Wärmeleitung, so daß das derart berechnete  $\tau$  wohl als untere Grenze für den richtigen Wert anzusehen ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1880—82. 20/6. 1938.) HENNEBERG.

**Vladimir Majer**, *Kann die Bestimmung von Thallium mittels seiner radioaktiven Isotopen zeitlich ausgedehnt werden?* Da das gewöhnlich zur radioakt. Tl-Best. verwendete Th C' nur eine Halbwertszeit von 3,2 Min. hat, hat Vf. versucht, durch Einw. therm. Neutronen (aus Ra + Be) auf  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  das radioakt. Isotope  $^{204}\text{Tl}$  (Halbwertszeit 79 Min.) darzustellen. Das Prod. zeigt jedoch nur schwache u. kurzlebige Aktivität; anscheinend entsteht hauptsächlich  $^{206}\text{Tl}$  mit der wahrscheinlichen Halbwertszeit 4 Minuten. Eine Ausdehnung der Best.-Dauer von Tl von ca. 10 Min. auf etwa  $1/2$  Stde. läßt sich durch Anwendung eines GEIGER-MÜLLER-Zählers statt des Elektroskops erreichen; nach  $1/2$  Stde. haben sich die Zers.-Prodd. des Th C' angereichert; man hüllt das Th C''-Präp., um es rein zu erhalten, zweckmäßig in Seidenpapier ein. (Chem. Listy Vědu Průmysl 32. 436—38. 10/12. 1938. Kopenhagen, BOHR-Inst. f. theoret. Physik.) R. K. MÜLLER.

**Wilfrid B. Mann**, *Durch  $\alpha$ -Strahlenbeschießung in Zink hervorgerufene Kernumwandlungen*. Auf Kohle niedergeschlagenes Zink wurde mit im Cyclotron erzeugten 17 MeV  $\alpha$ -Strahlen bestrahlt, wobei unter Abspaltung von Protonen radioakt. Prodd. entstehen. Die Halbwertszeiten (HZZ.) der zum Teil schon früher (vgl. C. 1938. I. 3165) beobachteten neu gebildeten Substanzen konnten jetzt genauer festgestellt werden. Sie ergaben sich zu  $19,8 \pm 0,4$  Min.,  $37 \pm 1,5$  Stdn.,  $79 \pm 2$  Stdn. u. etwa 195 Tagen. Chem. Trennungen zeigten, daß die erste u. dritte dieser HZZ. Galliumisotopen u. zwar  $^{70}\text{Ga}$  u.  $^{67}\text{Ga}$ , die beiden anderen Germaniumisotopen zukommen.



(Vgl. auch ALVAREZ, C. 1938. II. 2697.) (Physic. Rev. [2] 54. 649—52. 1/11. 1938. Berkeley, Cal., Univ., Physics Dep.)

THILO.

**T. Bjerger** und **K. J. Broström**, *Das  $\beta$ -Spektrum von Radio-Helium*. Es wird über eine Unters. der Energieverteilung beim  $\beta$ -Zerfall von Radio-He entsprechend der Gleichung  ${}^3_2\text{He} \rightarrow {}^3_2\text{Li} + e^-$  mit Hilfe einer näher beschriebenen WILSON-Kammer berichtet. Die Gewinnung des  ${}^3_2\text{He}$  geschieht durch Bestrahlung von Be mit schnellen Neutronen (Be-Pulver + 300 me Rn). Im Hinblick auf die kurze Halbwertszeit des  ${}^3_2\text{He}$  von 0,8 Sek. wird eine bes. Einrichtung konstruiert, um das akt. Präp. so schnell wie möglich in die WILSON-Kammer zu bringen. Die Einrichtung wird eingehend beschrieben. Die Energie der ausgesandten  $\beta$ -Strahlen wird durch Ablenkung mit Hilfe eines Magnetfeldes von 1500 Orsted bestimmt. Als obere Energiegrenze wird der Wert  $3,5 \pm 0,5$  meV gefunden. Die Energiebilanz beim Bldg.- u. Zerfallsprozeß wird ausführlich erörtert. (Kong. dansk. Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 16. Nr. 8. 15 Seiten. 1938.)

WERNER.

**E. J. Gumbel**, *Die größten Zeitintervalle beim radioaktiven Zerfall*. II. (I. vgl. C. 1937. II. 3858.) Die  $\alpha$ -Strahlen eines Po-Präp. werden mit Hilfe eines Proportionalzählrohres u. eines Verstärkers auf einem Papierstreifen registriert. Der gesamte Registrierstreifen wird in Gruppen aufgeteilt, die Größenverteilung der jeweils größten, zweitgrößten u. drittgrößten Intervalle jeder Gruppe wird aufgezeichnet u. mit der entsprechenden Verteilung verglichen, die man auf theoret. Wege aus der gemessenen u. nach dem zeitlichen Auflsg.-Vermögen der App. korrigierten mittleren Intervallgröße nach den Gesetzen der Statistik herleiten kann. Die experimentell gefundene Größenverteilung stimmt im allg. gut mit der theoret. zu erwartenden Verteilung überein. (J. Physique Radium (7) 8. 446—47. Nov. 1937. Lyon, Faculté des sciences.)

STUHLINGER.

**M. J. Rotblat**, *Absorptionsmessungen an den harten  $\gamma$ -Strahlen des Ra C durch den Kernphotoeffekt des Berylliums*. Eine genaue Best. der Absorption der harten  $\gamma$ -Strahlen des RaC wird mit Hilfe des Kernphotoeffektes des Be durchgeführt. Aus der Rk.  $\text{Be}^9 + h\nu = 2 \text{He}^4 + n^1_0$  ergibt sich bei bekannten Kernmassen, daß die auslösenden  $\gamma$ -Strahlen mindestens 1,68 MeV besitzen müssen u. daß deshalb nur die härtesten Komponenten der RaC- $\gamma$ -Strahlen den Kernphotoprozeß anregen können. Die Absorption dieser Komponenten in Pb, Cu u. Al wird dadurch ermittelt, daß für verschied. Absorberdicken die Aktivität von künstlich radioakt. Ag bestimmt wird, die durch die in Paraffin verlangsamten Neutronen des obigen Prozesses in einem Ag-Blech erzeugt wird. Die Aktivität ist der Zahl der Neutronen u. diese der Intensität der  $\gamma$ -Strahlen proportional. Es ergeben sich rein exponentielle Absorptionskurven, aus denen sich die mittlere Energie der wirksamen  $\gamma$ -Strahlkomponenten zu 1,96 MeV berechnet. (J. Physique Radium (7) 8. 4774. Nov. 1937.)

STUHLINGER.

**N. N. Dmitriev**, *Über die Isomerie der Kerne von Uran Z und Uran X<sub>2</sub>*. FEATHER u. BRETSCHER (C. 1938. II. 3055) gelangten zu dem Ergebnis, daß UX<sub>2</sub> einen metastabilen Zustand von UZ darstellt. UZ entsteht aus UX<sub>2</sub> durch Aussendung von  $\gamma$ -Strahlung u. nicht durch  $\beta$ -Zerfall von UX<sub>1</sub>. Mit Hilfe von SARGENTSchen Kurven wurde eine Best. der Spindifferenz l zwischen dem Grundzustand von UX<sub>2</sub> u. UZ versucht. Der Wert für die Anregungsenergie  $\epsilon$  konnte von den betreffenden Autoren nicht angegeben werden. Vf. bestimmt l u.  $\epsilon$  ohne Heranziehung SARGENTScher Kurven unter Benutzung einer von BETHE auf Grund der Theorie von WEIZSÄCKER aufgestellten Formel für die mittlere Lebensdauer metastabiler Zustände. Die Energie des ersten angeregten Niveaus beträgt für alle bisher untersuchten Kerne von ungerader Ordnungszahl u. geradem At.-Gew., mit Ausnahme von ThC, ca. 50 ekV. Wenn dieser Wert auch für UZ gilt, wird die BETHESche Formel nur für l = 4 befriedigt. Dann wird  $\epsilon = 51,2$  ekV. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 20 (N. S. 6). 289—91. 5/8. 1938.)

WALENTOWSKI.

**Gilberto Bernardini**, *Moderne Übersicht über Höhenstrahlung mit besonderer Betonung der Natur der Teilchen, welche sie bilden, und der Schauer*. (Atti Soc. ital. Progr. Sci. 26. I. 70—81. Sept. 1938. Firenze, Univ.)

KOLHÖRSTER.

**E. M. Schopper** und **E. Schopper**, *Energiereiche Kernprozesse der Ultrastrahlung*. Photograph. Schichtmaterial wurde mit Ballonen in die Stratosphäre gebracht u. lieferte Spurenbilder von Höhenstrahlungsteilchen u. Kernprozessen. Die Energie der einzelnen Teilchen wird aus der Korndichte der Bahnspur, der Reichweite der Teilchen u. Vgl. mit entsprechenden Werten bei Belichtung mit  $\alpha$ -Teilchen u. Protonen bestimmt. Unter den Spuren befinden sich solche, die von  $\alpha$ -Teilchen u. Kernen höherer



Ordnung herrühren sollen. Bei Kernzertrümmerungen werden bis zu 14 Trümmer-  
teilchen beobachtet. (Vgl. auch nachst. Ref.) (Physik. Z. 40. 22—26. 1939.) P. WEISZ.

**Erwin Schopper**, *Nachweis von Neutronen der Ultrastrahlung in photographischer Emulsion*. Photograph. Platten wurden zwecks Registrierung schwerer Teilchen der Höhenstrahlung 400 Stdn. im Physikal. Inst. Stuttgart (200 m Höhe) u. am Jungfraujoch (3400 m) sowie 6 $\frac{1}{2}$  Stdn. bei einem Aufstieg eines unbemannten REGENER-Stratosphärenballons in einer mittleren Höhe von 17,8 km exponiert. Es ergab sich eine Abnahme der relativen Häufigkeit der Protonen hoher Energie mit größerer durchlaufener Luftschicht. Da hinter Blei weniger Protonen als hinter Paraffin gefunden werden, soll es sich um Sekundäre von Neutronen handeln. Für langsame Protonen wird ebenfalls ein Anstieg mit Abnahme der durchlaufenen Luftschicht gefunden. (Naturwiss. 25. 557—58. 20/8. 1937. Stuttgart, Techn. Hochschule, Physikal. Inst.) KOINER.

**Erwin Fünfer**, *Neutronen der kosmischen Ultrastrahlung*. Mittels eines Proportionalzählrohrs, das sich zum Nachweis langsamer Neutronen eignet, wird ein starker Anstieg dieser Korpuskeln mit zunehmender Höhe festgestellt. Damit weist Vf. nach, daß langsame Neutronen tatsächlich ein Bestandteil der Höhenstrahlung sind. Die Zunahme dieses Effekts ist größer, als man sie vom Gesamtgemisch der Höhenstrahlung kennt. In Vorverss. wird die Abhängigkeit der Neutronenintensität von verschied. Materialien bestimmt. (Z. Physik 111. 351—56. 8/12. 1938.) KOINER.

**Darol K. Froman** und **J. C. Stearns**, *Über das Vorhandensein von Neutronen in harten Höhenstrahlungsschauern*. Mit Zählrohanordnungen zeigt sich eine Zunahme der Koinzidenzen, wenn ein Paraffinabsorber über die Einrichtung oder unmittelbar unter eine Bleischicht gebracht wird, obwohl in letzterem Falle die Pb-Schichtdicke schon für ein Maximum der Schauerbildg. gewählt ist. Ferner zeigt Paraffin für Schauerstrahlen eine außerordentlich hohe Absorptionsfähigkeit. Die Messungen scheinen die Erzeugung von Neutronen oder Neutrettos durch nichtionisierende Strahlung (vgl. HEITLER, C. 1938. II. 1181) zu bestätigen. Die hohe Absorption in Paraffin könnte durch die Energieverluste der Schauerpartikel bei elast. Zusammenstößen mit H-Kernen erklärt werden. Eine genaue Beschreibung der Meßanordnungen u. zahlenmäßige Ergebnisse werden gegeben. (Physic. Rev. [2] 54. 969—70. 1/12. 1938. Mc Gill Univ. Macdonald Coll., Denver, Col., Univ. of Denver.) P. WEISZ.

**Marietta Blau** und **Hertha Wambacher**, *Vorläufiger Bericht über photographische Ultrastrahlenuntersuchungen nebst einigen Versuchen über die „spontane Neutronenemission“*. Auftreten von H-Strahlen ähnlichen Bahnen entsprechend mehreren Metern Reichweite in Luft. (Vgl. C. 1938. II. 487.) Bei der Auswertung eines kleinen Teiles der vier Monate auf dem Hafelekar bei Innsbruck (2300 m Höhe) exponierten photograph. Platten werden pro qcm ungefähr 170 Bahnen von mehr als 10 cm Reichweite in Luft gefunden. Diese Bahnen werden auf Reichweite u. Winkelverteilung in der Plattenebene untersucht. Aus den Kornabständen der Bahnen wird auf Protonen großer Geschwindigkeit geschlossen. Es wird vermutet, daß diese Protonen zum Teil von Rückstößen von Neutronen herrühren können. Ferner wurden Verss. angestellt, um die spontane Neutronenemission von bestrahltem Phosphor zu untersuchen. Trotz hoher Bestrahlungsdauer (5663, sowie 7250 Millicuriestdn.) des roten Phosphorpulvers mit einer Rn-Be-Capillare verlief der Vgl. der Vers.-Platten mit den im gleichen Raum in 1 $\frac{1}{2}$  m Entfernung aufgestellten Kontrollplatten durchaus negativ. (S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa 146. 469—77. 1937. Inst. für Radiumforsch.) KOLHÖRSTER.

**T. H. Johnson** und **M. A. Pomerantz**, *Unterschied der Absorption der Höhenstrahlung in Luft und Wasser und die mittlere Lebensdauer des Barytrons*. Die Intensität der harten Komponente der Höhenstrahlen nach Durchsetzen der Atmosphäre u. zusätzlicher 8,9 m W. wurde mit der Intensität der Strahlung verglichen, wenn diese unter einem Neigungswinkel von 58° durch eine äquivalente M. Luft gegangen ist. Eine 4-fach-Koinzidenzanordnung wurde benutzt mit Blei von 17 u. 38 cm zwischen den Zählrohren. Der Unterschied in der Intensität betrug  $0,596 \pm 0,013$  mit 17 cm Blei, u.  $0,684 \pm 0,014$  mit 38 cm Blei. Hieraus wird auf eine mittlere Lebensdauer der Mesotronen von 4 u.  $7 \cdot 10^6$  sec geschlossen, abhängig von der Wahl der Ruhemasse, der Energieverteilung u. dem Verhältnis des Energieverlustes in Luft, W. u. Blei. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 7. 16; Physic. Rev. [2] 55. 104—05. 1938. Philadelphia, Pa.) KOLHÖRSTER.

**L. F. Curtiss**, **A. V. Astin**, **L. L. Stockmann** und **B. W. Brown**, *Höhenstrahlungsmessungen in der Stratosphäre mit Geiger-Müller-Zählern und einem integrierenden Zähl-*



*kreis*. Aus ungefähr 20 Aufstiegen ergeben die ausgeglichenen Kurven der Höhenstrahlenstärke gegen Luftdruck die Abnahme der Intensität nach dem Maximum nicht so groß wie bei Messungen an Einzelstößen gefunden, u. einige Hinweise über die Veränderung der Gestalt der Intensitätskurve zu verschied. Zeit. (Bull. Amer. phys. Soc. 13. Nr. 7. 15. 12/12. 1938. National Bureau of Standards.) KOLHÖRSTER.

**C. W. Allen**, *Fraunhofer Intensitäten im ultraroten Gebiet 11 8800—11830 Å*. In Tabellen werden für 188 Absorptionslinien im Sonnenspektr. zwischen 8800 u. 11830 Å systemat. Intensitätsbeobachtungen zusammengestellt. (Astrophysic. J. 88. 125—32. Sept. 1938. CARNEGIE Inst. of Washington, Mount Wilson Observ.) VERLEGER.

**L. Biermann**, *Über die Möglichkeit des Auftretens von Metallabsorptionskanten im Spektrum der Sonne und der Sterne*. Ein Überblick über die theoret. Berechnungsmöglichkeiten des kontinuierlichen Absorptionskoeff. zeigt, daß die zur Entscheidung über das Auftreten von Kanten notwendige Genauigkeit nur durch quantenmechan. Berechnung der Oscillatorenstärken erreicht werden kann. (Z. Astrophysik 16. 291 bis 296. 1938. Berlin-Babelsberg.) VERLEGER.

**Cora G. Burwell**, *Linien des ionisierten Bariums in Sternspektra*. Es konnten fünf A-Sterne aufgefunden werden, bei denen das rote Ba II-Triplett anomal intensiv ist. Ein ähnliches Verh. zeigen die Fo Sr-Zwerge. (Astrophysic. J. 88. 278—84. Okt. 1938. Washington, Mount Wilson Observatory.) VERLEGER.

**P. Swings und B. Edlén**, *Fe(III)-Linien in den Sternspektra*. Die Termanalyse des FeIII-Spektr. im UV ermöglicht die Voraussage von FeIII-Linien im astronom. beobachtbaren Gebiet. Einige davon treten in den B-Sternen in Absorption u. in Emission auf. (Astrophysic. J. 88. 618—21. Dez. 1938. Lüttich [Liège], Astrophys. Inst., u. Upsala, Phys. Inst.) VERLEGER.

**P. Swings und M. Nicolet**, *Über die Intensitätsverteilung in den Banden der Kometenspektra*. Die außergewöhnliche Intensitätsverteilung der Banden der asymm. Moll, wie CN u. CH, in den Kometenspektra kann durch die Frequenz des Elektronen-Absorptionsprozesses, durch die Verteilung in den Schwingungsniveaus, die eine Funktion der Kerntemp.  $T_1$  oder der äquivalenten Strahlungstemp.  $T_1$  ist u. durch die Verteilung in den der Kerntemp. entsprechenden Rotationsniveaus erklärt werden. (Astrophysic. J. 88. 173—81. Sept. 1938. Lüttich [Liège], Univ. Dep. of Astrophys.) VERLEGER.

**L. Vegard**, *Das Nordlichtspektrum und der Zustand der Nordlichtregion*. Nach einem Bericht über unsere Kenntnis des Nordlichtspektr. u. seiner Variationen wird gezeigt, was das Studium des Nordlichtes u. bes. die Spektralanalyse über die Zus. u. den Zustand der Nordlichtregion erbracht haben. (Naturwiss. 26. 639—44. 30/9. 1938. Oslo.) VERLEGER.

**J. Cabannes, J. Dufay und J. Gauzit**, *Natrium in der oberen Atmosphäre*. (Vgl. C. 1938. II. 1902.) Aus spektroskop. u. interferometr. Beobachtungen schließen Vff., daß die gelbe Strahlung des Nachthimmels mit den zwei D-Linien zusammenfällt u. daß Na-Atome in der oberen Atmosphäre vorhanden sind. Im Zwicklicht nimmt die gelbe Strahlung, wie die rote O-Linie ( $\lambda$  6300), zu. Als Quelle des atmosphär. Na werden Meteorsteine vermutet. (Astrophysic. J. 88. 164—72. Sept. 1938. Paris, Univ. u. Lyon, Observatorium.) VERLEGER.

**Albert Sprague Coolidge und Hubert M. James**, *Wellenfunktionen und Potentialkurven für angeregtes  $H_2$* . Vff. berichten über nach Variationsverf. ermittelte Wellenfunktionen u. Energiewerte der Zustände  $1s\sigma 2p\sigma^2\Sigma_u$  u.  $1s\sigma 2s\sigma^2\Sigma_g$  des  $H_2$ . Die Kernabstände wurden im Bereich von 1,3—2,9  $a_H$  verändert. Die berechneten Energien des  $^3\Sigma_u$ -Zustandes weisen Fehler von etwa 0,001 in atomaren Einheiten auf, die Energien von  $^3\Sigma_g$  sind im allg. genauer. Die durch die Wurzel aus dem Mittel des Quadrates bestimmten Fehler in den Wellenfunktionen betragen etwa 2%. (J. chem. Physics 6. 730—34. Nov. 1938. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Lafayette, Ind., Purdue Univ.) HENNEBERG.

**D. S. Evans**, *Der Stark-Effekt der Wasserstofflinien  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  und  $H_\delta$* . Die in den Sternen beobachtete Linienverbreiterung der Wasserstofflinien  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  u.  $H_\delta$  wird unter der Annahme eines STARK-Effektes untersucht u. der Intensitätsabfall in diesen Linien mit Resultaten anderer Beobachter an anderen Sternen verglichen. Der Intensitätsabfall läßt sich qualitativ durch die PANNEKOEK-VERWEYSche Theorie erklären. (Monthly Notices Roy. astronom. Soc. 99. 17—32. Nov. 1938. Cambridge, Univ. Observat.) VERLEGER.

**Katalin Lörinczi**, *Neuere Untersuchungen über den Zeeman-Effekt der Edelgaslinien*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 261 referierten Arbeit. (Mat. Természettudo-



mányi Értésítő A. M. Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] 56. 158—82. 1937. Budapest, Univ. f. techn. u. Wirtschaftswissenschaften, Physikal. Inst. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] SAILER.

**George H. Shortley und Bernard Fried**, *Bau der Konfigurationen mit hoher Azimutalquantenzahl von Cu II und den Edelgasen*. Die Energieniveaus von Konfigurationen wie  $d^9 f$  oder  $d^9 g$  in Cu II,  $p^5 d$ ,  $p^6 f$  in Edelgasen sind infolge der Spinbahnwechselwrkg. der fast geschlossenen Schale in zwei weit getrennte Gruppen aufgespalten, die ihrerseits infolge der geringen elektrostat. Wechselwrkg. zwischen dem Kern u. dem äußeren Elektron u. der Spinbahnwechselwrkg. des äußeren Elektrons wieder aufspalten. Bei Vernachlässigung aller dieser Kräfte mit Ausnahme des Hauptterms der elektrostat. Wechselwrkg. sollten nach der Theorie alle Niveaus doppelt sein, da zwei Niveaus mit verschied.  $J$  dieselbe Energie haben. Ferner kann man alle Einzelheiten der relativen Lage dieser Energieniveaus in den beiden Gruppen berechnen. Während sich bei den Edelgaskonfigurationen u. bei Cu II  $d^9 f$  die vernachlässigten Terme noch etwas bemerkbar machen, stimmt Cu II  $3 d^9 5 g$  exakt mit dem einfachen theoret. Modell überein. Die 20 Niveaus dieser Konfiguration werden durch einfache theoret. Formeln besser (mittlere Abweichung  $0,20 \text{ cm}^{-1}$ ) als durch andere Theorien dargestellt. (Physic. Rev. [2] 54. 749—53. 1/11. 1938. Columbus, O., Univ., Mendenhall Labor. of Physics.) HENNEBERG.

\* **Rezső Schmid und Loránd Gerő**, *Rotationsanalyse der „3 A“-Banden des Kohlenoxyds*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 536 referierten Arbeit. (Mat. Természettudományi Értésítő A. M. Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] 56. 854—62. 1937. Budapest, Univ. f. techn. u. Wirtschaftswissenschaften, Physikal. Inst. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] SAILER.

**B. Zsuzsanna Beer**, *Über den Grundterm der Carbonylmodifikation von CO*. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. II. 3859 referierten Arbeit. (Mat. Természettudományi Értésítő A. M. Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] 56. 525—58. 1937. Budapest, Univ. f. techn. u. Wirtschaftswissenschaften, Physikal. Inst. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] SAILER.

**J. H. Gisolf und W. de Groot**, *Fluoreszenz und Phosphoreszenz*. Überblick über die Erscheinungen der Linien- u. Bandenfluoreszenz anorgan. Salze u. organ. Verb. in fl. u. fester Lsg., Fluoreszenz u. Phosphoreszenz bei Zusatz von Fremdstoffen, sowie kurze Darst. der Vorstellungen über den Mechanismus der Lichtemission in den verschied. Fällen. (Philips' techn. Rdsch. 3. 244—50. Aug. 1938.) v. MÜFFLING.

**J. Larionov und A. Seidel**, *Über die Photolumineszenz von Lösungen der Salze seltener Erden*. (Vgl. C. 1937. I. 1638.) Vff. stellen fest, daß die anregende Wrkg. der eingestrahnten Wellenlänge für die Photolumineszenz von Lsgg. der Salze seltener Erden von der Konz. der Salze in den Lsgg. abhängt; z. B. wird eine Lsg. von  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$  bei kleinen Konz. ( $\sim 0,01\%$ ) durch die Wellenlängen 2450—2750 Å zur Photolumineszenz angeregt, während beim Anwachsen der Konz. auf etwa 1—2% diese Strahlung wirkungslos ist; dagegen tritt hier eine helle Lumineszenz bei Erregung im Gebiet der schmalen Absorptionsbanden im nahen UV u. Sichtbaren ein. Bezeichnend ist es, daß der allg. Charakter des Lumineszenzspektr. von der Wahl der Bande, bei der die Erregung stattfindet, unabhängig ist. Verd. Lsgg. von *Sm*- u. *Dy*-Salzen konnten durch Wellenlängen, die dem Gebiet der kontinuierlichen Absorption dieser Salze entsprechen, nicht erregt werden; konz. Lsgg. wurden im nahen UV mit guter Ausbeute erregt. Weiter werden Lsgg. von  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$  u.  $\text{GdCl}_3$  bei Konz. von 0,1 bis 0,3% untersucht mit dem Ergebnis, daß eine ungewöhnlich intensive schmale Bande bei 3110 Å ausgestrahlt wird, die mit einer der Absorptionsbanden von  $\text{Gd}^{+++}$ -Lsgg. übereinstimmt; als beste anregende Strahlung wird das Gebiet zwischen 2400 u. 2700 Å festgestellt; diese Emissionsbande wird als empfindlicher Nachw. für die Anwesenheit von  $\text{Gd}^{+++}$ -Ionen vorgeschlagen. Zum Schluß wird die Empfindlichkeit des Tb-Nachw. mit Hilfe der Lumineszenz untersucht u. festgestellt, daß die unterste Grenzkonz. bei etwa 10<sup>-3</sup>% liegt, wenn die Anregung mit einem Ni-Bogen erfolgt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 16. 443—45. 25/9. 1937. Leningrad.) v. MÜFFLING.

**Tibor Neugebauer**, *Zur Theorie der Refraktionsverminderung von Elektrolytlösungen*. Es wird gezeigt, daß die Theorie der Refraktionsverminderung der Elektrolytlsgg. u. die Theorie des VOIGT-Anteiles beim KERR-Effekt ganz ähnlich behandelt werden können, weil es sich im Falle beider Erscheinungen um die Änderung der

\*) Spektrum organ. Verb. s. S. 2164, 2165.



Polarisierbarkeit in einem äußeren Felde handelt, das beim KERR-Effekt das angelegte konstante äußere Feld, bei der Refraktionsverminderung dagegen das elektr. Feld der Nachbarionen ist. Da man mit Hilfe des spektroskop. Stabilitätssatzes beweisen kann, daß der VOIGT-Anteil des KERR-Effektes in erster Näherung verschwindet, so folgt daraus, daß die Refraktionsverminderung ebenfalls verschwinden müßte, wenn dieselbe nur eine Folge des elektrost. Feldes von freien Ionen wäre. (Mat. Természettudományi Értesítő A. M. Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] 56. 443—49. 1937. Budapest, Univ., Inst. f. theoret. Physik. [Orig.: dtsh.; Ausz.: ung.] SAILER.)

**William H. Barnes**, *Die Beugung von Röntgenstrahlen von Substanzen in der Gegend des kritischen Punktes*. An Hand der vorliegenden Literatur wird ein zusammenfassender Überblick über die obige Problemstellung gegeben. Aus den vorliegenden experimentellen Ergebnissen ergibt sich, daß Fl. eine „Struktur“ besitzen, welche unter gewissen Bedingungen oberhalb des krit. Punktes erhalten bleibt. Diese „Struktur“ kann bestehen aus einer bevorzugten Verteilung der Moll. in der ganzen Fl., oder aus Gebieten bevorzugter Verteilung u. Orientierung. (Chem. Reviews 23. 29—43. Aug. 1938. Montreal, McGill Univ., Dept. of Chemistry.) GOTTFRIED.

**D. W. Tartakowski**, *Röntgenographische Untersuchung von Flüssigkeiten am Beispiel des  $CCl_4$* . Es werden die Abweichungen zwischen den von MENKE (C. 1932. II. 2790) theoret. berechneten Intensitätskurven mit den experimentell gefundenen besprochen. Vf. kommt zum Schluß, daß diese Abweichungen nicht durch amorphe Zwischenphasen erklärt werden können u. daß solche Zwischenschichten nicht vorhanden sind. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 1373—79. Dez. 1937. Chersson.) KLEVER.

**J. A. Prins**, *Untersuchung von Lösungen durch Streuung von Röntgenstrahlen*. Übersicht über die experimentellen u. theoret. Schwierigkeiten bei der Unters. von Lsgg. mit Röntgenstrahlen u. über die gegenwärtigen Kenntnisse auf diesem Gebiet. (Chem. Weekbl. 35. 866—68. 17/12. 1938. Wageningen.) LUCKMANN.

\* **W. H. Keesom** und **M. K. W. Taconis**, *Untersuchungen über die Kristallstruktur verfestigter Gase*. Zusammenfassende Übersicht über die Arbeiten von KEESOM u. seinen Mitarbeitern. Besprochen werden die Best. der Gitterkonstante von festem  $CO_2$ , der therm. Ausdehnungskoeff. von  $CO_2$  u. die Kristallstrukturen von Äthylen,  $\gamma-O_2$  u.  $Cl_2$ . (Actes VII<sup>e</sup> Congr. int. Froid 2. 169—77. 1937. Leiden, KAMERLINGH ONNES Kälte-labor.) GOTTFRIED.

**István v. Náráy-Szabó**, *Die Struktur des Zirkoniumsilicids  $ZrSi_2$* . Inhaltlich ident. mit der C. 1937. II. 2794 referierten Arbeit. (Mat. Természettudományi Értesítő A. M. Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] 56. 886—91. 1937. Szegedin [Szeged], Ungarn, Univ., Inst. f. theoret. Physik. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.)

**Kálmán Sasvári**, *Die Kristallstruktur des Silberpermanganats  $AgMnO_4$* . (Mat. Természettudományi Értesítő A. M. Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] 56. 493—502. 1937. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] — C. 1938. I. 4584.) SAILER.)

**William Bragg**, *Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*. Kurze Übersicht an Hand einiger Beispiele. (Machinist 82. 557—58. 19/11. 1938.) KUBASCHEWSKI.

**E. Brandenburger**, *Schwankungen der Gitterkonstanten in Kristallhaufwerken*. Vf. fand bei Rückstrahlaufnahmen an einem Eisenblech mit Ferritgefüge mit  $Co K_\alpha$ -Strahlung eine anomale Aufspaltung des  $Co K_\alpha$ -Dublekts von (3 1 0), was auf Schwankungen der Gitterkonstanten zurückgeführt werden muß. Nach den bisherigen Verss. tritt der Effekt bei Aufnahmen senkrecht zur Walzebene bes. deutlich in Erscheinung, während er in Schnitten senkrecht zur Walzebene weniger ausgesprochen zu beobachten ist. Nach Glühbehandlung bei  $925^\circ$ , Abschrecken u. Anlassen bei  $550^\circ$  wurde ein n. Diagramm erhalten. Es wird darauf hingewiesen, daß in solchen Fällen die röntgenograph. Spannungsmessung sehr erschwert wird, wenn nicht überhaupt ihren Sinn verliert. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 4. 354—56. Dez. 1938.) GOTTFRIED.

**W. Biltz**, *Ergebnis der Fourieranalyse beim Magnesium und Raumchemie der Metalle*. Bei der raumchem. Betrachtung der Legierungen wurde eine Unterteilung der Metallvoll. in „Ionenräume“ u. „Elektronenräume“ (Atomvol.-Ionenvol.) vorgenommen.

\*) Kristallstruktur organ. Verbb. s. S. 2165, 2166.



Für das Mg ergab sich so ein Ionenvol. von 2 u. ein Elektronenvol. von 12 bei einem Atomvol. von 14 cem. GRIMM, BRILL, HERMANN u. PETERS (C. 1938. II. 3371) haben mittels FOURIER-Analyse festgestellt, daß im Mg 2 Leitungselektronen pro Atom vorhanden sind, während die restlichen 10 Elektronen sich auf ein kleines Vol. verteilen. Dadurch werden die Ansätze der Raumchemie bestätigt, denn das Vol. des Atomrestes (10 Elektronen) würde nach der FOURIER-Analyse 13% des Gesamtvol., nach der raumchem. Unterteilung 14% des Gesamtvol. betragen. (Naturwiss. 26. 739. 11/11. 1938. Hannover, Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. Chemie; Göttingen, Univ.) WEIBKE.

**Alexander R. Troiano**, *Eine röntgenographische Untersuchung von Zahnamalgamen*. Röntgenograph. Unterrs. an dem tern. Syst. Ag-Sn-Hg bestätigen im wesentlichen das von GAYLER (C. 1938. I. 1078) aufgestellte Zustandsdiagramm. Jedoch stehen die Folgerungen von GAYLER nicht ganz im Einklang mit den Ergebnissen des Verfassers. Während nach GAYLER bereits aus Ag<sub>3</sub>Sn u. Hg die Phase AgHg gebildet werden soll, zeigen die röntgenograph. Unterrs., daß diese erst im festen Zustand auftritt. — Auch über die beobachteten Vol.-Änderungen werden abweichende Deutungen gegeben. Die Ausdehnung wird durch die dendrit. Erstarrung der  $\gamma_1$ -Phase aus der Schmelze mit einer nachfolgenden Bldg. von Hohlräumen erklärt. Die Kontraktion kann durch Einlagerung von ausgeschidener  $\delta_2$ -Phase zwischen die Dendrite, die damit eine Ausfüllung der Hohlräume bewirkt, erklärt werden. (J. Inst. Metals Paper Nr. 811. 42 Seiten. 1938. Cambridge, Mass., USA, Harvard Univ., Graduate School of Engineering, Labor. of Physical Metallurgy.) KUBASCHEWSKI.

**G. Brauer**, *Krystallstruktur intermetallischer Verbindungen des Aluminiums mit Titan, Zirkon, Thorium, Niob und Tantal*. Röntgenograph. untersucht wurden TiAl<sub>3</sub>, NbAl<sub>3</sub>, TaAl<sub>3</sub>, ZrAl<sub>3</sub> u. ThAl<sub>3</sub>. TiAl<sub>3</sub>, NbAl<sub>3</sub> u. TaAl<sub>3</sub> kristallisieren flächenzentriert tetragonal in dem gleichen Typus. Die Elementarkörperdimensionen sind TiAl<sub>3</sub>:  $a = 5,425$ ,  $c = 8,579$  Å; NbAl<sub>3</sub>:  $a = 5,427$ ,  $c = 8,584$  Å; TaAl<sub>3</sub>:  $a = 5,422$ ,  $c = 8,536$  Å mit 4 Ti (Nb, Al) in  $0\ 0\ 0$ ;  $1/2\ 1/2\ 0$ ;  $1/2\ 0\ 1/2$ ;  $0\ 1/2\ 1/2$  u. 12 Al in  $(0\ 0\ 0)$ ;  $1/2\ 1/2\ 0$ ;  $1/2\ 0\ 1/2$ ;  $0\ 1/2\ 1/2$  +  $1/3\ 1/3\ 1/3$ ;  $1/2\ 1/2\ 1/2$ ;  $2/3\ 2/3\ 2/3$ . ZrAl<sub>3</sub> u. ThAl<sub>3</sub> haben eine andere Struktur, u. zwar ist ZrAl<sub>3</sub> tetragonal mit  $a = 4,00$ ,  $c = 17,3$  Å u. 16 Atomen pro Zelle, u. ThAl<sub>3</sub> hexagonal mit  $a = 6,480$ ,  $c = 4,601$  Å u. 8 Atomen in der Elementarzelle. (Naturwiss. 26. 710. 28/10. 1938. Darmstadt, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. u. physikal. Chem.) GOTTFRIED.

**A. J. Bradley und H. Lipson**, *Eine Röntgenuntersuchung von langsam abgekühlten Kupfer-Nickel-Aluminiumlegierungen*. (Vgl. auch C. 1938. I. 3170.) Auf Grund von Pulveraufnahmen von langsam abgekühlten Cu-Ni-Al-Legierungen wurde das Phasendiagramm des Syst. festgelegt. Auf Grund einer neuen Auswertungsmethodik der Pulveraufnahme unter Benutzung der relativen Intensitäten der Interferenzen konnten die Anteile der einzelnen Konstituenten in den Zwei- u. Dreiphasenlegierungen abgeschätzt werden. Gefunden wurde, daß die Cu-Ni-Al-Legierungen nur eine zusätzliche Phase enthalten, welche nicht in den bin. Systemen Cu-Ni, Cu-Al u. Ni-Al gefunden wurde; es ist dies die deformiert raumzentriert kub.  $\tau$ -Phase mit der Zus. Cu<sub>2</sub>NiAl<sub>3</sub>. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 167. 421—38. 6/9. 1938. National Physical Labor.) GOTTFRIED.

**G. D. Preston**, *Die Beugung von Röntgenstrahlen an durch Alterung gehärteten Aluminium-Kupferlegierungen*. Zweck der vorliegenden Röntgenunters. war es, die Vorgänge bei der Alterungshärtung von Al-Cu-Legierungen mit einem Cu-Geh. von 4 Gewichts-% zu untersuchen u. im speziellen diejenigen Prozesse aufzuklären, die sich vor der Ausscheidung der Verb. CuAl<sub>2</sub>, welche als Ursache der Härtung angesehen wird, abspielen. Schwenkaufnahmen an von 500° abgeschreckten Legierungen gaben das reine Al-Diagramm mit etwas verändertem Parameter. Wurden die Proben 26 Tage bei 150° oder 10 Stdn. bei 200° gealtert, so erschienen auf den Diagrammen neben den intensiven Interferenzen 2 oder 3 schwache, doch scharfe sie begleitende Satelliten. Diese Satelliten traten auf, bevor das Härtemaximum der Legierung erreicht war, u. blieben, wenn es erreicht war, bestehen. Ebenso traten Unterschiede auf in dem LAUE-Diagramm (einfallender Strahl parallel zu [1 1 0]) von Al u. der durch Lagerung bei Zimmertemp. gealterten Legierung. Auf diesen Diagrammen traten neben den LAUE-Interferenzen ziemlich starke Interferenzstreifen auf, welche entlang den Hauptzonen verliefen u. ihren Ausgangspunkt nahe dem Durchstoßpunkt hatten. Die beobachteten Effekte ähneln denen, die von anderer Seite an dem zweidimensionalen Übergitter des Ni<sub>3</sub>As<sub>2</sub> beobachtet waren, wobei es sich wahrscheinlich um die Bldg. einer inter-



mediären Phase handelt. Die bei den untersuchten Al-Cu-Legierungen beobachteten Röntgeneffekte lassen sich nach kub. Auswertung vorläufig so deuten, daß die Alterhärtung dieser Legierungen begleitet ist von einer Abscheidung von Cu-Atomen auf den (1 0 0)-Flächen der Al-Krystalle. Es ist sehr schwierig zu entscheiden, ob in diesem Zustand der Krystall als ein Zweiphasen- oder ein Einphasensyst. anzusehen ist; in den vorhergehenden Stadien des Prozesses befindet sich das Cu noch in Lsg. u. besetzt Plätze im Al-Gitter. In den Stadien, in denen das Cu sich ausscheidet, ist es noch nicht in genügender Menge vorhanden, um sich als CuAl<sub>3</sub> ausscheiden zu können. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 167. 526—38. 23/9. 1938. National Physical Labor.) GOTTFRIED.

**André Guinier**, *Ein neuer Typ von Röntgendiagrammen*. Im Zuge einer röntgenograph. Unt. von Cu-Al-Legierungen (5% Cu) wurden Proben mit monochromatisierter Cu K<sub>α</sub>-Strahlung untersucht, welche zusammengesetzt waren aus einem Aggregat großer Krystalle einer festen Lsg. einer Al-Cu-übersättigten Legierung. Auf den erhaltenen Diagrammen erschienen außer Interferenzen, welche von Netzebenen großer orientierter Krystalle herrührten, vom Zentrum ausgehende schmale u. weiche Interferenzstreifen. Die kürzesten Streifen sind symm. zum Zentrum gelegen u. erstrecken sich über einen Brechungswinkel von einigen Grad; andere werden auf einer Seite länger, ihre Intensität nimmt vom Zentrum her zunächst ab u. verstärkt sich nach dem Ende des Streifens zu. Es kann gezeigt werden, daß diese Streifen herrühren von Ebenen, welche parallel zu den (1 0 0)-Ebenen eines Al-Krystalls angeordnet sind. Aus dem Diagramm ließen sich die Dimensionen dieser elementaren Atomanhäufungen bestimmen. Für eine der untersuchten Proben wurde ein Durchmesser von etwa 150 Å u. eine Dicke von 3—4 Å gefunden. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 206. 1641—43. 30/5. 1938.) GOTTFRIED.

**V. Gridnev und G. Kurdjumov**, *Umwandlungen in Aluminium-Kupfer-eutektoid-Legierungen*. III. *Reversible Umwandlung der festen β-Lösung im metastabilen Zustand*. (II. vgl. C. 1936. II. 2676.) (Techn. Physics USSR 5. 263—78. 1938. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk]. — C. 1938. II. 4180.) KLEVER.

**D. A. Petrow**, *Über die Zusammensetzung der quaternären Phase im System Al-Cu-Mg-Si*. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoj Chimii] 9. 522—27. April 1937. — C. 1937. II. 464.) KLEVER.

**Takuity Morinaga**, *Einige Eigenschaften von Aluminiumlegierungen*. Es wird der Einfl. von geringen Zusätzen an Fe, Si, Mg, Ca, Pb, Sn, Zn, Cd, Bi, Sb, Cu, Ni u. Mn auf spezif. elektr. Widerstand u. Zerreiβfestigkeit von Al (99,8%) bestimmt. Die gegossenen u. zu Draht gezogenen Proben wurden auf 300° angelassen u. von 500—550° abgeschreckt. — Fe-Zusatz erhöht den spezif. elektr. Widerstand u. die Zerreiβfestigkeit. — In den hartgezogenen u. angelassenen Proben wächst der Widerstand durch den Zusatz von Si, während bei den von 500° abgeschreckten Proben ein Maximum in der Widerstands-Konz.-Kurve bei 0,79% Si (Löslichkeitsgrenze von Si in Al) auftritt. — Cd, Sb, Pb, Bi u. Sn haben keinen merklichen Einfl. auf die untersuchten Eigenschaften. Mg, Ca, Zn, Ni u. Mn erhöhen den Widerstand u. die Zerreiβfestigkeit. — Bei dem Zusatz von Mg zu Al mit 0,5% Si wird der spezif. elektr. Widerstand des hartgezogenen u. angelassenen Drahtes erst von einem dem Si-Geh. äquivalenten Zusatz an Mg ab etwas u. von 1,0% Mg ab stark erhöht. Ein ähnlicher Effekt ergibt sich beim Zusatz von Ca zu Al mit 0,45% Si. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] 24. 1100—05. 25/12. 1938. [Nach engl. Ausz. ref.]) KUBASCHEWSKI.

**John Boyd**, *Relaxation von Kupfer bei normaler und erhöhter Temperatur*. Eine merkliche Erhöhung der Relaxation wurde bei Überschreiten einer Temp. von 80° festgestellt. Bei 150° fällt die Beanspruchung auf 20—25% des ursprünglichen Wertes. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 37. 218—34. 1937.) GEISZLER.

**W. James Lyons**, *Plastische Deformation von Blei, Kupfer und Aluminium unter statischem Druck*. Das Kriechen von Metallen unter konstanter Last zeigt, daß eine plast. Deformation ebenso von der Dauer als von der Größe des angewendeten Druckes abhängt. Es werden deshalb stat. Druckverss. an Pb ausgeführt (bis zu 30 Min. u. unter Lasten bis zu 109 kg). Es zeigt sich, daß die Abhängigkeit der Deformation von der Dauer der Belastung bei höheren Lasten beträchtlich ist. Vgl.-Verss. an Cu u. Al zeigen eine erheblich geringere Abhängigkeit von der Belastungsdauer. Die Deformations-Zeitkurven bei konstantem Druck sind annähernd linear. — Die Genauigkeit der vorliegenden experimentellen Ergebnisse wird erörtert. (J. appl. Physics 9. 641—46. Okt. 1938. New Orleans, Louis., Loyola Univ., Dept. of Physics.) KUBASCHEWSKI.



**Frederick N. Rhines und Cyril Wells**, *Diffusion in festen Metallen. Der Einfluß der Mikrostruktur auf den Vorgang.* Übersicht. — Es werden die Beziehungen von Mikrostruktur zur Diffusion besprochen; dabei wird näher auf die Anisotropie der Diffusion eingegangen. (Metal Ind. [London] **53**: 557—61. 9/12. 1938.) KUBA.

**F. P. Bowden und T. P. Hughes**, *Reibung reiner Metalle und der Einfluß der Oberflächenschicht.* Vff. bestimmten die kinet. Reibung zwischen verschied. Metallen, deren Oberflächen durch Tempern im Vakuum nahe der Verdampfungstemp. gereinigt worden waren. Vff. fanden, daß die Entfernung der Oxydschichten infolge der größeren Adhäsion ein sehr starkes Anwachsen der Reibung bedingt. Weiterhin wurde der Einfl. von H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O-Dampf auf die Reibung entgaster Metalle untersucht. H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> sind kaum von Einfl., während eine Spur O<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O-Dampf ein sofortiges Sinken der Reibung verursacht. (Nature [London] **142**: 1039—40. 10/12. 1938. Cambridge, Labor. Physical Chemistry.) WIECHMANN.

### A<sub>2</sub>. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

**J. K. Roberts**, *Einige Effekte der Dipolwechselwirkung auf die Adsorptionswärmen.* Vf. behandelt die Änderung der Adsorptionswärme mit dem Bruchteil der bedeckten Oberfläche bei der Adsorption von Dämpfen mit permanentem Dipolmoment auf Leitern. Berechnungen zeigen, daß für spezielle Moll. (SO<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub>) der Effekt der Dipolwechselwrgk. u. der Effekt der VAN DER WAALSschen Anziehungskräfte zwischen den adsorbierten Moll. von derselben Größenordnung sind. Da die Einzeleffekte entgegengesetztes Vorzeichen besitzen, so ist die resultierende Änderung der Adsorptionswärme nur klein. Bei den Berechnungen werden die gegenseitigen Abstoßungs- u. Depolarisationseffekte der Dipole u. ihrer elektr. Bilder berücksichtigt. (Trans. Faraday Soc. **34**: 1342—46. Nov. 1938. Cambridge, Departm. of Colloid Science.) STÜBER.

**J. K. Roberts und W. J. C. Orr**, *Induzierte Dipole und die Adsorptionswärme von Argon bei der Adsorption auf Ionenkristallen.* Vff. berechnen für einen körperzentrierten Alkalihalogenidkristall das elektrostat. Feld in äquidistanten Punkten von 4 Ionen in der Nähe der Oberfläche einer [1 0 0]-Ebene. Wie im Falle der Adsorption permanenter Dipole auf Leitern (vgl. vorst. Ref.) drückt der Effekt der Dipole, die durch obiges Feld im auf CsJ adsorbierten Argon induziert werden, die Änderung der Adsorptionswärme mit dem Bruchteil der bedeckten Oberfläche beträchtlich herab. Viel größer wäre die Änderung der Adsorptionswärme, wenn allein VAN DER WAALSsche Kräfte wirksam wären. (Trans. Faraday Soc. **34**: 1346—49. Nov. 1938.) STÜBER.

**K. Morita und S. Suzuki**, *Dielektrika mit hoher Dielektrizitätskonstante.* Vff. untersuchten TiO<sub>2</sub>, dem verschied. Zusätze von Metalloxyden, Mineralien u. Gläsern beigegeben waren, auf seine Eignung als Dielektrikum hoher Dielektrizitätskonstante. Es zeigte sich, daß Proben mit sehr hoher DE. (~ 500) auch stets einen großen Verlustwinkel besaßen. Bei Proben mit  $\epsilon = 90$  war jedoch  $\tan \delta$  schon kleiner als bei Ebonit oder Bakelite. Zusätze von Schwermetalloxyden bewirkten große Verlustwinkel, während die Mischungen mit Leichtmetalloxyden kleine  $\tan \delta$  zeigten. (Electrotechn. J. **3**: 24. Jan. 1939. Tokyo, Univ. of Engineering.) ADENSTEDT.

**H. Klarmann und J. Mühlentpfordt**, *Über den Elektronendurchtritt durch dünne Isolatorschichten.* Vff. weisen auf die Bedeutung des elektr. Leitungsmechanismus in der dünnen Isolatorschicht des Sperrschichtgleichrichters hin. In diesem Zusammenhang wird durch elektr. Widerstandsmessungen untersucht, wieweit dünne Isolatorschichten homogen u. lochfrei sind. Geprüft wurden organ. Lackschichten (Phenolharzlack, Schellack u. Zaponlack) sowie anorgan. Isolatorschichten (Bortrioxyd, Calciumfluorid u. Quarz). Die metall. Unterlage der Schichten diente bei den ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen als eine Elektrode, die zweite wurde durch aufgedampfte Silberflecke oder angepreßte Zinnfolien, Hg-Tröpfchen u. Kupfersulfatlsg. dargestellt. Mit der aufgedampften Silberelektrode erhält man relativ hohe Ströme sowie einen positiven Temp.-Koeff., so daß auf metall. Leitung geschlossen wird, die durch Silber hervorgerufen wird, das in feine Öffnungen der Lackschicht eingedrungen ist. Das kann mkr. nachgewiesen werden. Unipolare Leitfähigkeit trat dabei nie auf. Die Stromleitung durch dünne Quarzschichten erfolgt nach einem anderen Mechanismus; hier tritt unipolare Leitfähigkeit auf. Zur Deutung der Erscheinungen werden die Gesetze der Feldemission herangezogen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**: 603. Sept. 1938. Berlin-Siemensstadt, Siemenswerke Forschungslabor. II.) REUSSE.

**János Boros**, *Ionenleitung in dünnen Kristallschichten.* Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 3591 referierten Arbeit. (Mat. Természettudományi Értesítő A. M. Tud.



Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] 56. 655—70. 1937. Szeged, Ungarn, Univ., Inst. f. experim. Physik. [Orig.: ung.] SAILER.

**H. Reinhold und Helmut Bräuninger**, *Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmetallischen Legierungen*. III. ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ ) (II. vgl. C. 1938. I. 4017.) In Analogie zu den in II. untersuchten Legierungen von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  werden Messungen an  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  ausgeführt.  $\text{Cu}_2\text{Te}$  bildet im Bereich von  $\text{Cu}_2\text{Te}$  bis  $\text{Cu}_{1,65}\text{Te}$  mit überschüssigem Te homogene Mischkristalle. Die elektr. Leitfähigkeit wird dementsprechend an Legierungen der Zus.  $\text{Cu}_{1,95}\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_{1,87}\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_{1,8}\text{Te}$  u.  $\text{Cu}_{1,71}\text{Te}$  im Bereich von + 400 bis — 180° gemessen. Die Leitfähigkeit ist von der therm. Vorbehandlung, das heißt vom physikal. Zustand der Legierung abhängig u. ist von der Größenordnung  $10^3$  bis  $10^4 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (der Temp.-Koeff. entspricht ungefähr dem Ausdehnungskoeff. der Gase u. hat positives Vorzeichen wie bei den Metallen). Wird die obere Temp.-Grenze, auf der die Probe vor der Messung erhitzt wurde, während der Messung nicht überschritten, so sind die Ergebnisse genau reproduzierbar. Die Thermokraft der Ketten  $\text{Pt/Cu}_{2-x}\text{Te}$  wurde im Gebiet von + 100 bis — 150° ebenfalls in Abhängigkeit von der therm. Vorbehandlung gemessen. Die Diffusionsgeschwindigkeiten der Legierungen sind dagegen nicht merklich von der Vorbehandlung abhängig. Im Gebiet der drei entropischen Phasen der Legierungen wurden die Konstanten der Ausbreitungsdiffusion bestimmt. Die Größenordnung beträgt  $10^{-2}$  bis  $1 \text{ qcm} \cdot \text{Tag}^{-1}$  (Konstanten sind um den Faktor 10 kleiner als die der Kupfer-Selenlegierungen). Die elektrolyt. Überführungszahlen von Legierungen der Zus.  $\text{Cu}_{1,85}\text{Te}$  u.  $\text{Cu}_{1,77}\text{Te}$  wurden bei 410° ( $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$ ) u. bei 335° ( $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$ ) gemessen. Sie sind von der Größenordnung  $10^{-4}$ . In bezug auf ihren Leitfähigkeitsmechanismus entsprechen sich die Kupfer-Tellur- u. die Kupfer-Selenlegierungen weitgehend. Die Elektronenleitfähigkeit der Kupfer-Tellurlegierungen gleicher Vorbehandlung nimmt mit dem Überschuß der elektronegativen Komponente zu, das heißt es ist auf überwiegende Elektronendefektleitung zu schließen. Die Messungen an den Differentialthermoketten führen ebenfalls zu diesem Ergebnis. Die Verss. lassen aber auch den Schluß zu, daß gleichzeitig ein wesentlicher Teil der Elektrizitätsleitung durch Überschußelektronen besorgt wird. Die aus der Theorie von WAGNER folgende Beziehung,  $D_a^{n+} = D_0^{n+} \cdot c_0/c$ , ist für die Kupfer-Selenlegierungen mit guter Näherung gültig. Die Cu-Ionen besitzen ebenfalls Defektleitung. (Z. physik. Chem. Abt. B 41. 397—426. Dez. 1938. Gießen, Univ., Phys.-Chem. Inst.) BRUNKE.

**R. Hilsch und R. W. Pohl**, *Steuerung von Elektronenströmen mit einem Dreielektrodenkristall und ein Modell einer Sperrschicht*. (Vgl. C. 1938. II. 3060.) Als Modell für den festen Sperrschichtgleichrichter benutzen Vff. die von ihnen bereits in den verschiedensten Richtungen untersuchten Kaliumbromidkristalle. Ein KBr-Kristall mit Elektronen abgebender Metallkathode u. elektronegativem Metall als Anode stellt einen Gleichrichter dar. Nach einer gewissen Betriebszeit in Vorwärtsrichtung hat sich der Kristall stationär homogen mit Farbzentren angefüllt; bei Feldwechsel ist gleichfalls eine gewisse Einstellzeit notwendig, um den Kristall wieder frei von Farbzentren, d. h. zu einer Sperrschicht zu machen. Trotz dieser langen Einstellzeiten von mehreren Min. gelingt es infolge der Tatsache, daß fast der ganze Spannungsabfall über der jeweils vorhandenen Sperrschicht liegt, z. B. einen techn. Wechselstrom zu etwa 30% gleichzurichten; die Sperrschicht besitzt hierbei eine Dicke unter  $10^{-1}$  mm. Nach diesem Modell ist die Sperrschicht ein Kristallstück zwischen den Elektroden eines Gleichrichters, dem von der einen Seite aus einer Elektronen liefernden Elektrode oder einem angrenzenden Halbleiter Elektronen zugeführt werden. Auf der anderen Seite muß eine Sperrelektrode sitzen, die keine Elektronen an den Kristall abgeben kann. Die Sperrschicht hat die Aufgabe, in der Sperrichtung den überwiegenden Anteil des Spannungsabfalles aufzunehmen. Von diesen Gesichtspunkten aus wird der Kupferoxydulgleichrichter beschrieben u. auf den entscheidenden Einfl. der Elektroden eigg. hingewiesen. — Durch Einbau einer dritten Elektrode entsteht ein Analogon zum Dreielektrodenhochvakuumrohr. Das „Gitter“ bestand aus einem in den Kristall eingeschmolzenen Pt-Draht. In einer der Verstärkerrohrschaltung völlig analogen Anordnung gelingt die Aufnahme der entsprechenden Charakteristiken, aus denen z. B. eine Steilheit von 0,028 mAmp./V, ein Durchgriff von 7,3%, ein innerer Widerstand von  $4,6 \cdot 10^5 \text{ Ohm}$  bestimmt wurde. Dieses Beispiel entspricht einer 20-fachen Stromverstärkung. Die Trägheit der Ströme in einem langen Dreielektrodenkristall gibt die Möglichkeit, den zeitlichen Ablauf der Erscheinungen bei der Steuerung mit den Augen zu verfolgen. (Z. Physik 111. 399—408. 8/12. 1938. Göttingen, Univ., I. Physikal. Inst.) ETZRODT.



**René Haefler**, *Die Feldelektronenemission in ihrer Abhängigkeit von der Austrittsarbeit*. Nach der wellenmechan. Feldemissionstheorie ist der Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit  $\varphi$  u. der Neigung  $\alpha$  der Stromfeldstärkekenlinien gegeben durch  $\alpha = -6,8 \cdot 10^7 \cdot \varphi^{3/2}$  (I). Für eine Reihe von an W adsorbierten Substanzen (Ba, Mg, Th, O<sub>2</sub>, Cs) wurde dagegen von MÜLLER (Z. Physik 106 [1937]. 132) experimentell  $\alpha = \text{const} \cdot \varphi^3$  (II) angegeben. Dabei wird vorausgesetzt, daß bei gegebener Spannung der Wert der Feldstärke für die adsorbierte Schicht gleich derjenigen der reinen W-Unterlage ist. Wie elektronenopt. Unters. zeigen, ist diese Voraussetzung meist nicht erfüllt. So emittiert z. B. eine mit Ba bedampfte W-Spitze nicht gleichmäßig, sondern es entstehen einzelne, bes. stark emittierende Zentren, die kleinen, voneinander getrennten Ba-Krystalliten zugeschrieben werden müssen. Dagegen kann man durch Aufdampfen von Cs auf W eine gleichmäßig zusammenhängende Schicht erzeugen. Berechnet man nun mittels des beobachteten  $\alpha$ -Wertes die Austrittsarbeit von Cs nach I u. II, so ergibt sich für I  $\varphi = 1,35$  u.  $1,45$  V (Cs auf W) sowie  $\varphi = 1,98$  bei kompakten Cs-Schichten. II dagegen ergibt für Cs auf W bei optimaler Bedeckung den unwahrscheinlich hohen Wert von  $\varphi = 2,5$  statt  $1,4$  Volt. Aus den bisherigen Verss. scheint hervorzugehen, daß die wellenmechan. Feldemissionstheorie auch für bedeckte Metalloberflächen gültig ist. (Naturwiss. 27. 32. 13/1. 1939. Berlin-Siemensstadt, Siemenswerke, Forschungslabor. II.) BRUNKE.

**H. Bruining**, *Sekundäre Elektronenemission*. (Vgl. C. 1939. I. 1729.) Es wird über Meßmethoden zur Frage der Sekundäremission u. allg. Kennzeichen der entsprechenden Kennlinien berichtet. Bes. diskutiert wird der Zusammenhang zwischen Sekundäremissionsvermögen u. Austrittsarbeit. Es wird gezeigt, daß Stoffe mit bes. niedrigem Austrittspotential entgegen der Erwartung niedrige Sekundäremissionskoeff. besitzen (Alkalien, Erdalkalien). Hohe Sekundäremissionskoeff. ( $\delta$ ) haben Verbb. der Alkalien u. Erdalkalien (Halogenide u. Oxyde), die jedoch großenteils instabil im Betrieb sind. Es werden folgende Werte von  $\delta$  in diesem Zusammenhang mitgeteilt: Li (in ungenügendem Vakuum verdampft): 3,25, NaCl: 4,0, KCl: 4,45, RbCl: 4,15, CsCl: 4,55, Cs (in trockenem O<sub>2</sub> oxydiert): 3—4, MgO: 2—6, BaO: ca. 3, Al (mit dünner Oxydhaut bedeckt): 2,1. Verbb. weniger elektropositiver Metalle ergeben geringe  $\delta$ -Werte: MoS<sub>2</sub>: 0,9, MoO<sub>2</sub>:  $\sim 1$ , WS<sub>2</sub>: 0,77—0,85, Cu<sub>2</sub>O: 0,99—1,05, Ag<sub>2</sub>O:  $\sim 1$ . Zur Erklärung dieser Befunde wird darauf hingewiesen, daß die Energie der Primärelektronen quantenhaft (kleinster Energiebetrag:  $\epsilon_1$ ) vom Material der Auftrefffläche aufgenommen wird. Ist  $\epsilon_1 > \mu$ , dann wird  $\delta$  groß u. umgekehrt. Sollen im Röhrenbau Elektroden mit kleinem  $\delta$  verwendet werden, dann kommen Li- oder Be-Oberflächen in Frage; ist gleichzeitig ein hoher F. erforderlich, dann Zr u. Ti. Ferner sind in diesem Fall raube, labyrinth. Oberflächen vorteilhaft (Ruß oder bei schwachem Edelgasdruck aufgedampfte Metalle). (Philips' techn. Rdsch. 3. 80—87. März 1938.) REUSSE.

**Q. Majorana**, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung des Lichtes auf dünne Metallfolien*. (Vgl. C. 1934. I. 1782.) Für die Verss. werden jetzt ausschließlich auf Glas aufgeklebte geschlagene Folien u. elektrolyt. auf Glas niedergeschlagene Schichten aus reinstem Au verwendet. Durch seitliche Einschnitte wird allen Au-Streifen der gleiche Widerstand verliehen. Mit verschied. Verbesserungen wird die früher (C. 1934. II. 22) beschriebene App. verwendet, um den Au-Folien einen pulsierenden Lichtstrom von 600 oder 1200 Perioden/Sek. zuzuführen u. um die relative Änderung des Widerstandes  $\Delta r/r$  der Folien u. die Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen den Schwingungen des Lichtstroms u. des Widerstandes zu messen. Als Lichtquelle dient eine Glühlampe oder eine Hg-Dampflampe. (Vgl. auch nachst. Reff.) (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 28. 132—36. 1938.) DESEKE.

**Q. Majorana**, *Wirkung des pulsierenden Lichtes auf dünne Goldfolien*. (Vgl. vorst. Ref.) Die aufgeklebten Goldfolien zeigen im pulsierenden Lichtstrom bedeutend stärkere Ausschläge des Widerstandes als die kathod. niedergeschlagenen. Noch stärker sind sie bei frei ausgespannten Folien, bes. im Vakuum. Die Werte für die Phasenverschiebung  $\varphi$  erreichen bei den aufgeklebten Folien (Dicken von 0,08—1,4  $\mu$ ) einen Höchstwert von 42°. Infolge allmählicher Austrocknung der Klebschicht werden konstante Werte erst nach ca. 1 Monat erhalten. Eingehendere Messungen von  $\varphi$  werden daher an den kathod. niedergeschlagenen Schichten (0,09—3,55  $\mu$ ) vorgenommen, die eine eindeutige theoret. Berechnung des therm. Effektes gestatten. Bei Schichtdicken über 0,5  $\mu$  geben die Glühlampe u. die Hg-Dampflampe gleiche Werte, bei geringeren Stärken immer mehr abweichende. Hieraus u. aus dem sonstigen Verlauf



der Werte wird auf einen photoelektr. Effekt neben dem therm. geschlossen (vgl. nachst. Ref.). (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 28. 137—42. 1938.) DESEKE.

**Q. Majorana**, *Thermische Theorie der metallischen Photoresistenz*. (Vgl. vorst. Ref.) Für die mit einem sinusförmig pulsierenden Lichtstrom bestrahlten Au-Folien wird die mittlere Temp.  $T_m$  u. die Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen den Schwingungen des Lichts u. der Temp. errechnet. Bei den aufgeklebten Folien können für den Wärmedurchgang  $\eta$  durch die Klebstoffschicht nur angenommene Werte eingesetzt werden; die Kurven für  $\varphi$  sind für 2 Folienstärken als Funktion von  $\eta$  wiedergegeben. Für kathod. auf Glas niedergeschlagene Folien wird  $\eta = \infty$ , dadurch  $T_m = A \cdot \cos \varphi / p$  u.  $\tan \varphi = 1 + (C\omega/p)$ . ( $A$  = Amplitude der eingestrahnten Energie,  $p$  = eine Funktion der therm. Eigg. des Glases,  $C$  = Wärmekapazität der Folie). Die Phasenverschiebung des Widerstandes ist hiernach, soweit therm. bedingt, von der Lichtquelle unabhängig. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 28. 177—82. 1938.) DESEKE.

**P. H. Van Laer**, *Magnetische und thermodynamische Funktionen im supraleitenden, Übergangs- und normalen Zustand*. Für die makroskop. Theorie der Supraleitfähigkeit sind eine Reihe magnet. u. thermodynam. Funktionen von Bedeutung. Vf. gibt deren Definitionsgleichungen u. Abhängigkeiten von den Vers.-Parametern, zum Teil in Verb. mit dem empir. Material. Behandelt werden: magnet. Induktion, Magnetisierung, Entropie bei konstanter Temp., Entropie im konstanten Außenfeld, innere Energie, Enthalpie, therm. Potential bei einer isotherm. Zustandsänderung u. im konstanten äußeren Magnetfeld. — Anhang von **H. J. Groenewold**: die Gültigkeit der Beziehung zwischen äußerem Feld ohne Körper, innerem Feld im Körper, magnet. Moment u. Entmagnetisierungsfaktor im homogenen Ellipsoid wird beim Supraleiter durch Oberflächenströme gestört. Dieser Fehler wird diskutiert. (Physica 6. 1—16. Jan. 1939. Leiden, KAMERLINGH ONNES Labor.) ETZRODT.

**Fritz Sauter**, *Zur Theorie der idealen Magnetisierungskurve*. Das HEISENBERGSCHE Modell des Ferromagnetismus wird in der Weise abgeändert, daß die Streuung der Energieterme um ihre Mittelwerte unberücksichtigt bleibt. Eine Rechnung mit diesem Modell führt im allg. auf die klass. WEISSSCHE Theorie des Ferromagnetismus. Nur in einem schmalen Bereich um den Curiepunkt  $\Theta$  von der Größenordnung  $\Theta/\sqrt{N}$  ( $N$  = Zahl der Atome in einem Elementarbereich) werden neue Ergebnisse gewonnen, die darin bestehen, daß der Übergang vom ferromagnet. ins paramagnet. Gebiet nicht scharf, sondern in einem Übergangsgebiet erfolgt. Setzt man  $N \sim 10^6$ , so erhält man eine Breite des Übergangsgebietes von einigen Grad. Da man experimentell 10—30° gefunden hat, so entspricht auch das vorliegende Modell nicht ganz den wahren Verhältnissen. (Ann. Physik [5] 33. 672—81. 1938. Königsberg, Inst. f. theoret. Phys.) FAHLENBRACH.

**Robert Forrer**, *Über die Zerlegung des Elementarmoments ferromagnetischer Stoffe und die gyromagnetischen Effekte*. Das Elementarmoment der Ferromagnetica soll aus zwei Anteilen, dem Spin- u. dem Bahnmoment, zusammengesetzt sein. Beide Anteile lassen sich berechnen. Das Verhältnis beider Anteile muß auch die Stärke der magnetomechan. Effekte bestimmen. Vf. zeigt, daß die so hergeleitete Angabe über die Stärke der BARNETT- u. EINSTEIN-DE HAAS-Effekte als obere Grenze der experimentell bestimmten Werte Gültigkeit besitzt. Aus den Annahmen über die beiden Bestandteile der ferromagnet. Elementarmomente läßt sich auch das WEISSSCHE Annäherungsgesetz an die ferromagnet. Sättigung:  $\sigma_H = \sigma_\infty (1 - \alpha/H)$  herleiten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 1390—91. 27/12. 1938. Straßburg, Univ., Physikal. Institut.) FAHL.

**H. Fröhlich, W. Heifler und E. Teller**, *Zeiteffekte bei der magnetischen Abkühlungsmethode*. Es wird darauf hingewiesen, daß sich etwa bei 0,2° absol. die Wechselwirkung zwischen den Spins u. den Gitterschwingungen so langsam einstellt, daß sie prakt. aufhört. Temp. unter dieser Grenze, die man magnet. erreichen kann, beziehen sich nur auf die Spins; das Gitter behält eine Temp. von 0,1—0,2° absolut. Bei Kernspins werden die Verhältnisse noch ungünstiger; man wird auf diese Weise tiefere Temp. der Gitter kaum erreichen können. Möglichkeiten bestehen hier nur bei Metallen, auf deren Leitungselektronen die Kernspins ihre Energie übertragen können. Schließlich werden einige Bemerkungen über die Wärmeleitfähigkeit gemacht. Die angeregten Ionen wandern bei sehr tiefen Temp. durch den Kristall wie Moleküle. (Actes VII<sup>e</sup> Congr. int. Froid 1. 549—50. Febr. 1937. Bristol, Wills Phys. Labor.) KLEMM.

\* **K. S. Krishnan und A. Mookherji**, *Die magnetische Anisotropie von Kupfersulfatpentahydrat,  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ , in Beziehung zu seiner Kristallstruktur*. Teil III. (II. vgl.

\*) Magnet. Unterss. an organ. Verb. s. S. 2158.



C. 1939. I. 37.) Es wurde die magnet. Anisotropie von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in dem Temp.-Bereich von 26 bis  $-190^\circ$  gemessen. Der Krystall erwies sich als nahezu magnet. einachsigg, seine zwei Hauptsuszeptibilitäten entsprechen roh dem Gesetz von CURIE mit verschied. CURIE-Konstanten. Die beobachtete Anisotropie des Krystalls kann der Anisotropie des  $\text{Cu}^{++}$  zugeschrieben werden, welche induziert wird durch den Einfl. des asymm. elektr. Feldes der benachbarten negativ geladenen Atome. Aus den bekannten Lagen dieser Atome im Gitter sollte man für das Feld tetragonale Symmetrie erwarten. Auf dieser Grundlage wurden die beiden Hauptsuszeptibilitäten des  $\text{Cu}^{++}$  entlang der tetragonalen Achse u. senkrecht zu der Achse des Feldes berechnet. Hieraus wurden die effektiven Magnetonzahlen berechnet. Es wurde gefunden, daß die Magnetonzahlen nur wenig mit der Temp. schwanken, u. daß ferner die den beiden Hauptsuszeptibilitäten entsprechenden Magnetonzahlen des Ions sehr verschied. sind. (Physic. Rev. [2] 54. 841—45. 15/11. 1938. Calcutta, Indian Association for the Cultivation of Science.)

GOTTFRIED.

Charles Bushnell Wooster, *Einseitige Tripelionenbildung in wässrigen Flußsäurelösungen*. Die Bezeichnung „einseitige Tripelionenbildung“ soll andeuten, daß in Flußsäurelsgg. neben dem Gleichgewicht  $\text{H}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}$  nur noch das Gleichgewicht  $\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$  betrachtet zu werden braucht. Vf. wendet die früher (vgl. C. 1939. I. 1745) für solche Ionenbildner abgeleitete Leitfähigkeitsfunktion auf die Äquivalentleitfähigkeitswerte wss. Flußsäurelsgg. an. Die so bestimmten Konstanten stimmen mit denjenigen, die aus Best. der anion. Überführungszahlen von DAVIES u. HUDDLESTON (C. 1924. I. 2331) gewonnen sind, befriedigend überein, u. konnten erfolgreich zur Berechnung der Leitfähigkeit von Kaliumfluoridlsgg. verwendet werden. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1609—13. 6/7. 1938. Brown Univ., Chem. Labor.) ADENSTEDT.

Pierre van Rysselberghe und Goon Lee, *Leitfähigkeiten von konzentrierten Mischungen von Nitraten einiger ein-, zwei- und dreiwertiger Kationen in wässriger Lösung*. Es werden die spezif. u. Äquivalentleitfähigkeiten folgender Salzpaare bei Gesamtäquivalentkonz. zwischen  $N = 1$  u.  $N = 5$  u. verschied. Teilkonz. gemessen: 1.  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ , 2.  $\text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3$ , 3.  $\text{KNO}_3 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , 4.  $\text{KNO}_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , 5.  $\text{KNO}_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 6.  $\text{LiNO}_3 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , 7.  $\text{LiNO}_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , 8.  $\text{LiNO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , 9.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , 10.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , 11.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , 12.  $\text{KNO}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 13.  $\text{LiNO}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 14.  $\text{KNO}_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , 15.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 16.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 17.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , 18.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , 19.  $\text{HNO}_3 + \text{KNO}_3$ , 20.  $\text{HNO}_3 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Die gefundenen Äquivalentleitfähigkeiten werden mit den nach der Mischungsregel errechneten verglichen. Die berechneten Werte sind größer als die gemessenen, mit Ausnahme der Salzpaare 17 u. 18. Die Abweichung zwischen gemessenen u. berechneten Werten ist um so größer, je größer die Differenz zwischen den Leitfähigkeiten der reinen Salze ist. Das abweichende Verh. bei 17 u. 18 wird dadurch erklärt, daß die Leitfähigkeitskurve von  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  im untersuchten Konz.-Bereich gegenüber der der anderen Nitrats wesentlich flacher verläuft. Die bei 19 u. 20 erhaltenen, im Verhältnis zur Leitfähigkeitsdifferenz der reinen Stoffe zu kleinen Abweichungen werden kurz diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2776—79. Nov. 1938. Stanford, Univ., Dep. of Chemistry.) BERNST.

François Olmer, *Ionenbeweglichkeit von Chlor und Magnesium in Alkoholen*. (Vgl. C. 1939. I. 360.) Gemessen wurden die Überführungszahlen nach HITTORF von  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in Methylalkohol u. Äthylalkohol. Die Konz. lagen zwischen 2 bis  $10\%$ . Für die Ionenbeweglichkeit ergibt sich für  $\text{MgCl}_2$ : in Methanol  $U_{\text{Cl}} = 29,8$ ,  $V_{1/2, \text{Mg}} = 20,2$ ; in A.  $U_{\text{Cl}} = 3,7$ ,  $V_{1/2, \text{Mg}} = 3,3$ ; für  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ : in W.  $U_{\text{Cl}} = 64,6$ ,  $V_{1/2, \text{Mg}} = 41,0$ ; in Methanol  $U_{\text{Cl}} = 33,8$ ,  $V_{1/2, \text{Mg}} = 21,2$ ; in A.  $U_{\text{Cl}} = 3,7$ ,  $V_{1/2, \text{Mg}} = 3,3$ . (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1685—90. Dez. 1938. Paris, Faculté libre des Sciences, Labor. de Chimie.)

BOMMER.

Aito Airola, *Zur Kenntnis der Eliminierung der Diffusionspotentiale*. (Vorl. Mitt.) Bei Messungen an Elektrolytketten ist die wichtigste Meth. zur Eliminierung der Diffusionspotentiale die Anwendung einer Salzlsg.-Brücke zwischen den Elektrodenlösungen. Zur Abschätzung der Größe des dort auftretenden Diffusionspotentials wird oft die Formel von HENDERSON angewandt, was jedoch sowohl theoret. als auch prakt. unzulässig ist. Zur Prüfung der Gültigkeit der HENDERSONSchen Formel berechnet Vf. an Hand der Messungen von SCATCHARD (J. Amer. chem. Soc. 47 [1925]. 700) u. HITCHCOCK-TAYLOR (C. 1938. II. 1091) das Diffusionspotential ( $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ) der Kette  $c_1 \text{HCl} | \text{gesätt. KCl} | c_2 \text{HCl}$  bei  $25^\circ$  u. vergleicht diese Werte mit den entsprechenden, nach der HENDERSONSchen Formel erhaltenen. Letztere sind durchschnittlich 5-mal



so groß wie erstere. Wird die HENDERSONSche Formel in eine Reihe entwickelt:  $\epsilon_1 - \epsilon_2 = A \log c_1/c_2 + B (c_1 - c_2) + C (c_1 \log c_1 - c_2 \log c_2) + D (c_1^2 - c_2^2) + \dots$ , wo die Koeff. von den Ionenbeweglichkeitswerten abhängen, u. beschränkt man sich auf das erste Glied der Reihe (wobei  $A = 0,5$  gesetzt wird), so liefert die gekürzte Formel  $\epsilon_1 - \epsilon_2 = 0,5 \log (c_1/c_2)$  Werte, die mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. (Svensk kem. Tidskr. 50. 278—80. Dez. 1938. Helsinki, Univ., Propädeut.-chem. Inst.) STÜBER.

**M. Karschulin und G. Ehrensvärd**, *Über die periodischen Potentialschwankungen des Zinns in CrO<sub>3</sub>-HCl-Lösungen*. I. (Vgl. C. 1937. I. 1103.) Zinn geht in CrO<sub>3</sub>-HCl-Lsgg. geeigneter Konz. period. in Lösung. Die Abhängigkeit der Sn-Potentiale in 1-mol. HCl-Lsg. von der CrO<sub>3</sub>-Konz. wird gemessen u. das Gebiet, in dem Potential-schwankungen auftreten, deren Amplituden u. Frequenz festgelegt. Die Potential-schwingung des Sn wird photographiert u. typ. Schwingungen werden wiedergegeben. Vff. versuchen die Vorgänge zu erklären, die bei den period. Potentialschwankungen des Syst. Sn-CrO<sub>3</sub>-HCl stattfinden. Die Bldg. von Chlorokomplexen des Zinns (HSnCl<sub>2</sub>) soll die period. Vorgänge hervorgerufen bzw. wesentlich beeinflussen. Weitere Verss. sind im Gang. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44. 877—81. Dez. 1938. Agram [Zagreb], Univ., Inst. f. anorg. u. analyt. Chem.) STÜBER.

**A. T. Wagramjan**, *Über die Bestimmung der Stromdichte an der Kathode in Zusammenhang mit der Struktur der elektrolytischen Metallniederschläge*. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 10. 443—48. Sept. 1937. — C. 1938. II. 27.) V. KUTEPOW.

**S. Cotelle und Moise Haissinsky**, *Über die Darstellung dünner Schichten von Thorium und Actinium durch Elektrolyse in Äthylalkohol*. Es werden die günstigsten Herst.-Bedingungen von dünnen Schichten von Th u. Actinium durch Elektrolyse in alkoh. Lsg. angegeben. Zur Darst. der Th-Filme wurde ausgegangen von dem Thorium-nitrat. Günstigste Bedingungen: 3—5 mg Nitrat pro cem Lsg., 1—2 mAmp./qem, Elektrolysendauer 2—3 Minuten. Als Kathode eignet sich am besten Ag. Zusatz von 15—25% Aceton begünstigt das Haftvermögen der Niederschläge. Verss. mit elektrolyt. erhaltenen Ndd. von Th-Io ergeben, daß die Aktivitätsverteilung in dem zentralen Teil der Kathode gleichmäßig ist. Bei den Actiniumnidd. wurde ausgegangen von alkoh. Lsgg. von MsTh<sub>2</sub> von Lanthannitrat. Die Lsgg. wurden erhalten durch Zugabe einiger mg Lanthannitrat zu einer wss. Lsg. der Nitrats von Ba + MsTh, Eindampfen zur Trockne u. Aufnehmen mit absol. Äthylalkohol. Günstigste Bedingungen: 2—5 mg Salz pro cem Lsg., Zusatz von 15—25% Aceton, 1—2 mAmp./qem, Ag-Kathode u. Elektrolysendauer von einigen Minuten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1644—46. 30/5. 1938.) GOTTFRIED.

**I. N. Plakssin und M. A. Koshuchowa**, *Die Änderung des Cosinus des Randwinkels und der Benetzungszeit bei der Elektroamalgamation des Goldes*. Amalgamation von reinem Au: Verbindet man das Hg mit dem negativen Pol eines Akkumulators, so erhöht sich der Cosinus des Randwinkels des Hg von 0,906 auf 0,951 bei einer Erhöhung des Potentials von —0,2 auf —2 Volt. Bei weiterem Anwachsen des Potentials von —2 auf —6,5 V fällt der Cosinus von 0,951 auf 0,883. Die Zeit, die zur vollständigen Benetzung benötigt wird, fällt hierbei auf die Hälfte, verglichen mit gewöhnlichen Bedingungen. Verbindet man das Hg mit dem positiven Pol des Akkumulators, so behält der Hg-Tropfen seine Form bei u. es findet innerhalb 2 Stdn. keine Benetzung statt. Die Verkürzung der Benetzungsdauer wird durch Aktivierung der Oberfläche des Au u. Änderung der Oberflächenspannung des Hg erklärt. Einen ähnlichen Einfl. hat die angelegte negative Spannung auf Randwinkel u. Geschwindigkeit der Amalgamation von Au aus Schlichen der MARINSKISchen Golderze. Die große Erhöhung der Benetzungsgeschwindigkeit erfolgt in einer 0,05%ig. NaCl-Lsg., die kleinste in dest. Wasser. Die Änderung der Benetzungsgeschwindigkeit in Lsgg. von 0,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5%ig. NaCl u. 0,003%ig. Ca(OH)<sub>2</sub> liegt zwischen diesen beiden Extremwerten. Die Benetzungsgeschwindigkeit des Hg ist um so größer, je höher die angelegte Spannung (bei —0,5 V 25 Sek., bei —10 V 2 Sek.). Die Geschwindigkeit der Benetzung durch Hg ist für Goldkörner aus BALEISKISchem Erz bei einem angelegten Potential von —0,5 V 1,5—2-mal so groß wie unter gewöhnlichen Umständen. Vff. untersuchen weiter, ob das Anlegen einer negativen Spannung bei der Au-Gewinnung durch Amalgamation von Vorteil ist. Es ergab sich, daß bei einer Spannung von —7 V eine bedeutende Steigerung der Amalgamationsgeschwindigkeit eintrat. (Ann. Secteur



Platine Mét. préc. [russ.: Iswestija Ssektora Platiny i drugich blagorodnych Metallow] 15. 101—11. 1938.) ERICH HOFFMANN.

M. Loschkarew und O. Jessin, *Polarisation bei der Entladung der Ionen des Ammoniums und seiner Alkylderivate an der Quecksilberkathode.* (Vgl. C. 1938. II. 1376.) Die krit. Diskussion der Arbeit von NARAY-SZABO u. SZLATINAY (C. 1935. II. 1317) führte zu der Schlussfolgerung, daß die von denselben erhaltenen Daten nicht eindeutig die Natur der Polarisation bei der Entladung des  $\text{NH}_4^+$ -Ions an der Hg-Kathode zu erklären vermögen. Vff. bestimmten zur Klärung dieser Frage die Potentialveränderung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei der Abscheidung des  $\text{NH}_4^+$  bzw. seiner Methyl-derivv. aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - bzw.  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$ - u.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ -Lsgg. an Hg-Tropfkathode. Es zeigte sich, daß die Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Stromdichte durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:  $\varepsilon = \text{const} - (Rt)/(F) \ln i - R i$ , wo  $R i$  der OHMSche Spannungsabfall in dem Teil der App. ist, wo gleichzeitig die Elektrolyse- u. Kompensationsströme fließen. Die logarithm. Beziehung zwischen  $\varepsilon$  u.  $i$  ist anscheinend durch eine Konz.-Polarisation bedingt, die wie im Falle des Na u. K (l. c.) auf die verlangsamte Diffusion der entladenen Ionen in die Quecksilberkathode zurückgeführt werden kann. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 510—18. März 1938.) KLEVER.

G. Glockler and S. C. Lind, *The electrochemistry of gases and other dielectrics.* London: Chapman & H. 1939. (469 S.) 8°. 30 s.

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

E. U. Condon, *Eine einfache Ableitung des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes.* Das STEFAN-BOLTZMANNsche Verteilungsgesetz wird in einfacher u. unmittelbarer Weise aus den beiden Grundannahmen abgeleitet, daß das mechan. Syst. eine diskrete Menge erlaubter Zustände hat u. daß jeder von ihnen dasselbe a-priori-Gewicht bei der Berechnung der statist. Mittelwerte hat. Durch Berücksichtigung des PAULI-Prinzips erhält man daraus die FERMI-DIRACsche Verteilungsfunktion. (Physic. Rev. [2] 54. 937—40. 1/12. 1938. East Pittsburgh, Pennsylvania, Westinghouse Res. Lab.) HENNEBERG.

R. Peierls, *Über die Minimaleigenschaft der freien Energie.* Vf. weist auf eine einfache Minimaleig. der freien Energie in einem Problem des therm. Gleichgewichtes hin, die als eine Verallgemeinerung (für beliebige Temp.) des bekannten Variationsprinzips des niedrigsten Eigenwertes angesehen werden kann. (Physic. Rev. [2] 54. 918—19. 1/12. 1938. Birmingham, England, Univ.) HENNEBERG.

J.-E. Verschaffelt, *Über die Anwendung der Prinzipien der Thermomechanik auf die Wärmeleitung.* Vf. gibt eine andere Darst. des von DEFAY behandelten Problems (C. 1938. II. 3897. 3898), die eine Unterscheidung zwischen dem „inneren“ u. dem „äußeren“ Beobachter unnötig macht. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 24. 593—609. 1938.) HENNEBERG.

J.-E. Verschaffelt, *Über die Anwendung der Prinzipien der Thermomechanik auf bewegte Flüssigkeiten.* (Vgl. vorst. Ref.) Die von DEFAY (C. 1938. II. 3898) betonte Analogie zwischen der Grundgleichung der Wärmeleitung u. der Kontinuitätsgleichung der Hydrodynamik hält Vf. für unnütz u. gefährlich; er gibt hier eine Darst. der Wärmeleitfähigkeit bewegter Fl., die von dem Begriff des Wärmestroms keinen Gebrauch macht u. auch den der Relativgeschwindigkeit der Wärmefl. vermeidet. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 24. 610—16. 1938.) HENNEBERG.

Zyunkiti Nagaoka, Akitosi Watanabe und Yosihisa Yasiro, *Die Wärmeleitfähigkeit eines gefrorenen Isolators.* Die Wärmeleitfähigkeit eines Wärmeisolators steigt an, wenn er feucht wird, weil das W. an sich ein guter Wärmeleiter ist, u. außerdem weil das W. innerhalb der Poren bei der Verdampfung an einem wärmeren Punkt u. nachfolgender Kondensation an einer kälteren Stelle Wärme überträgt. Vff. untersuchen den Einfl. von W. auf die Wärmeleitung eines Isolators, wenn dieses gefroren ist. Es ergibt sich: die Wärmeleitfähigkeit eines Wärmeisolators steigt an infolge der in seinem Inneren gefrorenen Feuchtigkeit. Bes. stark ist dieser Einfl. in Isolatoren, deren Faser oder Korn nicht viel W. absorbiert. Dagegen ist die Wrkg. der Feuchtigkeit auf die Wärmeleitfähigkeit von Isolatoren mit großem Absorptionsvermögen für W. gering. Untersuchte Stoffe: Glaswolle, Kork, Textilien. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 34. 1034 bis 1041. Okt. 1938. [Orig.: engl.]) ETZRODT.



**H. Spencer-Gregory und E. H. Dock**, *Der Einfluß der Temperatur auf die thermische Leitfähigkeit und den Akkommodationskoeffizienten von Wasserstoff unterhalb 0°*. Die Unterss. werden im Temp.-Bereich zwischen  $-182$  u.  $0^\circ$  ausgeführt. Die Temp.-Funktion  $K_T$  der therm. Leitfähigkeit hat die Form:  $K_T = 2,14 \cdot 10^{-6} \cdot T^{0,938}$ . Der Akkommodationskoeff. wird im gleichen Bereich bestimmt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 25. 129—47. Jan. 1938.) H. ERBE.

**A. Goetz**, *Die thermischen Eigenschaften von Krystallen bei tiefen Temperaturen*. An Bi-Einkrystallen wurden bei Temp. bis herab zu dem Tripelpunkt des  $H_2$  die Intensitäten verschied. Reflexionen ionometr. gemessen u. die Verschiebung der Intensitätsmaxima mit sinkender Temp. bestimmt. Aus diesen Daten wurde die charakterist. Temp., die Wärmeausdehnung u. die Nullpunktenergie in Richtung der Hauptachse bestimmt. Die charakterist. Temp. ist in guter Übereinstimmung mit den calorimetr. erhaltenen Werten, die Wärmeausdehnung folgt der Regel von GRÜNEISEN, so lang die Temp. nicht sehr viel kleiner ist als die charakterist. Temperatur. (Nuovo Cimento [N. S.] 15. 158—59. März 1938. Pasadena.) GOTTFRIED.

**Shun-ichi Satoh**, *Atomwärme von Stickstoff in verschiedenen Nitriden*. I. (Vgl. C. 1938. I. 901.) Unter Anwendung des NEUMANN-KOPPSchen Gesetzes wird die Atomwärme von  $N_2$  aus den Mol.-Wärmen folgender Nitride abgeleitet: BN, AlN,  $Si_3N_4$ , VN,  $Fe_4N$ ,  $Fe_3N$ ,  $Mo_3N$ , LaN, CeN, TaN. Es wird festgestellt, daß die Atomwärme von  $N_2$  den kleinen Wert von 2,4 hat, wenn sie aus Mol.-Wärmen von Nitriden mit kleinen Ordnungszahlen abgeleitet wird. Wenn man sie aber aus Mol.-Wärmen von Nitriden mit großen Ordnungszahlen berechnet, beträgt sie etwa 4. Der DULONG-PETITSche Wert von 6,2 wird also bei weitem nicht erreicht. Die Temp.-Koeff. der Nitride haben bei Nitriden mit niedrigen Ordnungszahlen kleine Werte, bei Nitriden mit höheren Ordnungszahlen jedoch beträchtlich größere Werte. Die Entscheidung, welche Atomwärme Stickstoff tatsächlich zukommt, kann noch nicht getroffen werden. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34. 751—60. Juli 1938. [Orig.: engl.] I. SCHÜTZA.

**C. Sykes und H. Evans**, *Kurven der spezifischen Wärme von handelsüblichem reinem Eisen und von einigen reinen Kohlenstoffstählen*. Die von den Vff. aufgenommenen Kurven der spezif. Wärme von Reineisensorten (Armco-Eisen, schwed. Eisen, im Vakuum geglühtes Elektrolyteisen) sind bis  $450^\circ$  mit Abweichungen von  $\pm 1\%$  ident. u. frei von Unregelmäßigkeiten. Die gleichen Kurven von 4 reinen C-Stählen mit 0,22, 0,43, 0,82 u. 1,22% C sind oberhalb von  $250^\circ$  prakt. ident. u. gleich denen von Reineisen. Die Stähle enthalten jedoch verschied. Mengen von Cementit, welcher seinen Ferromagnetismus bei ca.  $200^\circ$  verliert u. daher eine therm. Umwandlung erleidet. Ihre spezif. Wärme ist daher bei Temp. zwischen  $100$ — $250^\circ$  anormal hoch. Infolgedessen unterscheiden sich auch die aufgenommenen Kurven in diesem Gebiet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Forscher, bes. zu den Ergebnissen von NAESER finden die Vff. bei ihren Unterss. bei allen untersuchten Werkstoffen die vollkommene Freiheit von Unregelmäßigkeiten der Kurven. (Iron Steel Ind. 12. 49—52; Iron Steel Inst., Advance Copy 1938. Nr. 15. 22 Seiten.) HOCHSTEIN.

**Eugène Cornec und Henri Muller**, *Kryoskopische Beobachtungen in Salzlösungen*. Wenn man an wss. Salzlsgg. die mol. Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt, so ergeben sich mit sinkendem Salzgeh. stark gekrümmte Kurven, die sich nur bei sehr genauer Messung nach der Konz.  $c = 0$  extrapolieren lassen. Vff. zeigen durch die Best. der Gefrierpunktserniedrigung, die  $KNO_3$ -Lsgg. verschied. Konz. erfahren, wenn ihnen Harnstoff,  $NaNO_3$ , KCl, KJ,  $K_2CrO_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ , NaCl oder  $Na_2SO_4$  zugesetzt wurde, daß in ziemlich konz.  $KNO_3$ -Lsgg. eine eindeutige Extrapolation gegen  $c = 0$  möglich ist als im  $H_2O$ . Die Kurven werden um so gestreckter, je konz. die  $KNO_3$ -Lsg. genommen wurde, um bei einer Lsg., die dem Eutektikum entspricht, in Geraden überzugehen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 207. 578—80. 3/10. 1938.) ADENSTEDT.

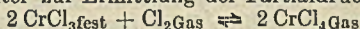
**Fusao Ishikawa und Hiroshi Abe**, *Untersuchungen an seleniger Säure*. Es werden die Dampfdrucke des Syst.  $H_2SeO_3 \rightarrow SeO_2 + H_2O$  bei Temp. zwischen  $20$  u.  $150^\circ$  gemessen. Unter  $70^\circ$  gilt die Beziehung:  $\log p_{mm} = -3517,94/T + 11,9024$ , über  $70^\circ$  dagegen:  $\log p_{mm} = -1886,5/T + 7,1520$ . Durch Kombination der beiden Gleichungen wird eine Übergangstemp. bei  $70,4^\circ$  berechnet. Ferner werden die Dampfdrucke der gesätt. Lsgg. von seleniger Säure zwischen  $30$  u.  $90^\circ$  gemessen. Unter  $70^\circ$  entsprechen die Werte den Dampfdrucken der gesätt. Lsgg. von  $H_2SeO_3$ , über  $70^\circ$  entsprechen sie den gesätt. Lsgg. von  $SeO_2$ . Auch aus Löslichkeitsmessungen von  $H_2SeO_3$  u.  $SeO_2$  u. aus der Unters. der Zus. der festen Phase über  $70^\circ$  wird bestätigt, daß die selenige



Säure über 70° nicht stabil ist, sondern daß eine Umwandlung in  $\text{SeO}_2$  stattfindet. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34. 775—86. Juli 1938. [Orig.: engl.] I. SCHÜTZA.

**Walther Kangro** und **Hans W. Wiekling**, *Dampfdrucke über geschmolzenen Alkalichloriden und deren binären Gemischen mit Natriumchlorid*. Es wurden die Dampfdrucke von  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$  u.  $\text{CsCl}$  im Temp.-Bereich von 860—990° nach der Überströmungsmeth. gemessen, die App. wird beschrieben. Für  $\text{LiCl}$  gilt die Beziehung  $\log p = -7187/T + 7,172$ . Für  $\text{NaCl}$ :  $\log p = -8475/T + 7,906$ , für  $\text{KCl}$ :  $\log p = -7450/T + 7,245$ , für  $\text{RbCl}$ :  $\log p = -7809/T + 7,326$  u. für  $\text{CsCl}$ :  $\log p = -8400/T + 8,302$ . Die Werte für  $\text{LiCl}$  u.  $\text{RbCl}$  stimmen gut mit den Ergebnissen von RUFF u. MUGDAN (C. 1922. III. 981) überein, die Werte für  $\text{NaCl}$  u.  $\text{KCl}$  bestätigen die Ergebnisse von HORIBA u. BABA. Eine Diskussion der Dampfdrucke auf Grund der Stellung im period. Syst. ergibt, daß  $\text{LiCl}$  wie immer aus der Reihe der Alkalien herausfällt,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  u.  $\text{CsCl}$  sich n. verhalten. Auffallend aber ist, daß  $\text{RbCl}$  für seine Stellung im period. Syst. viel zu niedrige Werte hat. Die mittleren Verdampfungswärmen betragen bei 925° für  $\text{LiCl}$ : 33,3, für  $\text{NaCl}$ : 39,7, für  $\text{KCl}$ : 33,6, für  $\text{RbCl}$ : 36,3 u. für  $\text{CsCl}$ : 39,4 cal/Mol. Im selben Temp.-Bereich wurden ferner die Teildrucke der Komponenten in den bin. Gemischen  $\text{LiCl-NaCl}$ ,  $\text{KCl-NaCl}$ ,  $\text{RbCl-NaCl}$  u.  $\text{CsCl-NaCl}$  bei 3 Konz. 25, 50 u. 75 Mol-% bestimmt. Die DUHEM-Gleichung scheint für die vorliegenden Gemische anwendbar zu sein. Die geschmolzenen Mischungen verhalten sich nicht wie ideale Lösungen. (Z. physik. Chem. Abt. A 183. 199—208. Dez. 1938. Braunschweig.) I. SCHÜTZA.

**H. A. Doerner**, *Chemie der wasserfreien Chromchloride. Eine thermodynamische Untersuchung*. Mit Hilfe zweier stat. u. zweier dynam. Methoden werden eine Reihe thermodynam. Werte (in cal) für  $\text{CrCl}_3$ , u.  $\text{CrCl}_2$  bestimmt bzw. aus gemessenen Werten berechnet. Für die Änderung des Wärmehaltes  $\Delta H$ , der freien Energie  $\Delta F$  u. der Entropie  $\Delta S$  werden ermittelt: für  $\text{CrCl}_2$ :  $\text{CrCl}_2(\text{fl.}) \rightleftharpoons \text{CrCl}_2(\text{Gas})$  bzw. für  $\text{CrCl}_2(\text{fest}) \rightleftharpoons \text{CrCl}_2(\text{Gas})$  bzw.  $\text{CrCl}_2(\text{fest}) \rightleftharpoons \text{CrCl}_2(\text{fl.})$ :  $\Delta H_0 = 63080, = 64000, = 920$ ;  $\Delta H_{298,1} = 60100, = 63400, = 3300$ ;  $\Delta H_{1088} = 52200, = 59520, = 7320$ ;  $\Delta F_{298,1}^0 = 46182, = 49610, = 3428$ ;  $\Delta S_{298,1} = 46,7, = 46,3, = -0,43$ . — Nach einer Wiedergabe der experimentell bestimmten Gleichgewichtsdaten der Rk.  $\text{CrCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Cr} + 2 \text{HCl}$ , werden als therm. Daten angegeben (die erste Zahl bezieht sich jeweils auf die Rk. zwischen  $\text{CrCl}_2(\text{fest})$  mit  $\text{H}_2(\text{Gas})$  zu  $\text{Cr}(\text{fest})$  u.  $\text{HCl}(\text{Gas})$ , die zweite unterscheidet sich davon dadurch, daß  $\text{CrCl}_2$  als fl. angenommen wird):  $\Delta H_{298,1} = 48690, = 45390$ ;  $\Delta H_{1088} = 45030, = 37700$ ;  $\Delta F_{298,1}^0 = 38528, = 35106$ ;  $\Delta S_{298,1} = 34,09, = 34,50$ , sowie  $S_{298,1}(\text{CrCl}_2(\text{fest})) = 29,7$ ,  $S_{298,1}(\text{CrCl}_2(\text{fl.})) = 29,3$ . — Es werden weiter angegeben die scheinbaren Dampfdrucke von  $\text{CrCl}_3$  in  $\text{Cl}_2$  zwischen 450 u. 700° bzw. zwischen 20 u. 863° in  $\text{N}_2$  zwischen 725 u. 909°, bei anfänglichem Vakuum zwischen 20 u. 922°. Unter der Annahme, daß die Rk. zwischen  $\text{CrCl}_3$  u.  $\text{Cl}_2$  unter Bldg. von  $\text{CrCl}_4$  erfolgt, werden die Gleichgewichtskonstanten u. Gleichgewichtskonz. bis maximal 897° berechnet. Die Gleichgewichtsdaten dienen weiter zur Ermittlung der Partialdrucke von  $\text{CrCl}_3$ . Für die Rk.



ist:  $\Delta H_{298,1} = 61610$ ,  $\Delta F_{298,1}^0 = 43350$ ,  $\Delta S_{298,1} = 61,25$ , ferner  $S_{298,1}(\text{CrCl}_4(\text{Gas})) = 88,4$ . — Aus den Dampf- u. Diss.-Drucken von  $\text{CrCl}_3$  folgt für  $2 \text{CrCl}_3(\text{fest}) \rightarrow 2 \text{CrCl}_2(\text{fest}) + \text{Cl}_2(\text{Gas})$  bzw. für  $2 \text{CrCl}_3(\text{fest}) = 2 \text{CrCl}_2(\text{fl.}) + \text{Cl}_2(\text{Gas})$ :  $\Delta H_0 = 73800, = 75640$ ,  $\Delta H_{298,1} = 73630, = 80230$ ,  $\Delta F_{298,1}^0 = 58490, = 65350$ ,  $\Delta S_{298,1} = 50,79, = 49,92$ , sowie  $S_{298,1}(\text{CrCl}_3(\text{fest})) = 31,0$ . — Löslichkeit von  $\text{CrCl}_3$  in  $\text{CrCl}_2$ : bei 818° sind etwa 10 Mol-%  $\text{CrCl}_3$  in  $\text{CrCl}_2$  löslich. — Die Verdampfung von  $\text{CrCl}_3$ : für den Übergang von  $\text{CrCl}_3(\text{fest}) \rightarrow \text{CrCl}_3(\text{Gas})$  ist:  $\Delta H_0 = 63800$ ,  $\Delta H_{298,1} = 63060$ ;  $\Delta F_{298,1}^0 = 46630$ ,  $\Delta F_{1220}^0 = 0$ ,  $S_{298,1}(\text{CrCl}_3(\text{Gas})) = 86,1$ . — Für F von  $\text{CrCl}_2$  ergibt sich 815°, für den Kp. 1302°. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Techn. Pap. 577. 51 Seiten. 1937. Washington.) ERNA HOFFMANN.

#### A. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

**Naoyasu Sata** und **Nobuzo Naruse**, *Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen*. V. Mitt. *Über den Einfluß auf die Thixotropie*. 1. *Untersuchung mit thixotropen Systemen von Aluminiumhydroxyd*. (IV. vgl. C. 1938. I. 4428.) Untersucht wurde die Erstarrungszeit (EZ.) von thixotropen Systemen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5,84 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /l) in Abhängigkeit von der Konz. des Elektrolytzusatzes (0,1 bis 0,23 Mol  $\text{NaCl}$ /l), von der Temp. (20 u. 30°) u. vom Alter der Systeme (bis zu 17 Tagen). Die EZ. wurde für Systeme, die durch Schütteln mit der Hand verflüssigt waren (Fall I), u. für solche, die durch Ultraschallwellenbestrahlung verflüssigt waren (II),



bestimmt. Ergebnisse: Die EZ. nimmt für I u. II mit dem Alter zu u. erreicht nach 1—2 Wochen einen Grenzwert; die Höhe dieses Grenzwertes ist jedoch davon abhängig, ob das Syst. im ruhenden Zustand gealtert wurde, oder ob es zwischendurch wiederholt bis zur Verflüssigung geschüttelt wurde. Die EZ. von II ist durchweg größer als die von I; steigende Temp. verkürzt die EZ. bei I u. II. Aus dem Vgl. der für I u. II erhaltenen Ergebnisse wird geschlossen: Die Ultraschallwellen wirken auf thixotrope Systeme nicht nur einfach verflüssigend, sondern sie spalten die Aggregationen in kleine Teilchen auf u. verursachen dadurch die Änderung der Hydratation bzw. der Verteilung des adsorbierten Elektrolyten. (Kolloid-Z. 86. 102—05. Jan. 1939. Osaka, Japan, Univ., Chem. Inst. u. Siomi-Forsch.-Inst. für Phys. u. Chem.) FUCHS.

N. A. Balaschowa und N. A. Bach, *Die Elektrochemie von Platinsolen*. III. *Positive Platinsole*. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 10. 575—85. 1937. — C. 1938. II. 3063.) KLEVER.

W. C. Elmore, *Die Magnetisierung ferromagnetischer Kolloide*. Im Anschluß an frühere Unters. des Vf. (C. 1938. II. 3216) über die BITTERSchen Streifen von ferromagnet. Koll. wird mit einer Nullmeth. jetzt auch die Magnetisierungskurve bis zu 400 Örsted gemessen. Das ist von Bedeutung, um über die Streufelder der Koll.-Teilchen nähere Aussagen machen zu können. Untersucht wird kolloidaler Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) u.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Es wird die Annahme gemacht, daß sich die einzelnen Koll.-Teilchen wie Permanentmagnete verhalten, da sie die Elementarmagnete sein sollen, u. ferner, daß die magnet. Momente proportional dem Vol. der Koll.-Teilchen sind. Dazu kommt noch, daß die Koll.-Teilchen den Moll. eines paramagnet. Gases ähnlich sind. Unter diesen Annahmen errechnet man nach der LANGEVINschen Theorie des Paramagnetismus einen Magnetisierungsverlauf, der dem experimentell gemessenen entspricht. Das mittlere magnet. Moment pro Teilchen ergibt sich daraus umgekehrt für Magnetit zu  $5,2 \cdot 10^{-18}$  u. für  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zu  $7,4 \cdot 10^{-18}$ . (Physic. Rev. [2] 54. 1092—95. 15/12. 1938. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology.) FAHLENBRACH.

N. C. Sen-Gupta, *Die Bestimmung der Kathaphorese von Kolloiden mittels der Methode der bewegten Grenzflächen*. (Vgl. C. 1938. II. 271.) Unter Benützung der Meth. der bewegten Grenzflächen wird die Kathaphorese eines  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Sols gemessen u. mit den Ergebnissen der mkr. Unters.-Meth. verglichen, wobei Übereinstimmung festgestellt wird. Die Wanderungsgeschwindigkeit ergab bei  $25^\circ$  den Wert von  $66,4 \cdot 10^{-5}$  cm/sec. (J. Indian chem. Soc. 15. 483—88. Sept. 1938.) VOIGT.

W. A. Ptschelin, *Die Erscheinungen der Wanderung der Grenzfläche von zwei Flüssigkeiten in einem porösen Diaphragma und ihre Ausnutzung zur Bestimmung der Benetzung von faserigen und pulverförmigen Substanzen, insbesondere von Proteinfasern*. Es werden 2 Methoden zur Best. der Benetzung von faser- u. pulverartigen Stoffen empfohlen: 1. Eine dynam. Meth., bei der man die auf Benetzung zu untersuchende Substanz durch Zusammenpressen in einem Röhrchen in ein poröses Diaphragma verwandelt u. die scheinbare Viscosität  $f$  einer Fl. mißt, die diese beim Verdrängen einer anderen Fl. aus dem hergestellten Diaphragma aufweist. In der Arbeit wurde als verdrängende Fl. Bzl. oder Bzl.-Chlf.-Gemisch von der D. 1, als zu verdrängende Fl. W. verwendet, als poröses Diaphragma in einem Glasröhrchen eingestampftes, fettfreies Kaninchenhaar von 5 mm Länge.  $f$  ergibt sich als Quotient aus der Durchflußzeit (in Sek.) eines gleichen Vol. Bzl. u. W. durch das verwendete poröse Diaphragma u. ist ein relatives Charakteristikum für die Benetzung des zu untersuchenden Stoffes. 2. Eine stat. Meth. (ausprobiert mit gleichen Fl. wie bei Meth. 1), die auf der Messung des „krit. Druckes“ (Verschiebungsdruckes) beruht, bei der die Verdrängung der einen Fl. aus dem porösen Diaphragma durch die andere beginnt. Die für die beiden Methoden verwendeten App. werden in der Arbeit beschrieben. Vf. stellt fest, daß eine Grenze zweier nicht mischbaren Fl. beim Durchwandern eines porösen Diaphragmas Abweichungen vom POISEUILLESchen Gesetz zeigt, deren Größe bei sonst gleichen Bedingungen von der Capillaroberfläche des Diaphragmas abhängt. Vf. nimmt an, daß diese Abweichungen durch eine Strukturisomerie in den Schichten der benetzenden Fl. in der Nähe der Capillarwände bedingt werden, worauf auch die Verzögerung der Wanderung der Grenze zweier Fl. u. das Bestehen eines krit. Druckes, bei dem die Verdrängung einer Fl. durch eine andere beginnt, zurückzuführen sind. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 10. 458—67. Sept. 1937.) v. KUTEPOV.

Irving Langmuir und D. F. Waugh, *Die Adsorption von Eiweiß an Öl-Wasser-grenzflächen und künstliche Eiweißlipoidmembranen*. Nach den Prinzipien der Thermodynamik sind Emulsionen z. B. vom Typ Öl in W. unbeständig oder metastabil, wenn



die Grenzflächenspannung zwischen beiden Komponenten nicht verschwindet, da in diesem Fall die freie Energie bei Zusammenfließen zweier Tropfen abnimmt. Werden nun in der wss. Phase Proteine aufgelöst, so bilden diese in der Grenzfläche Filme, deren Expansionsdruck der Grenzflächenspannung entgegenwirkt u. in geeigneten Fällen diese gerade aufhebt. Infolge der Abhängigkeit des Filmdruckes von der Fläche wird die Grenzflächenspannung jedoch bei Deformierung nicht vollständig kompensiert, so daß solche Emulsionen auch dann stabil sein können, wenn die Grenzflächenspannung der ungestörten Teilchen genau 0 beträgt. Der Filmdruck ist abhängig von der Dicke des Filmes u. diese wiederum von der Eiweißkonz. in der wss. Phase. Bei sehr großen Eiweißkonz. u. wenn sich die spezif. DD. der beiden Phasen nicht unterscheiden, haben die Emulsionsteilchen keine Kugelform mehr, sondern können eine ganz unregelmäßige Oberfläche aufweisen. Derartige Filme können mit Hilfe einer mit Löchern versehenen Platte oder einer Drahtschlinge abgehoben werden u. sind auch beim u. nach dem Trocknen ziemlich beständig, allerdings nur sehr schwer sichtbar. Es war dagegen nicht möglich, die getrockneten Filme wieder in W. zu bringen. Stabilere Filme wurden erhalten, wenn dem Bzl. etwas Lecithin (0,5 mg/ccm) zugesetzt wurde, die noch beständig waren, wenn sie in der Mitte durchbohrt waren. Im allg. werden auf die beschriebene Weise jedoch nicht sehr stabile Filme gewonnen, was auf die große Grenzflächenspannung zwischen Bzl. u. W. (35 dyn je cm) zurückgeführt wird. Verss. mit Zusatz von Cetylalkohol ergaben aber auch keine besseren Ergebnisse. (J. gen. Physiol. 21. 745—55. 20/7. 1938. Schenectady, General Electr. Co., Research Labor.)

K. HOFMANN.

**Joachim Stauff**, *Gleichgewichte zwischen molekularverteilter und kolloider Substanz in wässrigen Seifenzerteilungen*. 1. Teil. *Hydrolyse fettsaurer Salze*. Vf. mißt die Hydrolyse der Na-Salze der *Stearin-, Palmitin-, Myristin- u. Laurinsäure* bei 60°. Aus den Ergebnissen schließt er mit Hilfe des Massenwrkg.-Gesetzes (MWG) auf die Konz. der Fettsäureeinzel- u. -doppelionen. Die OH-Ionen sind eine eindeutige Funktion der Fettsäureionen. Das MWG kann man hier anwenden, da die Zahl der Micellen in den untersuchten verd. Lsgg. (0,001—0,05 m) klein ist. Das  $p_H$  wird mit einer Wasserstoffelektrode gemessen (zur Kontrolle mit der Antimon- u. Glaselektrode). Trägt man die OH-Ionenaktivität gegen die Konz. der Seife auf, so erhält man eine Gerade, die nach einem Knickpunkt steil ansteigt, nach einem weiteren scharfen Knick parallel mit der Konz.-Achse läuft. Die Analyse der Hydrolysenprodd. ergibt in Übereinstimmung mit EKWALL (vgl. C. 1937. I. 2115), daß vor dem ersten Knick reine Fettsäure ausfällt, zwischen dem ersten u. zweiten Knick jedoch das saure Salz. Der zweite scharfe Knick entspricht der „krit. Konz.“, bei der Micellen auftreten. Die Hydrolysenfunktion wird auf Grund des MWG interpretiert. Der Logarithmus der „krit. Konz.“ ist proportional der Zahl der Kohlenstoffatome der Seifen. (Z. physik. Chemie Abt. A 183. 55—85. Nov. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem.) MOLL.

**P. A. Reh binder** und **A. A. Trapeznikov**, *Die mechanischen Eigenschaften von Filmen und die Stabilität des Schaumes*. (Vgl. C. 1938. II. 1918.) Vff. messen mit einer App., die den Einfl. der atmosphär. CO<sub>2</sub> ausschließt, die Oberflächenviscosität von *Na-Oleatlsgg.* in Abhängigkeit von der Konz. u. dem Alter der Lösungen. Gleichzeitig wird die Stabilität des Schaumes dieser Lsgg. bestimmt. Das anfängliche Schaumvol. steigt bis zu einer Konz. von 0,1% kontinuierlich an, um dann (gemessen bis 1,5%) konstant zu bleiben. Die Stabilität des Schaumes zeigt ebenso wie die Viscositätsisothermen ein Maximum bei ca. 0,04%. Erstrecken sich die Beobachtungen über genügend lange Zeiträume, so wird das Stabilitätsmaximum des Schaumes bei einer Konz. erreicht, die kurz vor der Sättigung der Oberflächenschicht liegt. Dies stimmt überein mit an wss. Saponinlsgg. beobachteten Eigenschaften. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 423—26. 5/3. 1938. Moskau, Akad. d. Wissenschaften, Physikal. Inst.) VOIGT.

**A. A. Trapeznikov** und **P. A. Reh binder**, *Der Stabilisierungseffekt von Adsorptionsschichten und ihre mechanischen Eigenschaften*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Einfl. von Öl-, *Palmitin-, Myristin- u. Laurinsäure*filmen über 0,01-n. HCl auf die Stabilisierung des Schaumes wird beobachtet. Mit zunehmender Länge der C-Kette nimmt die Zerreißeufigkeit des Films zu, wodurch auch der Stabilisierungseffekt wächst, der weiterhin um so größer wird, je beweglicher die Moll. in der Adsorptionsschicht sind. Das Maximum des Stabilisierungseffektes wird vor der Sättigung der Oberflächenschicht erreicht, was so zu erklären ist, daß die beim Zerplatzen einer Blase freierwerdende Fl.-Oberfläche schneller wieder bedeckt wird von dem Film, als wenn die Oberflächen-



schicht gesätt. ist, da die Anziehungskräfte der Moll. nicht nur zwischen den KW-stoffketten, sondern auch zwischen den Dipolen der polaren Gruppen im Film zur Wrkg. kommen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 427—30. 5/3. 1938.) VOIGT.

**P. Khomikovsky und P. Reh binder**, *Zusammenhang zwischen Stabilisierung, Benetzbarkeit und der Menge von adsorbierten oberflächenaktiven Stoffen in öligen Medien*. Vff. bestimmen die Stabilität verschied. Farbpigmente (Preuß. Blau u. verschied. farbige Anstriche) in Toluol bzw. einer Mischung von Toluol u. Paraffinöl (durch Best. der Teilchengrößenverteilungskurve aus Sedimentationsverss.) u. den Kontaktwinkel gegenüber W., wenn dem Dispersionsmittel wechselnde Mengen Ölsäure zugesetzt werden. Es zeigt sich, daß sowohl Stabilität als auch der Randwinkel zunächst bis zu einem Maximum zunehmen, daß bei anscheinend monomol. Bedeckung mit Ölsäuremoll. erreicht wird. Bei weiterer Erhöhung der Ölsäurekonz. nehmen sowohl der Randwinkel als auch die Stabilität wieder ab. Aus den Sättigungspunkten bei monomol. Bedeckung berechnen Vff. die spezif. Oberfläche, die z. B. für Preuß. Blau 10—20-mal größer ist als die geometr. Oberfläche. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 575—78. 11/3. 1938. Moskau, Acad. of Science USSR, Colloid Elektrochem. Inst.) K. HOFF.

**J. H. Schulman und T. Teorell**, *Über die Grenzlage an den Membran- und Einfachlagenzwischen-schichten*. Durch Fließenlassen von Einfachlagen von Ölsäure über wss. Lsgg. verschied. Viscosität konnte eine etwa 0,03 mm dicke Grenzschichtlage bestimmt werden. Die Dicke dieser Grenzschichtlage änderte sich mit der Viscosität der Fl., war jedoch unabhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Einfachlage über die Fl. fortbewegte. Unter Anwendung der FRICKschen Diffusionsgleichung für durch Cellophanmembranen in einer bewegten Lsg. hindurchdiffundierende H-Ionen wurde auf demselben experimentellen Wege wie oben eine anscheinend unbewegte Grenzschichtlage von etwa 0,03 mm festgestellt. Der Effekt der unbewegten Diffusionslagen wurde ausgeschaltet durch Puffern der H-Ionen mittels Gelatine. (Trans. Faraday Soc. 34. 1337—42. Nov. 1938. Cambridge, Colloid Science Department.) GOTTFRIED.

**Anton Peterlin**, *Über die Viscosität von verdünnten Lösungen und Suspensionen in Abhängigkeit von der Teilchenform*. Für den Idealfall suspendierter starrer Rotationsellipsoide wird die spezif. Viscosität in Abhängigkeit von Form u. absol. Größe der Teilchen theoret. berechnet. Unter Berücksichtigung der BROWNSchen Rotationsbewegung können die Teilchen in drei Gebiete eingeteilt werden, in denen das Verh. der spezif. Viscosität wesentlich verschied. ist. Bei großen Teilchen spielt die BROWNSche Bewegung keine Rolle; die räumliche Verteilung der Teilchenachsen ist rein hydrodynam. bedingt. Bei kleinen Teilchen überwiegt die BROWNSche Bewegung derart, daß der Einfluß der Strömung vernachlässigt werden darf. Im Zwischengebiet stellt sich eine stationäre Verteilung ein; durch die Wechselwrkg. der BROWNSchen Bewegung u. der Strömung ergibt sich als Folge der Orientierung der suspendierten Teilchen eine Abhängigkeit der spezif. Viscosität von der Schubspannung, die als Strukturviscosität gedeutet werden kann. Für ihr Auftreten ist eine bestimmte Größe der Teilchen erforderlich. (Z. Physik 111. 232—63. 14/11. 1938.) VOIGT.

**W. de Keyser**, *Die Viscosität von Elektrolytlösungen*. I. Vf. erörtert die in der Literatur vorliegenden Gleichungen für die Abhängigkeit der Viscosität von Elektrolyt-lsgg. von der Konz. u. beschreibt eine nach dem Ausflußprinzip arbeitende Meßanordnung, die eine Best. der Viscosität mit einer Genauigkeit von 1:30000 gestattet. Messungen an Lsgg. der Chromate u. Bichromate von Li, K, Na u. NH<sub>4</sub> werden in einer die Konz., die D. u. die Viscosität ( $\eta_{Lsg.}/\eta_w$  bei 23°) enthaltenden Tabelle zusammengefaßt. (Wis- en natuurkund. Tijdschr. 9. 72—80. Nov. 1938. Gent, Univ. Naturwiss. Labor.) R. K. MÜLLER.

**Amritansu Sekhar Chakravarti und Balhadra Prasad**, *Viscosität und Dichte von Cadmiumchloridlösungen bei 35°*. Die Viscosität u. D. von CdCl<sub>2</sub>-Lsgg. in W. u. 0,1-n. HCl wird gemessen. Für beide Lsgg. ist die Gleichung von JONES u. DOLE (C. 1930. I. 18)  $\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc$  anwendbar. In verd. Lsgg. nimmt die D. linear mit der Konz. zu. (J. Indian chem. Soc. 15. 479—82. Sept. 1938.) VOIGT.

\* **József Finkey**, *Über das Maximum der Adsorption*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 3313 referierten Arbeit. (Mat. Természettudományi Értesítő A. M. Tud. Akad. III. Osztályának Polyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] 56. 924—37.

\*) Adsorpt. von organ. Verb. s. S. 2166.



1937. Oedenburg [Sopron], Univ. f. techn. u. Wirtschaftswissenschaften, Berg- u. hüttenmänn. Abt. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

P. F. Pochil, T. I. Silbermann und D. L. Talmud, *Lineare Phänomene*. IV. Mitt. *Lineare Adsorption an zweidimensionalen Kolloiden*. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisicheskoi Chimii] 11. 519—25. April 1938. — C. 1938. II. 2256.) KLEVER.

F. C. Tompkins, *Die Sorption von Ammoniak an NaCl-Krystalle*. Vf. untersucht die Sorption bei verschied. Temp. u. gleichbleibendem Gasdruck. Die Einstellung des letzteren während der Verss. geschieht durch gleichmäßiges Einfließenlassen von Hg in ein Kompensatorgefäß. Meßfehler höchstens 1%. Rascher Druckabfall entspricht der Adsorption, langsamer Abfall der Absorption. Die Adsorptionsmessungen wurden bei 26,35°, 0° (Eiswasser) u. —22,91° (schm. CCl<sub>4</sub>) ausgeführt. Aus den Kurven wurden nach CLAUDIUS-CLAPEYRON die Adsorptionswärmen berechnet zu 6600 cal (Mittelwert) im Temp.-Bereich von 26,35°—0° u. zu 4300 cal (Mittelwert) im Bereiche von 0 bis —22,91°. Der Prozeß der NH<sub>3</sub>-Adsorption wurde als reversibel erkannt. Absorptionskurven wurden aufgenommen bei 2 verschied. Temp. (0°; 26,35°) u. verschied. zugeordneten konstanten Drucken in Abhängigkeit von der absorbierten NH<sub>3</sub>-Menge u. der Zeit ( $\sqrt{t}$ ). Die Kurven stellen Geraden dar u. genügen der Diffusionsgleichung:  $S = 2A \sqrt{D \cdot t / \pi}$  ( $S$  = absorbierte NH<sub>3</sub>-Menge,  $A$  = adsorbierte NH<sub>3</sub>-Menge,  $D$  = Diffusionskonstante,  $t$  = Temp.) bei kleinen Temp.-Werten. Bei konstanter Temp. wird  $S$  proportional  $A$ , was Verss. bei den 3 früher erwähnten Temp. bewiesen. Die hierbei erhaltenen Kurven sind wiederum Geraden u. genügen der Gleichung. Aus weiteren Beziehungen läßt sich die Aktivierungswärme zu 6300 cal. berechnen. (Trans. Faraday Soc. 34. 1469—78. Dez. 1938. Natal, Univ. of South Africa.) BOYE.

## B. Anorganische Chemie.

Centnerszwer und Z. Kozuchowski, *Einwirkung von Stickstoff auf Wasserdampf im Flammenbogen*. Die Einw. von N<sub>2</sub> auf W.-Dampf im Flammenbogen ergab eine Ausbeute an NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> u. NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> von 0,06—0,07%. Der Abstand der Elektroden betrug 2—3 mm, das Spannunggefälle 25—40 V u. die Stromstärke 10 Ampere. Bei Anwendung von Kohleelektroden fand kein Umsatz statt, bei Elektroden aus Cu reagierten 0,0707% N<sub>2</sub>, aus Fe 0,0620% u. aus Ni 0,0202%. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1690 bis 1693. Dez. 1938. Warschau, Univ., Physikal.-chem. Inst.) BOMMER.

George H. Coleman und Gilbert E. Goheen, *Darstellung und Analyse von Monobromamin, Dibromamin, Monochloramin und Nitrosylchlorid*. Monobromamin u. Dibromamin wurden in äther. Lsg. durch Rk. von Brom mit NH<sub>3</sub> in Äther bei der Temp. eines Gemisches von Trockeneis u. Aceton hergestellt. Durch Einw. von Natriumhypoehlorit auf NH<sub>3</sub> wurde eine äther. Lsg. von Monochloramin in der Konz. von 1 Mol pro Liter erhalten. Reines fl. Nitrosylchlorid wurde aus trockenem HCl u. Nitrosylschwefelsäure hergestellt. Die App., Darst.- u. Reinigungsverf. u. Analysen der Substanzen werden beschrieben. (Proc. Iowa Acad. Sci. 43. 178. 1936. Iowa City.) I. SCHÜTZA.

H. Funk und F. Römer, *Über die Reaktion einiger wasserfreier Chloride mit wasserfreier Essigsäure und Ameisensäure*. Die wasserfreien Chloride von Be, Mg, Ca reagieren sowohl mit Essigsäure als auch mit Ameisensäure lebhaft. Bei SrCl<sub>2</sub> tritt noch eine allerdings langsame Umsetzung ein, während mit BaCl<sub>2</sub> keine Rk. zu beobachten ist. Mit ZnCl<sub>2</sub> zeigt sich eine ganz deutliche, wenn auch langsame Umsetzung, dagegen keine mit CdCl<sub>2</sub> u. HgCl<sub>2</sub>. Sämtliche Chloride, bei denen eine Umsetzung erzielt wurde, zeigen mehr oder weniger Neigung zur Hydrolyse. — Die Umsetzung der Chloride mit wasserfreier Ameisensäure führt glatt zu den Formiaten, die Umsetzung mit Eisessig verläuft teils unter Komplexbildung, teils unter Bldg. von Chloridacetaten, sauren Acetaten usw. —  $BeCl_2 + CH_3COOH$ : Beim Erhitzen sehr lebhaft Rk. unter HCl-Entwicklung. Es bildet sich Be<sub>4</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub> in Form von Krystallen, die bei 284° schmelzen. —  $BeCl_2 + HCOOH$ : Neben lebhafter HCl- auch CO-Entwicklung. Nach kurzem Kochen feinkrystalliner Nd. der Verb.  $Be(HCOO)_2$ . —  $MgCl_2 + CH_3COOH$ : Im verschlossenen Gefäß bei Raumtemp.  $MgCl_2 \cdot 6 CH_3COOH$ . Krystalle der gleichen Zus. beim Auflösen von 4 g  $MgCl_2$  in 25 ccm Eisessig, Erkalten u. längere Zeit Stehen im verschlossenen Gefäß. Grobkrystallin, aus Eisessig umkrystallisierbar, F. 95°. Nach längerem Kochen dieser Verb. unter Rückfluß kryst. daraus die Verb.  $Mg(CH_3 \cdot COO)_2$ , während man aus dem Filtrat dieser Verb. nach Versetzen mit gleichen Teilen



Eisessig wasserklare, rhomb. Täfelchen der Zus.  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 2CH_3COOH$  in reichlicher Menge erhält, die beim Erhitzen in trockener Luft oder  $CO_2$  die freie Essigsäure leicht abspalten. Die Abspaltung beginnt bereits weit unter  $100^\circ$  u. geht über  $100^\circ$  rasch. —  $MgCl_2 + HCOOH$ : Nach längerem Kochen  $Mg(HCOO)_2$ . —  $CaCl_2 + CH_3 \cdot COOH$ : Nach längerem Kochen bildet sich  $CaCl(CH_3COO)$  oder  $CaCl_2 \cdot Ca(CH_3COO)_2$  in feinkrystalliner Form. — In Form feiner Nadelchen entsteht die Verb.  $CaCl(CH_3COO) \cdot CH_3COOH$  beim Digerieren von  $CaCl_2$  mit Eisessig auf dem W.-Bad unter Luftabschluß u. anschließender teilweiser Verdunstung des Eisessigs. —  $CaCl_2 + HCOOH$ : Nach längerem Kochen, wobei sich  $HCl$  u.  $CO$  entwickeln, sehr feinkrystalliner Nd. von  $Ca(HCOO)_2$ . —  $SrCl_2 + CH_3COOH$ : Nach mehrstd. Kochen feine Prismen von  $SrCl \cdot (CH_3COO)_2$  bzw.  $SrCl_2 \cdot Sr(CH_3COO)_2$ . —  $SrCl_2 + HCOOH$ : Aus einer sd. Lsg. von 1 g  $SrCl_2$  mit 10 ccm Ameisensäure kann nach dem Erkalten mit absol. Methylalkohol  $Sr(HCOO)_2$  als krystalliner Nd. ausgefällt werden. (Z. anorg. allg. Chem. **239**. 288 bis 294. 6/10. 1938. München, Techn. Hochschule, Anorgan. Labor.) ERNA HOFF.

F. Trombe, *Die Metalle der seltenen Erden. — Anwendungen, Metallurgie, Eigenschaften.* (Technique mod. **30**. 855—61. 15/12. 1938.) SKALIKS.

Laurence L. Quill, Richard F. Robey und Sam Seifter, *Die seltenen Erdmetalle und ihre Verbindungen. II. Thermische Analyse von Mischungen der seltenen Erdnitrate.* (I. vgl. C. 1937. II. 1532.) Vff. bestimmen die Liquiduslinien für die Mischkrystalreihen  $Bi_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$ — $Sm_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$ ;  $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$ — $Sm_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$ ;  $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ — $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ ;  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ — $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  nach dem Verf. der therm. Analyse (vgl. auch C. 1937. II. 1532). Bei den Doppelnitraten sind die Kurven konvex zur Konz.-Achse gekrümmt; der Kurvenverlauf läßt sich mit Hilfe einer empir. aufgefundenen Beziehung auch für bisher nicht untersuchte Systeme mit Nitraten der Cergruppe berechnen, wie am Beispiel der Reihe  $Nd_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$ — $Sm_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$  gezeigt wird. Bei den einfachen Nitraten besteht angenäherte Additivität der EE. für bin. Gemische. — Es wird vorgeschlagen, die quantitative Best. der Zus. von Mischungen der seltenen Erdnitrate (Cergruppe) durch die Ermittlung der FF. der Mischungen durchzuführen. Aus dem bekannten Verlauf der Liquiduskurve kann dann die Zus. unmittelbar entnommen werden. Das Verf. erscheint bes. geeignet für die folgenden häufig vorkommenden Kombinationen: Hexanitrate des 1. La u. Ce, 2. La u. Pr, 3. Pr u. Nd, 4. Ce u. Nd, 5. Nd u. Sm, Mg-Doppelnitrate des 6. Sm u. Nd, 7. Sm u. Bi, 8. Sm u. Gd. Die Meth. scheint der üblichen quantitativen Analyse der seltenen Erdmetalle durch Best. des Äquivalentgewichtes, spektroskop. Unterss. u. magnet. Suszeptibilitätsmessungen hinsichtlich Zeitdauer, Einfachheit u. Genauigkeit überlegen zu sein. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**. 389—92. 15/8. 1937. Columbus, O., Univ.) WEIBKE.

Laurence L. Quill und Richard F. Robey, *Die seltenen Erdmetalle und ihre Verbindungen. III. Die ternären Systeme: Nitrate der Cergruppe-Salpetersäure-Wasser bei 25 und 50°.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Gleichgewichte bei verschied. Konz. in den Dreistoffsystemen  $La(NO_3)_3$ - $HNO_3$ - $H_2O$ ,  $Nd(NO_3)_3$ - $HNO_3$ - $H_2O$ ,  $Sm(NO_3)_3$ - $HNO_3$ - $H_2O$  u.  $Ce(NO_3)_3$ - $HNO_3$ - $H_2O$  wurden durch mindestens 8-std. Schütteln im Thermostaten (bei 25 u. 50°) u. nachfolgendes Analysieren von Bodenkörper u. Lsg. untersucht. Es zeigt sich, daß die Löslichkeit der Nitrate in  $HNO_3$ -Lsgg. mit steigender Ordnungszahl der Erden fällt. Nur die Löslichkeit von  $La(NO_3)_3$  ist anomal klein. Die Löslichkeit fällt in der Reihenfolge: Ce, Pr, La, Nd, Sm. Die hexa-, tetra- u. trihydratisierten Nitrate u. ebenso das Anhydrid von La, Nd u. Sm können als feste Phasen existieren, wenn sie aus den salpetersauren Lsgg. ihrer Nitrate auskrystallisieren. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 2591—95. Dez. 1937. Columbus, O., The Ohio State Univ., Chemical Lab.) WEIBKE.

J. Newton Friend und Douglas A. Hall, *Die niederen Hydrate von Lanthan- und Praseodymnitraten.* Die Hexahydrate der genannten Salze verlieren beim Trocknen über konz.  $H_2SO_4$  im Laufe eines Jahres kontinuierlich W. bis zu einem Endwert, der in zwei weiteren Jahren konstant bleibt. Für  $La(NO_3)_3$  bestätigte sich die Existenz des von LÖWENSTEIN (C. 1909. II. 952) gefundenen Monohydrats, für  $Pr(NO_3)_3$  wird ein neues Dihydrat gefunden. Letzteres ist schwach grün gefärbt u. zeigt keine Hinweise für die Bldg. bas. Salze, die im Falle des  $La(NO_3)_3 \cdot H_2O$  beim Lösen in W. eine sehr schwache Trübung hervorrufen. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1920—21. Dez. Birmingham, Central Techn. Coll.) ERDMANN.

J. D. Fast, *Zirkon und seine hochschmelzenden Verbindungen.* Besprechung der Darst. von Zr sowie seiner mechan., chem. u. elektr. Eigenschaften. Anwendung des



Zr u. seiner hochschm. Verbindungen. (Philips' techn. Rdsch. 3. 353—60. Dez. 1938.)

SKALIKS.

**J. D. Fast**, *Über die Herstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide*. IV. *Das Auftreten niedrigerer Zirkonjodide bei der Herstellung duktilen Zirkons*. (III. vgl. J. H. DE BOER, C. 1930. I. 2374.) Beim Erhitzen von  $ZrJ_4$  mit überschüssigem Zr werden, wie bei  $ZrCl_4$  bzw.  $ZrBr_4$ , niedere Zr-Jodide gebildet. Die Rk. erfolgt wahrscheinlich nach den Gleichungen:  $3 ZrJ_4 + Zr \rightarrow 4 ZrJ_3$  bzw.  $ZrJ_4 + Zr \rightarrow 2 ZrJ_2$ . Der  $ZrJ_4$ -Druck wird bei Anwesenheit eines Zr-Überschusses wahrscheinlich durch die Gleichgewichte  $2 ZrJ_3 \rightleftharpoons ZrJ_2 + ZrJ_4$  bzw.  $2 ZrJ_2 \rightleftharpoons Zr + ZrJ_4$  bestimmt. Das Gemisch der niederen Jodide reagiert heftig mit  $H_2O$  unter  $H_2$ -Entwicklung. — Bei der Bereitung von duktilem Zr durch therm. Zers. von  $ZrJ_4$  werden die niederen Jodide nur unter bestimmten Voraussetzungen erhalten. Untersucht man die Bldg.-Geschwindigkeit des duktilen Zr als Funktion der Temp., auf welche das Gerät, in dem die Zers. stattfindet, erhitzt wurde, so zeigt sich, daß die Bldg.-Geschwindigkeit stark zunimmt bei Temp. bis  $250^\circ$ . Oberhalb  $300^\circ$  nimmt sie dagegen mit weiter steigender Temp. wieder ab, infolge der Umsetzung des  $ZrJ_2$  mit dem Zr. Aus entsprechenden Verss. folgt, daß wahrscheinlich bei  $400^\circ$  die Umsetzung von  $ZrJ_4$  mit Zr unter Bldg. von  $ZrJ_3$ , bei  $560^\circ$  dagegen unter Bldg. von  $ZrJ_2$  erfolgt; ferner daß sich  $ZrJ_3$  oberhalb  $310^\circ$  in  $ZrJ_4$  u.  $ZrJ_2$ , sowie  $ZrJ_2$  oberhalb  $430^\circ$  in Zr u.  $ZrJ_4$  zersetzt. Infolge der Rk. zwischen  $ZrJ_4$  u. überschüssigem Zr ist es nicht möglich, bei einer Ofentemp. von  $250^\circ$  oder weniger in einer Präparierlampe, die vorher auf  $400^\circ$  oder höher erhitzt wurde, einen Zr-Anwuchs zu erhalten. — Schließlich werden noch nach einer Gleichung von O. RAHLFS, W. FISCHER (vgl. C. 1933. I. 3898) der Dampfdruck von  $ZrJ_4$  bei 100, 150, 200 u.  $250^\circ$  berechnet. (Z. anorg. allg. Chem. 239. 145—54. 3/9. 1938. Eindhoven, N. V. PHILIP'S Gloeilampenfabrieken, Natuurk. Laboratorium.)

ERNA HOFFMANN.

**Rudolf Schenck** und **Kurt Meyer**, *Carbidstudien mit der Methanaufbaumethode*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 1065.) *Das System Mn-C*: Im Temp.-Bereich zwischen  $700$  u.  $970^\circ$  werden 8 Gleichgewichtsisothermen bei  $700, 730, 750, 760, 800, 900, 950$  u.  $970^\circ$  durch Kohlung von Mangan mit Methan u. Best. der  $CH_4/H_2$ -Gleichgewichte bei portionsweise gesteigerter C-Aufnahme der Bodenkörper bestimmt. Das reine, kompakte, nicht pyrophore Mn wurde durch geeignete Dest. von feingepulvertem GOLDSCHMIDT-Mn im Hochvakuum bei  $1350^\circ$  erhalten. — Die Isothermenbilder ähneln einander. Bei der systemat. Aufkohlung zeigt sich zunächst ein Gebiet mit konstanten niederen  $CH_4$ -Gehalten. Nach Zuführung einer bestimmten C-Menge erhöht sich der  $CH_4$ -Wert sprunghaft auf einen neuen Gleichgewichtswert, der wieder über einen kürzeren oder längeren Bereich konstant bleibt, bis nach weiterem C-Eintritt in den Bodenkörper ein erst langsames, dann schroffes Ansteigen der  $CH_4$ -Werte erfolgt u. schließlich das Gleichgewicht des  $CH_4/H_2$ -Gemisches über dem elementaren, graphit. C erreicht wird. Dieses verschiebt sich mit der Temp. nach steigenden C-Werten der Bodenphase. Bei  $700^\circ$  ist das elementare C im Gleichgewicht mit einer Mischkrystallphase, die  $6,77\%$  gebundenes C enthält u. damit ziemlich nahe der Zus. des Manganzementit,  $Mn_3C$  mit  $6,79\%$  C liegt. Bei  $750^\circ$  liegt der Sättigungswert der Carbidphase bei  $7,1\%$ , bei  $760^\circ$  bei  $7,25\%$ , bei  $800^\circ$  bei  $7,35\%$ , bei  $900^\circ$  bei  $7,55\%$ , bei  $970^\circ$  bei  $8,90\%$  C. Daraus folgt, daß  $Mn_3C$  im festen Zustand weiter C aufzunehmen vermöge. Da jedoch nach RUFF u. BORMANN (vgl. C. 1914. II. 1093) Mn beim Kp. nur  $7,12\%$  C enthält, schließen Vff., daß sich die C-reichen Phasen in der Schmelze wieder zersetzen. — Die erhaltenen C-haltigen Mn-Proben zeigen keine einheitlichen Eigenschaften. Die C-reichste ist viel luftbeständiger u. von anderem Aussehen als die übrigen. Sie bildet ferner im Gegensatz zu den anderen körnigen Proben lange Krystallnadeln. — Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß im Zustandsfelde bei  $740$  u.  $955^\circ$  Umwandlungserscheinungen auftreten. Unterhalb  $740^\circ$  ist  $Mn_3C$  als reine Verb.-Phase nicht vorhanden, dagegen werden Mischkrystalle dieser Zus. erhalten. Ein Carbid der Zus.  $Mn_4C$  tritt zwischen  $700$  u.  $750^\circ$  als metastabile Verb.-Phase in Erscheinung. Das Carbid  $Mn_4C$  existiert oberhalb  $750^\circ$  als selbständige Phase u. bildet mit elementarem C Mischkrystalle, deren C-Geh. mit der Temp. steigt. Sättigungswert bei  $970^\circ$  rund  $9\%$  C. Neben dieser konnte auch die Sättigungsgrenze einer C-ärmeren Mischkrystallphase mit ihrer Temp.-Abhängigkeit im Temp.-Gebiet zwischen  $750$  u.  $900^\circ$  ermittelt werden. Oberhalb  $970^\circ$  scheint Manganzementit als selbständige Phase nicht mehr auftreten zu können, sondern nur Mischkrystalle dieser Zusammensetzung. Gegenüber den Ergebnissen von VOGEL u. DÖRING (vgl. C. 1936. II. 1301) auftretende Unterschiede



hinsichtlich der Anzahl und der Begrenzung der Phasenfelder sind auf die verschied. Unters.-Methoden zurückzuführen. (Z. anorg. allg. Chem. **239**. 161—79. 3/9. 1938. Marburg-Lahn, Staatl. Forschungsinst. für Metallechem.) ERNA HOFFMANN.

**Gilbert Morgan** und **Glyn R. Davies**, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination*. XL. *Einige Komplexverbindungen des Rheniums*. (XXXIX. vgl. C. 1939. I. 942.) Eine erneute Unters. der bereits früher (C. 1936. I. 296) beschriebenen komplexen Alkalirheniumoxocyanide zeigte, daß diesen die Formel  $Me_3[ReO_2(CN)_4]$  zukommt. Verss. zur Best. der Wertigkeit des Re in diesen Komplexen lieferten keine zufriedenstellenden Resultate, wahrscheinlich liegt aber 5-wertiges Re vor. Im Verlauf der Arbeiten wurden auch Salze mit organ. Basen — 9- $\omega$ -Phenanthridylmethyl-N-pyridinium-, Phenanthridinium- u. 2,2'-Dipyridylrheniumdioxocyanid — dargestellt. Phenanthridin u. Dipyridyl gaben neben den n. auch saure Salze. 2,2'-Dipyridyl bildete 2 Rhenichloride, in denen die Base einmal ein-, ein andermal zweisäurig vorlag. Mit 2,2',2''-Tripyridyl wurde nur ein Rhenichlorid erhalten. Auch die Perrhenate der beiden Polypyridyle existierten jeweils nur in einer Form. — Ein analysierter, austral. Molybdänit enthält Re im Verhältnis 1 : 1 000 000.

Versuche. *Kaliumnatriumrheniumdioxocyanid*,  $K_2Na[ReO_2(CN)_4] \cdot 6 H_2O$ , aus K-Perrhenat, KCN u. Hydrazinhydrat in W. durch 24-std. Erhitzen auf dem W.-Bad; rote Kristalle. — *Natriumrheniumdioxocyanid*,  $Na_3[ReO_2(CN)_4] \cdot 2 H_2O$ . Darst. analog dem vorigen aus Na-Perrhenat, NaCN u. Hydrazinhydrat; gelbe, durchscheinende Knötchen. — *Kaliumrheniumdioxocyanid*,  $K_3[ReO_2(CN)_4]$ , aus hydratisiertem  $ReO_2$  durch Erhitzen mit überschüssiger KCN-Lsg.; große, rote, monokline Kristalle. — 9- $\omega$ -Phenanthridylmethyl-N-pyridiniumrheniumdioxocyanid,  $(C_{10}H_9N_2H)_3[ReO_2 \cdot (CN)_4] \cdot 4 H_2O$ , aus dem vorigen oder dem Na-Salz mit 9- $\omega$ -Phenanthridylmethyl-N-pyridiniumchlorid. Aus W. farblose Nadeln. — *Phenanthridiniumrheniumdioxocyanid*,  $(C_{13}H_9 \cdot NH)_3[ReO_2(CN)_4] \cdot 2 H_2O$ , aus dem K-Salz mit Phenanthridin in 2-n. HCl; hellbraunes Pulver. Durch Einw. von heißer 4-n. HCl ging das neutrale Salz in das saure über,  $(C_{13}H_9NH)_2H[ReO_2(CN)_4]$ , das in blaßblauen Kristallen erhalten wurde. — 2,2'-Dipyridylrheniumdioxocyanid,  $(C_{10}H_8N_2H)_3[ReO_2(CN)_4] \cdot 3 H_2O$ , Darst. analog dem vorigen; rötlichbrauner, kristalliner Nd., der sich oberhalb 80° unter Abspaltung von Dipyridyl u. Kristallwasser zers. u. dabei eine violette Farbe annahm. Aus K-Rheniumdioxocyanid in 4-n. HCl entstand mit 2,2'-Dipyridylhydrochlorid das saure Salz,  $(C_{10}H_8N_2H)_2H[ReO_2(CN)_4] \cdot 4 H_2O$ , das aus HCl in blaßblauen Nadeln kristallisierte. — *Bis-2,2'-dipyridylrhenichlorid*,  $(C_{10}H_8N_2H)_2ReCl_6$ , aus K-Rhenichlorid in W. mit Dipyridyl. Aus W. durch langsame Kristallisation in blaßgrünen Stäben oder Nadeln. — 2,2'-Dipyridylrhenichlorid,  $(C_{10}H_8N_2H)_2ReCl_6$ , analog dem vorigen, aber in 3—4-n. HCl. Aus verd. HCl feine, krogusgelbe Nadeln. — 2,2',2''-Tripyridylrhenichlorid,  $(C_{15}H_{11} \cdot N_3H_2)ReCl_6 \cdot H_2O$ , Tripyridyl bildete in neutraler u. stark saurer Lsg. nur ein Rhenichlorid als mkr. kristallinen, fast farblosen Niederschlag. — 2,2'-Dipyridylperrhenat,  $(C_{10}H_8N_2H)ReO_4$ , aus einer konz. Lsg. von Perrheniumsäure mit Dipyridyl in verd. Essigsäure; blätterartige Nadelbüschel aus Wasser. — 2,2',2''-Tripyridylperrhenat,  $(C_{15}H_{11}N_3H)ReO_4$ , Darst. analog dem vorigen. Aus W. Flitter oder feine, haarartige Nadeln. — Zur Isolierung von Re aus austral. Molybdänit wurde dieser mit starker  $HNO_3$  aufgeschlossen. Nach Abtrennung unlösl. Bestandteile wurden Re u. Mo mit  $H_2S$  gefällt u. nach Überführung in die Oxyde aus konz.  $H_2SO_4$  im HCl-Strom dest.; Mo konnte mit 8-Oxychinolin entfernt werden; Re wurde als Tripyridylperrhenat erhalten. (J. chem. Soc. [London] **1938**. 1858—61. Nov. Teddington, Middlesex.) HEIM.

**Raymonde Duval**, *Über die Stereoisomerie der Kobaltrinitrotriammine*. In dem Gitter des  $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$  bildet der Komplex ein Oktaeder mit Co im Zentrum u. den 3  $NO_2$  u. den 3  $NH_3$ -Gruppen an den Ecken des Oktaeders. Je nach der Lage der  $NO_2$ -Gruppen sollten zwei Formen auftreten, die sich von der cis-trans-Isomerie herleiten. Es wird in der vorliegenden Arbeit versucht, diese Isomerie zu verwirklichen. Zu diesem Zwecke wurde das Salz nach 5 verschied. Methoden hergestellt u. die erhaltenen Prodd. nach folgenden Methoden untersucht: 1. wurden von  $\frac{1}{256}$  u.  $\frac{1}{10\,000}$  n. wss. Lsgg. die Absorptionsspektren im UV untersucht; sie erwiesen sich als ident.; 2. colorimetr. zeigten die Lsgg. bei gleicher Konz. keinerlei Unterschied. im sichtbaren Gebiet; 3. die Brechungsindizes je eines g.-Mols in 256 l W. waren alle gleich 1,3341 bei 14°; 4. ebenfalls waren die mol. Leitfähigkeiten der 5 Proben innerhalb der Fehlergrenzen ident.; 5. röntgenograph. wurden zwei verschied. Diagramme erhalten. Sichere Aussagen lassen sich hieraus nicht machen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **206**. 1652—54. 30/5. 1938.) GOTTFRIED.

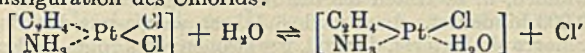


**Nathalie Demassieux und Basile Federoff**, *Über die Entwässerung des Doppelsulfates von Nickel und Kalium*. (Vgl. C. 1938. I. 42.) Untersucht wurde die Entwässerung von  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (I) u.  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (II). I mehreremal umkryst. enthielt bei gewöhnlicher Temp.  $6,6 \text{H}_2\text{O}$ . Die Entwässerung setzt bereits bei gewöhnlicher Temp. ein u. setzt sich langsam bis  $65^\circ$  fort. Zwischen  $65$  u.  $85^\circ$  deutet die Entwässerungskurve auf ein Hydrat mit  $6 \text{H}_2\text{O}$  hin. Zwischen  $200$  u.  $250^\circ$  besteht das Hydrat mit  $1 \text{H}_2\text{O}$ ; die Entwässerung ist mit  $350^\circ$  vollendet. Röntgenograph. wurde beobachtet, daß zwischen  $90$  u.  $200^\circ$  die Interferenzen verwaschen werden u. schließlich verschwinden. Erst oberhalb  $200^\circ$  treten die Linien des  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf. Oberhalb  $300^\circ$  erhält man das Diagramm des wasserfreien Salzes. An der Luft bildet sich nach dem Röntgenograph. Befund  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  zurück. Bei II beginnt die Entwässerung bei  $105^\circ$ , setzt sich langsam bis  $130^\circ$  fort, wird hierauf schneller u. verlangsamt sich wieder bei  $165^\circ$ . Bei  $250^\circ$  ist die Entwässerung vollendet. Röntgenograph. wurde gefunden, daß sich die Diagramme bis  $110^\circ$  nicht ändern. Oberhalb  $110^\circ$  verschwinden die Interferenzen; bei  $280^\circ$  tritt ein verwaschener Ring auf u. erst oberhalb dieser Temp. erhält man das Diagramm des wasserfreien Salzes. Dieses Diagramm ist verschied. von denen von  $\text{NiSO}_4$  u.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . An der Luft bildet sich das Ausgangshydrat zurück. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1649—51. 30/5. 1938.)  
GOTTFRIED.

**Marcelle Grandperrin**, *Über ein neues Nickel(II)-ammincarbonat*. Läßt man Ni in Berührung mit einer an  $\text{NH}_3$  gesätt. wss. A.-Lsg., so tritt nach einigen Tagen eine violette Färbung auf, u. es bilden sich violette Prismen. Die Kristalle sind instabil, verlieren an der Luft  $\text{NH}_3$ , sind jedoch in  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre haltbar. Die Verb. hat die Zus.  $\text{NiCO}_3 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1712—13. Dez. 1938. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Chim. Org.)  
BOMMER.

**K. R. Krishnaswami**, *Neuere Forschungen in der Goldchemie*. Zusammenfassendes Ref. über neuere Arbeiten über komplexe Verb. des Goldes. Besprechung verschiedener Formelbilder. (Current Sci. 7. 202—04. Okt. 1938.)  
ERDMANN.

**I. I. Tschernjajew und Anna Hellmann**, *Isomerie der äthylierten Platinchloride*. (Vgl. C. 1938. I. 1553.) Durch Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_4$  auf eine Lsg. des COSSaschen Salzes erhält man einen kristallinen. Nd. von grünlich-gelber Farbe u. von der Zus.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClPt}(\text{NH}_3)\text{Cl}$  (I). Erwärmt man I mit W., so zersetzt sich das Chlorid unter Bldg. eines metall. Spiegels. In HCl ist I nicht löslich. Mit  $\text{AgNO}_3$  bildet eine Lsg. von I  $\text{AgCl}$ . Mit Thioharnstoff reagiert I energisch unter Gasentw. u. Bldg. der Verb.  $\text{Pt}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$ . In  $100 \text{ ccm}$  W. bzw. A. lösen sich  $0,2335$  bzw.  $0,1280 \text{ g}$  von I. Die elektr. Leitfähigkeit ist ziemlich groß u. wächst stark mit der Verdünnung. Der Grund dieser hohen Leitfähigkeit liegt in der Cis-Transfiguration des Chlorids:



Vergleicht man die Eig. von I mit dem aus dem ZEISSchen Salz dargestellten Äthylaminchlorid des Platins, so sieht man deutlich, daß I die Cis-Transfiguration zuzuschreiben ist. —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClPt}(\text{NH}_3)\text{Cl}$  (II) wurde aus dem COSSaschen Pyridinsalz durch Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_4$  hergestellt:  $\text{PyH}[\text{PtPyCl}_2] + \text{C}_2\text{H}_4 = [\text{C}_2\text{H}_4\text{ClPt}(\text{NH}_3)\text{Cl}] + \text{PyHCl}$ . II bildet hellgelbe Kristalle. Eig. von II: in HCl unlösl., mit  $\text{AgNO}_3$  bildet sich in der Kälte ein  $\text{AgCl}$ -Niederschlag. Erhitzt man die wss. Lsg. von II zum Sieden, so tritt Zers. ein. Die Kristalle zers. sich bei ca.  $160^\circ$ . Mit Thioharnstoff reagiert II unter Bldg. von  $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2\text{PtCl}_2$ . Die Löslichk. in  $100 \text{ ccm}$  W. bzw. A. bei  $25^\circ$  beträgt  $0,0956$  bzw.  $0,0573 \text{ g}$ . Vff. schreiben II cis-trans-Figuration zu. Löst man I in  $\text{NH}_3$ , so wird das  $\text{C}_2\text{H}_4$  vollkommen durch  $\text{NH}_3$  verdrängt u. man erhält als Endprod. das Chlorid von Peyrone. Die Lsg. von II in Pyridin ergab eine goldfarbene klare Lösung. (Ann. Secteur Platine Mét. préc. [russ.: Iswestija Ssektora Platiny i drugich blagorodnych Metallov] 15. 5—12. 1938.)  
ERICH HOFFMANN.

**I. I. Tschernjajew und W. N. Schirokowa**, *Über die Reduktion der Ammoniumchloriridate durch Zucker*. Die reduzierende Wrkg. von Frucht- u. Rohrzucker ist bei gleichen mol. Konz. der Zucker gleich stark. Glucose zeigt in Vgl. zu den beiden anderen Zuckern ein kleineres Red.-Vermögen. Erhöht man die Konz. C des HCl, so ändert sich die Zeit, die zur Red. des  $(\text{NH}_4)_2\text{SrCl}_6$  (I) benötigt wird, in folgender Weise: Für Rohrzucker als Red.-Mittel zwischen C  $1,37$ — $2,74 \text{ N}$  fällt die zur Red. benötigte Zeit auf  $1/4$ , für Fructose als Red.-Mittel auf  $1/5$ . Bei einer Temp.-Steigerung von  $333^\circ \text{ K}$  auf  $353^\circ \text{ K}$  wächst die Red.-Geschwindigkeit von I um das  $14$ — $15$ -fache. Die Red. von I mit Rohrzucker, Fructose, Glucose ist in bezug auf I von 1. Ordnung. Die Best. der Ordnung wurde nach der Meth. von OSTWALD vorgenommen. Die Ge-



schwindigkeit der Red. von I ist proportional der Zucker- u. HCl-Konz. u. der Temperatur. Der Temp.-Koeff. beträgt für Rohrzucker zwischen 343—333° K 5,8, zwischen 353—343° K 3,2, für Fructose 5,3 u. 3,3 u. für Glucose 4,65 u. 2,79. (Ann. Secteur Platine Mét. prec. [russ.: Iswestija Ssektora Platiny i drugich blagorodnych Metallow] 15. 63—99. 1938.)

ERICH HOFFMANN.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**E. G. Zies**, *Die Konzentration weniger gebräuchlicher Elemente durch vulkanische und verwandte Aktivität*. Zusammenfassender Überblick auf Grund der wichtigsten vorliegenden Literatur. (Chem. Reviews 23. 47—64. Aug. 1938. Washington, Geophysical Labor., Carnegie Institution.)

GOTTFRIED.

**Wallace E. Richmond**, *Tarbuttit*. Krystallograph., opt. u. röntgenograph. wurde Tarbuttit  $Zn_2PO_4(OH)$  von Broken Hill untersucht. Goniometr. erwiesen sich die Krystalle als triklin-pinakoidal mit  $a:b:c = 0,6296:1:0,5971$ ,  $\alpha = 89^\circ 37\frac{1}{2}'$ ,  $\beta = 91^\circ 28\frac{1}{2}'$ ,  $\gamma = 107^\circ 41'$ . Die Aufstellung wurde gegenüber der von SPENCER geändert; die Transformationsformel ist  $1\ 1\ 0/2\ 1\ 2/1\ 1\ 0$ . Die Krystalle sind opt. negativ, die Brechungsindizes für Na-Licht  $\alpha = 1,660 \pm 0,003$ ,  $\beta = 1,705 \pm 0,003$ ,  $\gamma = 1,713 \pm 0,003$ ,  $2V = 50^\circ$ . Aus Drehkrystall.-u. WEISZENBERG-Aufnahmen ergaben sich die Dimensionen  $a = 8,097$ ,  $b = 12,91$ ,  $c = 7,688 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89^\circ 34\frac{1}{2}'$ ,  $\beta = 91^\circ 35\frac{1}{2}'$ ,  $\gamma = 107^\circ 47'$ . In der Zelle sind 8 Moll. enthalten. (Amer. Mineralogist 23. 881—93. Dez. 1938. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

GOTTFRIED.

**I. D. Sedlezkij**, *Kolloide Mineralien der Aluminiumhydroxygruppe im Boden*. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die Genese von koll. Mineralien der  $Al(OH)_3$ -Gruppe im Boden zu untersuchen. Es wird vermutet, daß unter gewissen Bedingungen der Zers. von Al-Silicaten durch Verwitterung u. Bodenbildg. Aluminiumhydroxyde gebildet werden. Je nach der Umgebung gehen sie ein in die neu gebildeten Bodensilicate oder verwandeln sich in verschied. Formen von freiem koll.  $Al(OH)_3$  durch spontane Krystallisation um (Böhmit, Hydrargillit, Diaspor usw.). Unters. an den koll. Fraktionen verschied. russ. Böden ergaben, daß  $Al(OH)_3$  in keiner der oben genannten Formen im Boden nachgewiesen werden konnte. Es wird daher vermutet, daß sich neue Mineralien von  $Al(OH)_3$  bilden. Um dies zu prüfen, wurde durch Fällung einer  $Al_2(SO_4)_3$ -Lsg. mit Alkali ein  $Al(OH)_3$ -Gel hergestellt, gewaschen, getrocknet u. verschlossen mehrere Jahre aufgehoben. Das frisch dargestellte, trockne Gel ergab röntgenograph. ein unvollständiges Böhmitdiagramm. Nach 2 Jahren waren die Interferenzen des Böhmit verschwunden, u. es traten die des Bayerit auf, worauf auch der Brechungsindex  $1,578 \pm 0,003$  hindeutet. Auch nach 6 Jahren wurde nur das Bayeritdiagramm erhalten. Röntgenograph. Unters. der koll. Fraktionen eines roten Bodens von Chakova ergaben mit Sicherheit, daß Al-Verbb. in dem Boden in Form von krystallinen Mineralien nicht vorhanden sind. Es wird versucht, diese Beobachtungen zu deuten. Da nach den bisher vorliegenden Erfahrungen amorphes  $Al(OH)_3$  sehr schnell krystallin wird, wird angenommen, daß die Kryställchen mit einem Film von koll. Mineralien der Montmorillonit-, Kaolin- oder anderer Gruppen der Pedolite umgeben sind. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 19. 721—24. 25/6. 1938. Moskau, USSR, Academy of Sciences.)

GOTTFRIED.

**Elemér v. Szádeczky-Kardoss**, *Beiträge zur optischen Kenntnis des Fuchsites*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 1384 referierten Arbeit. (Mat. Természettudományi Értesítő A. M. Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] 56. 346—51. 1937. Oedenburg [Sopron], Univ. f. techn. u. Wirtschaftswissenschaften, Berg- u. hüttenmänn. Abt. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]

SAILER.

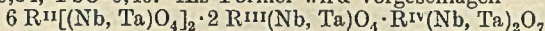
**Cornelius S. Hurlbut** und **Ralph E. Taylor**, *Bemerkungen über Minerale, die mit Hilgardit zusammen vorkommen*. (Vgl. C. 1939. I. 906.) Im Lösungsrückstand der Salze vom Choctow Salz Dome werden folgende Minerale gefunden u. näher beschrieben: Anhydrit, Dolomit, Magnesit, Hilgardit, Parahilgardit, Pyrit, Calcit, Boracit, Danburit, Quarz, Schwefel, Limonit, Hämatit, Markasit, Hauerit, Gips. (Amer. Mineralogist 23. 898—902. Dez. 1938. Harvard Univ. u. Louisiana State Univ.)

**Eppler**, *Brasilianischer und indischer Karneol*. Messung der DD. von brasilian. u. ind. Karneol, ihr Fe-Geh., ihre Lumineszenzfähigkeit im UV-Licht u. Herst. von Pulverdiagrammen ergaben, daß ein Unterschied zwischen den beiden, verschied. bezeichneten Karneolen nicht besteht. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 41. 449—50. 19/11. 1938. Idar-Oberstein, Fachsch. f. Diamant-, Edelstein- u. Goldschmiedebetriebe.)

GOTTFRIED.



**Satoyasu Iimori und Shin Hata**, *Über Samarskit aus der Gegend von Rjujomen, Korea*. Mineralog. u. chem. Unters. von Samarskit der obigen Fundstelle. Die Krystalle bilden rhomb. Prismen mit pyramidalen Endflächen. Die Oberflächen der Krystalle sind leicht verwittert mit schmutzig gelbgrauer Farbe. Bruch konchoidal, unvollkommene Spaltbarkeit, Strich dunkelrotbraun, Härte 5,5 ~ 6,0, D. 5,95—6,05. Einige Krystalle hatten D. 5,7, was auf niedrigeren Urangeh. zurückzuführen ist. Das Mineral ist stark radioaktiv. Chem. Analyse von Proben mit D. 5,95—6,05 ergab die folgenden Werte in %: Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 16,49, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 33,55, SiO<sub>2</sub> 0,16, SnO<sub>2</sub> 0,73, TiO<sub>2</sub> 1,91, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,67, Ce-Erden 2,23, Y-Erden 5,93, ThO<sub>2</sub> 1,92, UO<sub>2</sub> 22,84, UO<sub>3</sub> 0,35, FeO 10,08, MnO 0,64, CaO 0,67, MgO 0,54, PbO 0,40. Als Formel wird vorgeschlagen



Aus dem Pb-, U- u. Th-Geh. ergibt sich für das Alter des Minerals nach der Formel von HOLMES-LAWSON 134 Millionen Jahre. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34. 922—30. Aug. 1938. [Orig.: engl.]

GOTTFRIED.

**F. I. Abramow und A. K. Russanow**, *Die spektroskopische Untersuchung der Zinkblende auf Germanium, Indium, Cadmium und Gallium*. Nach der Besprechung der physikal.-chem. Eiggg. von Ge, In, Cd, Ga u. der Häufigkeit des Vork. dieser Elemente in verschied. Mineralen der Erdkrinde werden die Ergebnisse der spektroskop. Unters. von 237 verschied. Zinkblendeproben besprochen. (Soviet Geol. [russ.: Ssowjetskaja Geologija] 8. Nr. 5. 65—73. Mai 1938.)

**Probo Comucci**, *Die von der italienischen geographischen Expedition in Karakorum aufgesammelten Gesteine (1929-V E. F.)*. Petrograph. u. chem. Unters. der von DESIO aufgesammelten Gesteine. Eine große Anzahl neuer Gesteinsanalysen werden mitgeteilt. (Mem. R. Accad. naz. Lincei, Classe Sci. fisich. mat. nat. [6] 7. 93—235. 1938.) GOTTFRIED.

**B. S. Butler, E. D. Wilson und C. A. Rasor**, *Geologie und Erzlagerstätten des Tombstonedistriktes, Arizona*. (Univ. Arizona Bur. Mines Bull. Nr. 143. 102 Seiten. 1/1. 1938. Tuscon, Ariz., Univ.)

GOTTFRIED.

**Nels Paul Peterson**, *Geologie und Erzlagerstätten des Mammoth-Bergwerksbezirks, Pinal County, Arizona*. (Univ. Arizona Bur. Mines Bull. Nr. 144. 59 Seiten. 1/4. 1938. Tuscon, Ariz., Univ.)

GOTTFRIED.

**P. M. Borkowski**, *Neue Molybdänlagerstätten im westlichen Teil des Fernen Ostens*. Das neue Mo-Vork. befindet sich nördlich von Oldoi (Amursche Eisenbahnlinie). Eine vorläufige Abschätzung des Vork. ergab günstige Aussichten für die Ausbeute. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnyje Metally] 13. Nr. 6. 20. Juni 1938.) GUBIN.

**R. Orthner**, *Über die Phosphoritvorkommen in der deutschen Ostmark*. Beschreibung des Phosphoritvork. in der Nähe von Prambachkirchen bei Linz. Der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. beträgt im Mittel 25%. Die Mächtigkeit des Lagers wird auf etwa 400 000 t geschätzt. (Chemiker-Ztg. 62. 845. 19/11. 1938. Linz a. d. Donau.)

GOTTFRIED.

**St. J. Thugutt**, *Hauptbestandteile des Meteorits von Łowicz in chemischer Beziehung*. Die chem. Analyse des meteorit. Fe von Łowicz ergab die folgenden Daten in %: Fe 91,09, Ni 8,51, Co 0,50, in HCl unlösl. 0,53. Mkr. konnten identifiziert werden Anorthit, Olivin, Bronzit u. Diopsid. (Sprawozdania Posiedzeń Towarzystwa naukowego warszawskiego. Cl. III 31. 59—60. 1938.)

GOTTFRIED.

**Stanisław Jaskólski**, *Untersuchung undurchsichtiger Bestandteile des Meteorits von Łowicz im auffallenden Lichte*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der mkr. Unters. des Meteoriten von Łowicz im Auflicht erwies sich das Nickeleisen als brecciöser Kamazit mit kleinen Beimengungen von Tánit u. Plessit. Als Akzessorien wurden festgestellt Schreibersit neben wenig Troilit, Ilmenit u. einem nicht bestimmbar Mineral. Aus den unmittelbar unter der Schmelzrinde stattgefundenen Umkrystallisationen im festen Zustand wird die Temp., auf welche der Meteorit in der Atmosphäre erhitzt wurde, auf 680—700° geschätzt, da der Umwandlungspunkt Fe<sub>γ</sub> ⇌ Fe<sub>α</sub> nicht überschritten wurde. (Sprawozdania Posiedzeń Towarzystwa naukowego warszawskiego. Cl. III 31. 61—62. 1938.) GOTTFRIED.

**Maria Kolaczowska**, *Mikroskopische Untersuchung des Meteorits von Łowicz*. (Vgl. vorst. Ref.) Mkr. untersucht wurden die Struktur des Meteoriten, die Reihenfolge der Ausscheidung der einzelnen Bestandteile aus der Schmelze u. ihre opt. Eigenschaften. Kurz erwähnt werden die Eiggg. von Plagioklas u. Olivin. Im Röntgenlicht tritt grüne Phosphoreszenz auf. (Sprawozdania Posiedzeń Towarzystwa naukowego warszawskiego. Cl. III. 31. 65—66. 1938.)

GOTTFRIED.

**J. Cichocki**, *Versuch einer Bestimmung des Radiumgehaltes im Meteorit von Łowicz*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Aktivität des Meteoriten von Łowicz wurde mit dem GEIGER-MÜLLERSchen Zählrohr u. mit der Ionisationskammer gemessen. Im ersten Fall ergab sich der relative Geh. an Ra < 10<sup>-12</sup>, im zweiten Fall belief sich die obere Grenze des



Ra-Geh. auf 10<sup>-13</sup>. (Sprawozdania Posiedzeń Towarzystwa naukowego warszawskiego. Cl. III 31. 87. 1938.) GOTTFRIED.

W. C. Krumbein and F. J. Pettijohn, Manual of sedimentary petrography. Sampling, preparation for analysis, mechanical analysis and statistical analysis; shape analysis, mineralogical analysis, chemical analysis, and mass properties. (Century Earth science ser.) London: Appleton-Century. 1939. (564 S.) 30 s.

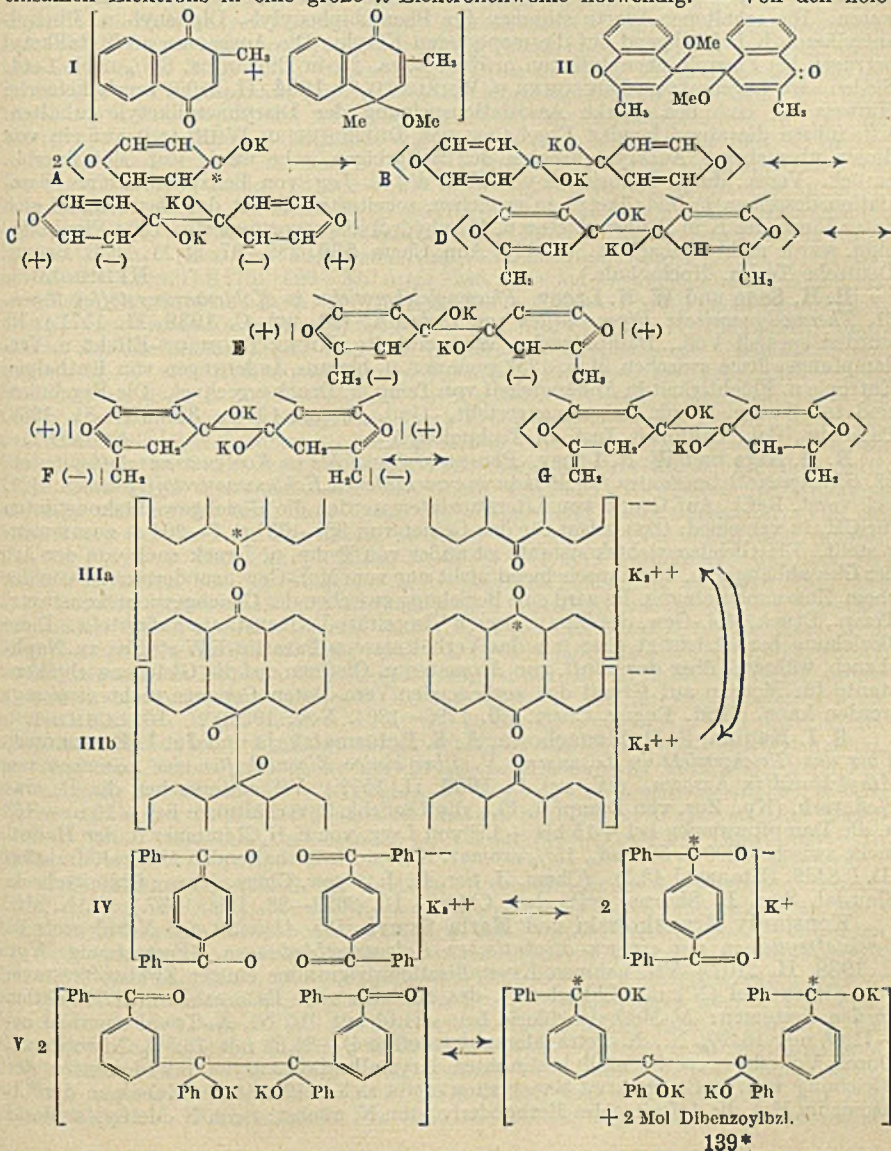
## D. Organische Chemie.

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

Eugen Müller und Wolfgang Wiesemann, *Konstitution und magnetisches Verhalten einiger Metallketyle*. Die Metallketyle lassen sich auf Grund ihres magnet. Verh., aus dem sich das Vorliegen von Radikalen mit Sicherheit erkennen läßt, in 3 Gruppen einteilen: 1. freie Radikale (Holoradikale), 2. meriradikale u. 3. nichtradikale Verbindungen. Die K-Verbb. des Chromons u. 2-Phenylchromons erwiesen sich bei der magnet. Unters. als völlig diamagnet. u. sind somit der 3. Gruppe zuzuteilen. Zur Aufklärung der wahren Natur dieser Verbb. wurde am *Methylchromonlithium* eine chem. Konst.-Ermittlung durchgeführt. Verss. zur Darst. krystalliner Derivv. mit Benzoylbromid, Brom, Methyljodid oder Phenylsenföhl schlugen fehl. Die Li-Verb. wurde daher katalyt. hydriert, wobei 2 H-Atome aufgenommen wurden u. ein Farbumschlag von Dunkelrot in Gelbbraun stattfand. Die hydrolyt. Abspaltung des Li aus dem Red.-Prod. führte zur Bldg. eines Gemisches von 2-*Methylchromanon* u. 2-*Methylchromanol*, die als Nitrophenylhydrazon bzw. Benzoylderiv. isoliert u. identifiziert wurden. Beide Verbb. waren unbekannt u. wurden zum Vgl. dargestellt. Für die Konst. der Metallverbb. ergeben sich aus diesen Umsetzungen 2 Möglichkeiten, entweder die Formulierung als Chinhydron (I) oder als Pinakonat (II). Da auch die vorsichtigste saure Zers. der Alkaliderivv. des 2-Methylchromons das Ausgangsketon nicht zurücklieferte, bevorzugten Vff. Formel II. Die bes. bei den Methylverbb. sehr intensive Farbe der Metallderivv. bedarf einer Erklärung. Substitution eines H-Atoms des Methyls durch Metall ist nicht anzunehmen, da bei der Umsetzung von Methylchromon mit Phenylbiphenylketonkalium weder Phenylbiphenyloxymethyl bzw. sein Dimeres, das Pinakon, noch dessen Dismutationsprodd. gefunden wurden. Es sind daher zum Verständnis der Farbigkeit die bes. Verhältnisse im Mol. des  $\gamma$ -Pyrons in Betracht zu ziehen. Durch Dimerisation von 2, sich bei der Metalleinw. auf  $\gamma$ -Pyron prim. bildenden Radikalanionen A entsteht unter Spinkompensation das Pinakonatanion B, das einen Grenzzustand des mesomeren Syst. B  $\leftrightarrow$  C darstellt. Das Auftreten der Carbeniatform C dürfte die Farbigkeit der Pinakone erklären. Analog läßt sich die Mesomerie der Pinakone von 2-Methylpyronen nach D  $\leftrightarrow$  E formulieren. Durch Prototropie vermag E in die Form F überzugehen, die einen Grenzzustand des Syst. F  $\leftrightarrow$  G wiedergibt. Diese Vorstellungen machen die intensivere Farbe der Methylverbb. verständlich. Im Chromonkalium, das nur 1 Metallatom auf 2 CO-Gruppen enthält, liegt wahrscheinlich ein Chinhydron aus dem Pinakon mit 2 Chromonmoll. vor. — Zur Aufklärung der Konst. des meriradikalen *Xanthonkaliums* wurden auch *Xanthion*-, *p*-*Dibenzoylbenzol*- u. *m*-*Dibenzoylbenzolkalium* in die Unters. einbezogen. Im *Xanthonketyl* kommt erst auf 4 *Xanthonmoll.* ein freier Spin, d. h. eine Radikalstelle, u. auf 2 CO-Gruppen 1 Metallatom. Dem nicht radikal. Anteil des *Xanthon*-K kann aus Analogiegründen eine Pinakonatsstruktur zugeschrieben werden. Allerdings gelang der Nachweis des aus dem Pinakon entstehenden *Xanthhydrols* unter den Hydrolysenprodd. von *Xanthonkalium* nur indirekt durch positiven Ausfall der ZEREWITINOFF-Probe. Formelgemäß muß für das *Xanthon*-K das Vorliegen eines Gleichgewichtes IIIa  $\leftrightarrow$  IIIb angenommen werden, indem bei tiefer Temp. etwa gleiche Teile Pinakonats-Chinhydron u. Radikal-Chinhydron angenommen werden müssen, während sich bei höherer Temp. das Gleichgewicht zugunsten der radikal. Form verschiebt, wie aus der Zunahme des Paramagnetismus hervorgeht. Für die Zus. des ausfallenden Ketyls sind auch Löslichkeitseigg. maßgebend. So enthielt z. B. der *Xanthon*-K-Nd. in Glykoldimethyläther weniger Radikal als der in Äther. Im *Xanthion*-K kommt ein K auf 1 CO. Die Verb. ist nur schwach paramagnet., liegt also überwiegend als Pinakonats vor. Beim *p*-*Dibenzoylbenzol*-K entsprechen die Verhältnisse denen des *Xanthon*-K. Während dem überwiegend diamagnet. *p*-*Dibenzoylbenzoldikalium* eine „chinoide“, dem Stibendioldikalium ähnliche Formulierung zukommen muß, wird die Zus. der Mono-K-Verb. am besten durch das Gleichgewicht IV wiedergegeben. An die Stelle des diamagnet. Pinakonats tritt hier die chinoide Di-K-Verbindung. *m*-*Dibenzoyl*-



benzol-K entspricht in seinem Verh. dem Xanthon-K. Unabhängig von der vorhandenen K-Menge entstanden bei den Umsetzungen stets Verb. mit 1 K auf 2 CO. Während aber beim Ansatz  $2\text{CO} + 1\text{K}$  stets völlig diamagnet. Substanzen gebildet wurden, zeigten die aus Ansätzen  $1\text{CO} + 1\text{K}$  dargestellten Körper starken, temperaturabhängigen Paramagnetismus, trotzdem der K-Geh. der Substanzen nicht gestiegen ist. Offenbar stabilisiert sich das mit dem überschüssigen K entstehende, diradikale Pinakonat mit 2 Moll. Dibenzoylbenzol als Chinhydron. Es ist also auch hier ein Gleichgewicht (V) anzunehmen, das sich bei tiefen Temp. nach links verschiebt. Die meriradikalischen Alkalimetallverb. der nicht enolisierbaren Ketone stellen in ihrer Zus. temperaturabhängige Mol.-Verb. aus dem Radikal-Chinhydron u. dem Pinakonat-Chinhydron dar. Besonderheiten in der in der Konst. des Ausgangsketons bedingen unter Umständen Besonderheiten in der Konst. der Mol.-Verb. (z. B. p-Dibenzoylbenzol). Wahrscheinlich ist zur Stabilisierung des Radikalzustandes der Einbau des einsamen Elektrons in eine große  $\pi$ -Elektronenwolke notwendig. — Von den holo-





radikalen Verb. wurde das Phenylbiphenylketon-K näher untersucht. Auch sein Radikalgeh., der sehr hoch — über 75% — liegt, ist temperaturabhängig. Die geringen diamagnet. Anteile dürften als Pinakonat vorhanden sein.

**Versuche.** Zu den tabellar. Angaben der magnet. Messungen vgl. Original. — *2-Methylchromanon*, aus *2-Methylchromon* durch katalyt. (Pd-CaCO<sub>3</sub>) Red.; *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus A. rotglänzende Blättchen vom F. 253°. — *2-Methylchromanol*, aus dem vorigen durch katalyt. (Pt) Red.; *Benzoylderiv.*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus P.Ae. Kristalle vom F. 70° (Liebigs Ann. Chem. 537. 86—112. 23/12. 1938. Jena, Univ.) HEIMH.

**Ludwig Anschütz und Annemarie Ungar**, *Über den Assoziationsgrad der Diarylmetallketylen*. Vff. unternahmen eine Nachprüfung der ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen von Diarylmetallketylen. (Vgl. SCHLENK u. THAL, Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 2840.) In allen untersuchten Fällen handelte es sich um übersätt. Lsgg., von denen bei 40 Vers. nur 16 beständig blieben, bei 20 Ansätzen fiel die Metallverb. allmählich aus, bei 4 weiteren erfolgte dies so schnell, daß Messungen nicht möglich waren. Die erhaltenen Werte stimmen für Phenylbiphenyl-, Diphenyl- u. Phenylanisylketon-K befriedigend auf die monomeren Ketylen. Die Ausbeuten an Metallketyl betragen bei Phenylbiphenylketon u. K in Ä. ca. 28, in Dioxan ca. 68% nach 1-std. Sieden. Im Gegensatz zu DOESCHER u. WHELAND (C. 1934. II. 3100) wurde keinerlei Hinweis für eine bes. starke Assoziationsneigung der Diarylmetallketylen erhalten. Vff. führen die abweichenden Ergebnisse von DOESCHER u. WHELAND auf ein von diesen übersehenes Auskrystallisieren der tiefarbigigen, sehr wenig lösl. Metallverb. zurück. Vers., durch Einbringen von K in die sd. Lsg. von Benzpinakol eine Dissoziation desselben in Metallketyl zu erreichen, scheiterten daran, daß das Pinakol sich unter Einw. des K in Diphenylketon u. Benzhydrol disproportionierte. Eine Pinakolatbildg. wurde nicht beobachtet. (Liebigs Ann. Chem. 536. 285—97. 22/11. 1938. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) HEIMHOLD.

**B. H. Sage und W. N. Lacey**, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen*. 21. *Thermodynamische Eigenschaften von Isobutan*. (20. vgl. C. 1938. II. 1571.) Es wurden speziell Voll., Dampfdrucke, Wärmeinhalte, JOULE-THOMSON-Effekt u. Verdampfungswärme zwischen 21 u. 125° gemessen u. hieraus Änderungen von Enthalpie, Entropie u. Flüchtigkeit in Abhängigkeit von Temp. u. Druck errechnet. Die Ergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. (Ind. Engng. Chem. 30. 673—81. 1938. Pasadena, Cal., California Inst. of Technology.) JÜ. SCHMIDT.

**B. H. Sage und W. N. Lacey**, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen*. 22. *Gleichgewichtskonstanten für Methan in verschiedenen Kohlenwasserstoffsystemen*. (21. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund von Literaturdaten werden die Gleichgewichtskonstanten für CH<sub>4</sub> in verschied. Ölen gelöst für das Gebiet von 38—100° u. 7—204 at zusammengestellt. Die Gleichgewichtskonstante ist außer von Temp. u. Druck auch von der Art des Öles abhängig, u. zwar anscheinend nicht nur vom Mol.-Gew., sondern auch von der chem. Zusammensetzung. Es wird eine Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstante, Temp., Druck, Mol.-Gew. des Öles u. dessen Viscositäts-D.-Konstante aufgestellt. Diese Beziehung berücksichtigt aber nur das Verhältnis von Paraffin-KW-stoffen zu Naphthenen, während über den Einfl. von Aromaten u. Olefinen auf die Gleichgewichtskonstante für Methan auf Grund der vorliegenden Vers.-Daten Genaueres nicht ausgesetzt werden kann. (Ind. Engng. Chem. 30. 1296—1304. Nov. 1938.) JÜ. SCHMIDT.

**S. I. Kaplan, S. D. Monachowa, A. S. Reformatskaja und Je. I. Bessonowa**, *Über das Gleichgewicht in Lösungen*. V. *Über einige Eigenschaften der Lösungen von Äthylchlorid in Kerosen*. (IV. vgl. C. 1938. II. 1572.) Vff. untersuchen die D., das Siedeverh. (Kp., Zus. von Dampf u. Fl.), die Löslichkeitsverhältnisse bei —10 u. —15° u. die Dampfspannungen bei —15 bis +15° von Lsgg. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl in einer in der Hauptsache zwischen 200 u. 300° sd., 15% arom. KW-stoffe enthaltenden Mineralölfraktion (D. 0,8429, Octanzahl 42,5). (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 2022—28. Dez. 1937.) R. K. MÜ.

**Konstanty Hrynakowski und Maria Szmyt**, *Die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit einigen aliphatischen Halogenverbindungen*. (Fortsetzung. Vgl. C. 1938. II. 2101.) Vff. nahmen Krystallisationsdiagramme einiger Zweistoffsysteme von Nitrobenzol (N.) mit Chlorideriv. des Methans auf. Es ergaben sich Eutektica an den Systemen: N.-Methylenchlorid bei —71,0° mit 9% N., N.-Trichlormethan bei —71,0° mit 18,5% N., N.-Tetrachlorkohlenstoff bei —34,5° mit 15,5% Nitrobenzol. Durch Vgl. der experimentell bestimmten Krystallisationskurven mit den nach der Gleichung von LE CHATELIER berechneten ergibt sich, daß mit der Zunahme der Cl-Atome im Mol. die Affinität des Methanderiv. zum N. wächst: Beim N.-Methylenchlorid



weichen die ideale u. prakt. Krystallisationskurve merklich voneinander ab, weil nur makroskop. Mischbarkeit vorliegt. Beim N.-Trichlormethan ist die Löslichkeit fast ideal, da beide Kurven zusammenfallen. Am Syst. N.-Tetrachlorkohlenstoff weichen beide Kurven mit wachsender Konz. wieder zunehmend voneinander ab, was auf Wechselvrkg. der Moll. in konz. Lsgg. hinweist. Es wird auf Bldg. zeitweiliger Assoziationskomplexe, jedoch ohne das Auftreten stöchiometr. definierter Mol.-Verb. geschlossen. (Z. physik. Chem. Abt. A 182. 405—12. Okt. 1938. Poznan, Univ., Inst. für Pharmazeut. Chem.)

ADENSTEDT.

**A. M. Berkenheim** und **M. P. Filimonow**, *Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiete der Anwendung der Elektronentheorie in der organischen Chemie. IX. Reaktionsmechanismus der Bildung von Naphthalin aus  $\alpha$ -Nitronaphthalin.* (VIII. vgl. C. 1937. I. 2570.) Beim Erhitzen von 50 g  $\alpha$ -Nitronaphthalin, gelöst in 250 g 90%ig. A., mit 250 g wss. Ammoniumsulfid (spezif. Gewicht = 1,24) findet unter Farbumschlag über Rot in Gelb eine Umsetzung statt. Nach ca. 14 Stdn. wurden zuerst 5 g = 13,5% Naphthalin (I) durch Umkrystallisation isoliert, danach das  $\text{NH}_4$ -Salz der *Naphthylsulfaminsäure* (II). In einer Reihe von Verss. wurden die Prodd. nach Erhitzen von 4—32 Stdn. untersucht u. die Bldg. von I (bis zu 16%), II (bis zu 60%), *Naphthionsäure* (III) (bis zu 50%) u.  *$\alpha$ -Naphthylamin* (bis zu 32% bei längerem Erhitzen) verfolgt. Die Bldg. von I aus  $\alpha$ -Nitronaphthalin geht über die Stufe der *Naphthalinsulfosäure* (IV); die Nitrogruppe wird durch Sulfogruppe ersetzt u. zwar im Moment der Red.  $\text{N}^{\text{V}}$  zu  $\text{N}^{\text{III}}$ , während gleichzeitig S oxydiert wird. III bildet sich durch Umgruppierung von II; die Hydrolyse beider Säuren führt zu  $\alpha$ -Naphthylamin; II ist nur in Form ihrer Salze beständig. Bei Red. von  $\alpha$ -Naphthylhydroxylamin bzw.  $\alpha$ -Nitrosonaphthalin bilden sich  $\text{NH}_4$ -Salz der Naphthylsulfaminsäure u. Naphthionsäure, dagegen kein Naphthalin. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 608—24. April 1938. Moskau, Technolog. Inst.) ANDRUSS.

**C. H. Bamford** und **R. G. W. Norrish**, *Photochemische Primärreaktionen.* Teil X. *Photolyse cyclischer Ketone in der Gasphase.* (IX. vgl. C. 1937. II. 1982.) Vff. untersuchen den photochem. Zerfall folgender ringförmiger Ketone in der Gasphase: *Cyclohexanon*, 2-, 3- u. 4-Methylcyclohexanon, *Suberon* u. *Menthon*. Die dabei auftretenden Zerfallstypen sind: I. Zerfall in CO u. einen gesätt. KW-stoff u. II. Spaltung in ein Olefin u. eine niedrigere Carbonylverb. durch Bruch einer C—C-Bindung in  $\alpha, \beta$ -Stellung zum Carbonyl. *Cyclohexanon* u. *Suberon* zerfallen nach I, wobei sie aber CO u. ein Olefin liefern, an Stelle des nach früheren Arbeiten zu erwartenden cycl. KW-stoffs. Diese Diskrepanz kann möglicherweise durch verschied. verwendete Wellenlängen hervorgerufen worden sein, diese Frage wurde aber nicht näher untersucht. Von der Vers.-Temp. scheinen die Rk.-Prodd. zwischen 0 u. 100° jedoch unabhängig zu sein. Da von BAWN u. HUNTER (C. 1938. II. 3671) gefunden worden war, daß das Trimethylenradikal sich zu Propylen u. Cyclopropan umlagert, schließen Vff., daß 3- u. 4-Methylcyclohexanon hauptsächlich nach I zerfallen, aber in einer weiteren Rk. auch einen Aldehyd u. ein Diolefin bilden. 2-Methylcyclohexanon zerfällt nach II in Methylenradikale, die  $\text{CH}_3$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5$  bilden, u. Cyclohexanon (zu 20%), zu 80% jedoch zerfällt es nach I in Hexen u. CO. *Menthon* reagiert nur nach II u. bildet dabei Propylen u. 3-Methylcyclohexanon. Die cycl. Ketone reagieren also im wesentlichen wie die aliph. Ketone. Wenn möglich, d. h. bei passender Seitenkette, tritt Rk. II ein, sonst tritt Zerfall nach I mit überwiegender Bldg. von Olefin auf. Bei den methylsubstituierten Verb. wird ferner ein dritter, sehr gehemmter Zerfallstyp gefunden, der zur Bldg. von Aldehyd u. Olefin führt. In Analogie zum Zerfall der aliph. Ketone dürften auch hier beim Zerfall der cycl. Ketone nach II im Gegensatz zum Zerfall nach I keine Radikale auftreten. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1521—31. Okt.) SCHENK.

**C. H. Bamford** und **R. G. W. Norrish**, *Photochemische Primärreaktionen.* Teil XI. *Die Photolyse von Aldehyden und Ketonen in Paraffinlösungen.* (X. vgl. vorst. Ref.) Folgende Aldehyde u. Ketone werden in Lsgg. von Paraffin, Isooctan oder Cyclopentan bei Bestrahlung mit dem Hg-Bogen untersucht: *Aceton*, *Methyläthylketon*, *Diäthylketon*, *Methyl-n-butylketon*, *Di-n-propylketon*, *n-Butyraldehyd*, *Isovaleraldehyd* u. *Crotonaldehyd*. Wie in der Gasphase findet auch hier der Zerfall nach zwei Typen statt, Typ I besteht in einem Zerfall des Ketons bzw. Aldehyds in einen KW-stoff u. CO (über Radikale), während nach Typ II ein Keton (bzw. Aldehyd) u. ein Olefin entsteht durch Bruch der C—C-Bindung in  $\alpha, \beta$ -Stellung zum Carbonyl. Die Sekundärkk. erfahren gegenüber denen in Gasphase beim Zerfall von Aldehyden nach Typ I u. von Aldehyden u. Ketonen nach Typ II keine Veränderung, wohl aber beim Zerfall



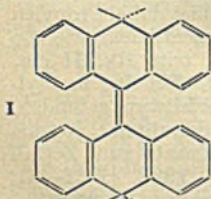
von Ketonen nach Typ I, u. zwar dadurch, daß die hierbei auftretenden Radikale zwischen 70 u. 100° auf Kosten des Lösungsm. (Paraffin) hydriert werden, wobei im Lösungsm. eine gewisse Ungesättigtheit nachgewiesen wird. Bei niedrigen Temp. (Zimmertemp.) entstehen neben den KW-stoffen auch noch Aldehyde, die bei höheren Temp. verschwinden, wegen der dort geringeren Beständigkeit der Acylradikale. Bei noch geringeren Temp. beginnt auch in Lsgg. wieder eine Rekombination der Radikale, so daß Diketone (bzw. Glyoxal) nachgewiesen werden können. Eine Ausnahme bildet das *Aceton*, das bei Bestrahlung in Lsg. überhaupt keine gasförmigen Zers.-Prodd. liefert. *Methyl-n-butylketon* zerfällt wie in der Gasphase auch in Lsg. nur nach Typ II. *Di-n-propylketon* kann sowohl nach I wie nach II reagieren, die Verhältnisse liegen hier etwas komplizierter (s. Original). Sämtliche untersuchten Aldehyde zerfallen direkt, ohne Bldg. von Radikalen, mithin tritt auch keine Ungesättigtheit im Lösungsm. auf. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1531—43. Okt.) SCHENK.

C. H. Bamford und R. G. W. Norrish, *Photochemische Primärreaktionen*. Teil XII. *Der Einfluß der Temperatur auf die Quantenausbeute des photochemischen Zerfalls von Di-n-propylketon in der Gasphase und in Lösung*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Die Quantenausbeute des photochem. Zerfalls von Di-n-propylketon in der Gasphase u. in Paraffinlsg. wird zwischen 0 u. 100° gemessen. In der Gasphase ist die Quantenausbeute sowohl für den Zerfall nach Typ I wie nach Typ II prakt. temperaturunabhängig. In Lsg. steigt die Quantenausbeute für den Zerfall nach I von 0 bei Zimmertemp. auf etwa 0,3 bei 100°, während die für den Zerfall nach II nur unbedeutend absinkt (von etwa 0,22—0,25 auf 0,17—0,18). Die Wellenlänge hat auf die Quantenausbeuten keinen Einfluß. Vff. erklären die Vers.-Ergebnisse durch das Prinzip der prim. Rekombination von FRANCK u. RABINOWITSCH. An Hand eines Modells eines einzelnen Ketonmol., das von Lösungsm.-Mol. umgeben ist, führen sie quantitative Berechnungen durch, die die schon früher gemachte Annahme, daß der Zerfall nach Typ I über Radikale verlaufen muß, der nach Typ II aber nicht, bestätigen. Für letzteren kommt also das Prinzip der prim. Rekombination nicht in Betracht, u. die Quantenausbeute ist prakt. unabhängig von der Temperatur. Bei niedriger Temp. werden die nach Typ I gebildeten Alkyl- u. Acylradikale rekombinieren, die Quantenausbeute, gemessen am entstandenen CO, ist gleich Null. Bei höherer Temp. werden die Radikale auf Kosten des Lösungsm. hydriert, ferner zerfällt auch das Acylradikal, welches nach erfolgter Hydrierung ein weiteres Mol. Propan liefert, u. somit die Quantenausbeute um ein weiteres erhöht. Schließlich berechnen Vff. die Aktivierungsenergien für die Hydrierung des Alkylradikals u. für den Zerfall des Acylradikals mit 12,3 bzw. 17 kcal. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1544—54. Okt. Cambridge, Dep. of Physikal. Chem.) SCHENK.

Charles Dufraisse, Léon Velluz und Mme. Léon Velluz, *Photooxydationsversuche in der Reihe des Mesodianthranyls*. (Vgl. C. 1938. II. 689.) Im Gegensatz zu Anthracen u. seinen bisher untersuchten 9,10-Diarylderivv. geben Dianthranyl-(9,9') u. 10,10'-Diphenyldianthranyl-(9,9') keine Photooxyde. Diese gegenseitige Störung der beiden ms-Anthranylreste ist wahrscheinlich nicht nur auf die zu große Entfernung der freien Valenzen in den Diradikalformen (I), sondern auch auf die eigene Aktivität der ms-C-Atome zurückzuführen. Theoret. darüber s. Original.

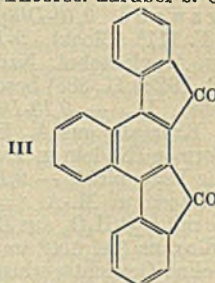
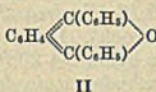
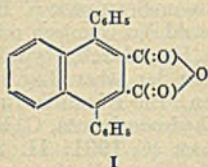
Die Passivität des Dianthranyls u. Diphenyldianthranyls äußert sich auch in der Diensynth.; der Parallelismus zwischen den beiden Rkk. läßt vermuten, daß die Wrkg. des Lichtes bei der Photooxydation nicht nur in der Freisetzung der Valenzen des Diradikals besteht. — Die Passivität des Dianthranyls ist nicht auf eine abweichende Struktur zurückzuführen; die Diradikalstruktur wurde vielmehr durch Absorptionsmessungen bewiesen. — Die Bldg. von Mono- u. Bisperoxyden

der Dianthranylreihe ist theoret. nicht ausgeschlossen. Die Monoperoxyde enthalten in einer Mol.-Hälfte eine n. Anthracenstruktur u. sollten deshalb zur Bldg. von Photooxyden befähigt sein. — *Dianthranyl-(9,9')*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>, durch Red. von Anthron mit Sn in Eisessig + konz. HCl. Nach Behandlung mit kaltem Bzl. farblose Blätter, F. 319 bis 320° (Goldblock). Die von LIEBERMANN u. GIMBEL (1887) angegebene Bldg. bei der Red. von Anthrachinon mit Sn u. HCl konnte nicht bestätigt werden. *10,10'-Diphenyldianthranyl-(9,9')*, C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>, durch Red. von Phenylanthron nach BARNETT u. COOK (J. chem. Soc. [London] 123 [1923]. 2639). Farblose Krystalle mit 2 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> aus Toluol, F. 390—391° (Goldblock). Absorptionsspektr. der beiden KW-stoffe in Chlf. s. Original. Beide Verb. werden durch O<sub>2</sub> im Licht u. durch Maleinsäureanhydrid nicht verändert. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 600—10. Mai 1938.) OSTERTAG.





Charles Dufraisse und Robert Priou, *Photooxydationsversuche in der Reihe des Phenanthrens und des Naphthalins*. Phenanthren erscheint durch seine Struktur weniger befähigt zur Photooxydbldg. als Anthracen. Tatsächlich konnten weder bei Phenanthren noch bei 9,10-Diphenylphenanthren Anzeichen für eine Photooxydbldg. festgestellt werden. Dieses Resultat entspricht auch der Spannungstheorie, nach der die Bldg. des einen Vierring enthaltenden Phenanthrenphotooxyds unwahrscheinlich ist, im Gegensatz zu der des Anthracenphotooxyds, dessen O-Brücke in einem Sechsring liegt. Die Photooxyde haben im übrigen mit den Äthylenperoxyden nichts zu tun, bei deren Bldg. nur therm. u. keine photochem. Autoxydation vorliegt. — Phenanthren versagt auch bei der Diensynthese. — Verss. zur Darst. von Photooxyden waren auch beim Naphthalin erfolglos, obwohl dieses strukturell günstigere Vorbedingungen aufzuweisen scheint als Phenanthren. Naphthalin nimmt zwar im Lauf einiger Wochen etwas O<sub>2</sub> auf, die Veränderungen deuten aber auf völlig andere Reaktionen. — *1,4-Diphenyl-naphthalin* besitzt ein anomales Absorptionsspekt., das wahrscheinlich auf eine Verschiebung der Doppelbindungen im Naphthalinkern zurückzuführen ist. Eine Photooxydbldg. konnte aber weder beim 1,4-Diphenylnaphthalin noch bei einigen anderen Naphthalinderivv. festgestellt werden. Auch das Anhydrid I versagt trotz seiner strukturellen Ähnlichkeit mit 9,10-Diphenylantracen. 1,4-Diphenyl-2-naphthaldehyd oxydiert sich im Licht auch nicht in der CHO-Gruppe. — Bei einem Vgl. der Photooxydationsfähigkeit verschied. Verbb. ist stets der Vorbehalt zu machen, daß gleiche äußere Belichtung infolge der unterschiedlichen Absorptionsverhältnisse nicht immer der gleichen Energieaufnahme entspricht. Phenanthren ist nicht photooxydierbar, obwohl es im gleichen Spektralgebiet wie Anthracen ein Syst. von mehrfachen Banden besitzt. Die strukturellen Verhältnisse erscheinen den Verss. nach von größerer Bedeutung für die Photooxydierbarkeit als die Absorptionsspektren. Theoret. darüber s. Original.



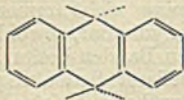
Versuche. *9,10-Diphenylphenanthren*, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub> (IV), aus Tetraphenyläthylen-dichlorid nach SCHOEFFLE u. RYAN (C. 1932. II. 2650) oder durch Dest. von 9,9-Diphenylphenanthrol-(10) mit J (BACHMANN, C. 1933. II. 2983). F. 237—238° (MAQUENNEScher Block). — *1,4-Diphenyl-2-naphthaldehyd*, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O, durch Dienkondensation von Acrolein mit  $\alpha,\gamma$ -Diphenylisobenzofuran (II) (WEISS, ABELES u. KNAPP, C. 1933. I. 59), F. 146—147°. *1,4-Diphenyl-2-naphthoesäure*, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus dem vorigen u. KMnO<sub>4</sub>, F. 226—227°. *Methylester*, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus der Säure u. CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> in Ä., F. 162 bis 163°. *1,4-Diphenylnaphthalin-2,3-dicarbon säuredimethylester*, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (V), durch Hydrolyse von I u. nachfolgende Veresterung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. F. 202—203°. *1,2-Dibenzoylnaphthalin*, C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (III), durch Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf I. Rote Kristalle, F. 305—306°. *1,4-Diphenylnaphthalin-2,3-dicarbon säureanhydrid*, C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (I), aus II durch Addition von Maleinsäureanhydrid u. Dehydratation des Rk.-Prod. mit methylalkoh. HCl. *1,4-Diphenylnaphthalin*, aus I nach einem noch zu beschreibenden Verf., ferner durch Alkalischmelze von 9,10-Diphenylnaphthacenchinon-(11,12). F. 135 bis 136° (MAQUENNEScher Block). — Absorptionsspekt. von I, IV u. V, von *1,4-Diphenylnaphthalin-2,3-dicarbon säure*, *Pinen* u. *Tetrahydronaphthalin* in Chlf. s. Original. Die Autoxydation von Pinen u. Tetrahydronaphthalin wird durch Sonnenlicht stark beschleunigt. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 611—26. Mai 1938.) OSTERTAG.

Charles Dufraisse und Jean Houpillart, *Photooxydationsversuche in der Reihe des Acridins*. (Vgl. vorst. Ref.) *Acridin* (I) u. *9-Phenylacridin* (II) sind strukturell mit *Anthracen* u. *9-Phenylantracen* nahe verwandt; die Analogie macht sich ebenso wie bei *Bzl.* u. *Pyridin* u. bei *Naphthalin* u. *Chinolin* auch in den Absorptionsspektren bemerkbar. Trotz dieser Strukturähnlichkeit gelingt es nicht, I u. II in Photooxyde überzuführen. I absorbiert in CS<sub>2</sub>-Lsg. außerordentlich langsam O<sub>2</sub>; die Rk. ist keineswegs mit dem Verh. des Anthracens zu vergleichen. In Ac. u. Bzl. erhält man im Sonnen-



licht den von ORNDORFF u. CAMERON (J. Amer. chem. Soc. 17 [1895]. 658) beschriebenen Niederschlag. II absorbiert in den meisten Lösungsmitteln nur spurenweise  $O_2$ ; Tetralin absorbiert in Ggw. von II langsamer  $O_2$  als in reinem Zustand. In äther. Lsg. wird dagegen ziemlich rasch  $O_2$  absorbiert, indessen wird mehr als 1 Mol aufgenommen, ein Teil des A. wird unter Bldg. von Harzen oxydiert. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 626—33. Mai 1938.) OSTERTAG.

**Charles Dufraisse, Léon Velluz und Mme. Léon Velluz, Vergleich zwischen drei Mesoadditionsreaktionen des Anthracens, der Diensynthese, der Photooxydation und der Hydrierung.** (Vgl. vorst. Reff.) Ein eingehender Vgl. der Bedingungen für die Bldg. u. die Dissoziation der Maleinsäureanhydridverbb. u. der Photooxyde des Anthracens (I), 9-Phenylanthracens (II) u. 9,10-Diphenylanthracens (III) zeigt, daß die früher festgestellte Analogie zwischen den beiden Additionsrkk. nur formaler u. zufälliger Natur ist. Die Diensynthese wird durch Belichtung u. durch Ggw. von  $O_2$  nicht beeinflußt; die Leichtigkeit der Addition nimmt in der Reihe I, II, III ab. Die Dissoziationstemp. der Photooxyde u. der Maleinanhydridverbb. liegen weit auseinander u. laufen zudem nicht parallel; das Photooxyd von I ist unbeständiger als die von II u. III, während sich die Maleinanhydridverbb. umgekehrt verhalten. — 9,10-Dihydro-9,10-diphenylanthracen, F. 208°, zeigt bei 250° keinerlei Neigung zur Dissoziation in III u.  $H_2$ ; die beiden ms-H-Atome werden unter dem Einfl. des Lichtes nicht durch O ersetzt. Lsgg. von 9,10-Dihydroanthracen in  $CS_2$  absorbieren zwar  $O_2$ , doch wird anscheinend nur das Lösungsm. angegriffen. Die Hydrierung weist nach diesen Verss. weder mit der Photooxydation noch mit der Diensynth. eine Analogie auf. — Die nebenstehende Diradikalformel des Anthracens ist zur Erklärung der verschied. Rkk. nur wenig geeignet.

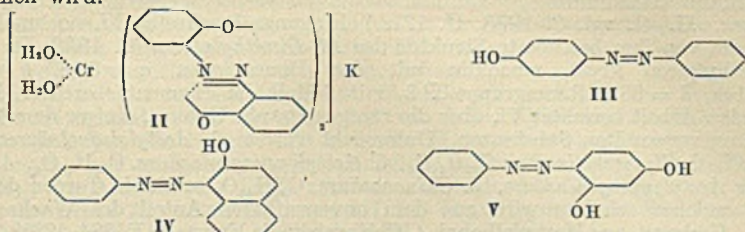


Versuche. 9,10-Dihydroanthracen,  $C_{14}H_{12}$ , aus Anthracen, Na u. Amylalkohol, Nadeln, F. 111° (Block). 9-Phenyl-9,10-dihydroanthracen,  $C_{20}H_{18}$ , durch Red. von II mit Na u. Amylalkohol, Nadeln aus A., F. 90° (Block). Die von SCHLENK u. BERGMANN (C. 1928. II. 888) beschriebene  $\beta$ -Form (F. 123°) war wohl ein Gemisch mit unverändertem II. — 9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracen,  $C_{26}H_{20}$ , durch Hydrierung von III. Krystalle aus A., F. 208° (Block). Durch Verdunsten der äther. Lsg. erhält man 2 Formen (Nadeln u. Tafeln), die beide bei 208° schmelzen. Die Krystalle fluorescieren, die Lsgg. nicht. — 9,10-Endoanhydrosuccinyl-9,10-dihydroanthracen,  $C_{18}H_{14}O_3$ , aus Anthracen u. M.-A. (= Maleinsäureanhydrid) nach CLAR (C. 1931. II. 2731). Krystalle mit  $\frac{1}{2}C_6H_6O_2$  aus Dioxan, F. 267° (Block); der F. wird durch Entfernung des Krystalldioxans (bei 150° im Vakuum) nicht beeinflußt. Die Krystalle gehen bei 240 bis 250° ohne Gewichtsverlust oder Änderung des F. in ein Haufwerk verfilzter Nadeln über; wahrscheinlich erfolgt Dissoziation in die Komponenten u. unmittelbare Wiedervereinigung; bei 275° ist die Zers. nachweisbar. — 9,10-Endoanhydrosuccinyl-9,10-dihydro-9-phenylanthracen,  $C_{24}H_{16}O_3$ , aus II u. M.-A. in sd. Xylol. F. 290—291° (Block); das bei 252° schm. Prod. von BARNETT u. Mitarbeitern (C. 1934. II. 2527) war wohl nicht einheitlich. Sublimiert beim Erhitzen u. zerfällt bei 250° teilweise in die Komponenten; der Zerfall ist von 230° an nachweisbar. — Endoanhydrosuccinyl-9,10-dihydro-9,10-diphenylanthracen,  $C_{30}H_{20}O_3$ , durch Erhitzen gleicher Teile III u. M.-A. Nadeln aus Bzl., F. 315—317° (Block); zerfällt bei 250° im Vakuum in die Komponenten. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1073—81. Juli 1938. Paris, Collège de France.) Og.

**Taku Uémura und Yasuo Inamura, Spektrochemische Untersuchungen über komplexe Farbstoffe.** I. Über die Metallkomplexe des o,o'-Dioxyazobenzols. Um eine chem. Theorie über die Entstehung der Palatinechtfarbstoffe aufstellen zu können, versuchen Vff. an Hand einfach gebauter Moll. zu gewissen Regelmäßigkeiten bei der Komplexbldg. zwischen Oxazofarbstoffen u. Chrom-, Kobalt- u. Nickelsalzen zu gelangen. Aus o,o'-Dioxyazobenzol (I) wird in alkal. Lsg. mit  $CrCl_3$  ein krystallines Komplexsalz erhalten, in welchem das Chrom nicht mehr ionogen gebunden ist u. dessen Analysenwerte sowie elektr. Überführungsverss. die Struktur II zulassen. Aus dem Purpureosalz des Kobalts,  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$  u. I wird das analog gebaute Kobaltkomplexsalz erhalten, das gegenüber Säuren stabiler ist als der Chromkomplex II. Aus Nickelacetat u. I wird der in saurer Lsg. leicht zersetzliche Nickelkomplex erhalten. In analoger Weise wurden die Oxazoverbb. III, IV u. V auf ihre Fähigkeit zur Komplexbldg. untersucht. Jedoch konnten beständige Komplexsalze hieraus nicht erhalten werden. Vff. kommen somit zur Überzeugung, daß die Bldg. beständiger Komplexe zwischen Oxazofarbstoffen u. den oben angeführten Metallsalzen das Vorhandensein von 2 an den beiden Benzolringen in o-Stellung haftenden OH-Gruppen zur Voraus-



setzung haben muß. Des weiteren stellen Vff. eine Theorie über den chem. Färbemechanismus der Palatinechtfarbstoffe auf, wobei II als erste Zwischenstufe angenommen wird.



Versuche.  $[\text{Cr}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K} + 2 \text{H}_2\text{O}$  (II). Zu 8,5 g I u. 20 g KOH in 100 ccm W. werden 3,2 g  $\text{CrCl}_3$  portionsweise zugefügt u. 2 Stdn. erwärmt; hierbei scheiden sich metall.-grüne Krystalle ab, die aus W. oder A. umkrystallisiert werden. —  $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}$ . Zu 2 g I in 50 ccm W. fügt man 4 ccm einer 7,5-n. KOH u. hierauf 2,5 g des Purpurosalzes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  hinzu; während 10-std. Erwärmen scheiden sich metall.-grüne Krystalle aus, die zuerst aus A. u. dann aus W. umkrystallisiert werden. —  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Zu 4 g I, 10 g KOH u. 150 ccm W. fügt man 2,5 g Nickelacetat in 10 ccm W. hinzu u. erwärmt 5 Stdn.: metall. Krystalle, die aus W. umkrystallisiert werden. — Die Absorptionskurven von I sowie den Chrom-, Kobalt- u. Nickelkomplexsalzen zeigen in alkal. Lsg. weitgehende Übereinstimmung, während sie von den in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltenen Kurven völlig verschieden sind, da hierdurch eine Zerlegung des Komplexes in seine Bestandteile eintritt. (Bull. chem. Soc. Japan 13. 623—30. Okt. 1938. Tokio. [Orig.: frz.] KOCH.)

Jean Lecomte und Grégoire Chiurdoglu, *Infrarot Absorptionsspektren (7—20  $\mu$ ) einiger Verbindungen mit Ringen von fünf und sechs Kohlenstoffatomen*. Es wurden von den folgenden Substanzen in dem Gebiet von 7—20  $\mu$  die ultraroten Absorptionsspektren aufgenommen: *cis*- u. *trans*-Dimethyl-1,2-cyclopentan-, *cis*- u. *trans*-Methyläthyl-1,2-cyclopentan-, *cis*- u. *trans*-Diäthyl-1,2-cyclopentan-, *cis*- u. *trans*-Methylpropyl-1,2-cyclopentan-, Dimethyl-1,2-cyclopenten-1,2, Dimethyl-1,2-cyclopenten-1,5, Diäthyl-1,2-cyclopenten-1, Methylpropyl-1,2-cyclopenten-1, *cis*- u. *trans*-Dimethyl-1,2-cyclopentan-1, *cis*- u. *trans*-Methylpropyl-1,2-cyclopentan-1, *trans*-Diäthyl-1,2-cyclopentan-1,  $\alpha$ -Methylcyclopentanon,  $\alpha$ -Äthylcyclopentanon,  $\alpha$ -Propylcyclopentanon, die Äthylcarbonate von  $\alpha$ -Methyl-,  $\alpha$ -Äthyl- u.  $\alpha$ -Propylcyclopentanon, *o*-, *m*-, *p*-Methylcyclohexanon, *cis*- u. *trans*-Dimethyl-1,2-cyclohexanol-1, *cis*- u. *trans*-Dimethyl-1,3-cyclohexanol-1, *cis*- u. *trans*-Dimethyl-1,4-cyclohexanol-1, Dimethyl-1,4-cyclohexen u. Dimethyl-1,3-cyclohexen. Die erhaltenen Vers.-Ergebnisse sind graph. u. tabellar. zusammengestellt. Außerdem werden die verschied. Schwingungen des Cyclopentanrings diskutiert. (Bull. Soc. chim. Belgique 47. 429—47. Juli 1938. Paris u. Brüssel, Sorbonne et Univ., Labor. de Recherches Physiques et Labor. de Chimie Générale.) GOTTFRIED.

G. Chiurdoglu, P. Barchewitz und R. Freymann, *Absorptionsspektren im nahen Infrarot (6000—11 500  $\text{Å}$ ) einiger Verbindungen mit Ringen von fünf und sechs Kohlenstoffatomen*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Bereich von 6000—11 500  $\text{Å}$  wurden die infraroten Absorptionsspektren der folgenden Substanzen aufgenommen: *cis*- u. *trans*-1,2-Dimethylcyclopentan-, *cis*- u. *trans*-Methyl-1-propyl-2-cyclopentan-, Dimethyl-1,2-cyclopenten-1,2, Dimethyl-1,2-cyclopenten-1,5, Diäthyl-1,2-cyclopenten-, Methyl-1-propyl-2-cyclopenten-, Dimethyl-1,3-cyclohexen-1, Dimethyl-1,4-cyclohexen-1, *cis*- u. *trans*-Dimethyl-1,2-cyclopentan-1, *cis*- u. *trans*-Methyl-1-propyl-2-cyclopentan-1, *trans*(?)-Diäthyl-1,2-cyclopentan-1, *cis*- u. *trans*-Dimethyl-1,2-cyclohexanol-1, *cis*- u. *trans*-Dimethyl-1,3-cyclohexanol-1 u. *cis*- u. *trans*-Dimethyl-1,2-cyclohexanol-1. Die erhaltenen Vers.-Ergebnisse sind graph. u. tabellar. zusammengestellt. Bei den Alkoholen konnte folgende interessante Feststellung gemacht werden: Vergleicht man die Spektren der Dialkyl-1,2-cyclopentanole-1 mit denen der acycl. Alkohole, deren (OH)-Bande sich bei etwa 9630  $\text{Å}$  befindet, so ergibt sich, daß sich diese Bande bei den *trans*-Cyclopentanolen um 40  $\text{Å}$  u. bei den *cis*-Cyclopentanolen um 80  $\text{Å}$  nach längeren Wellenlängen hin verschoben hat. Es ist demnach möglich, aus der Lage der (OH)-Bande die beiden Stereoisomeren zu identifizieren. Dasselbe wurde bei den stereoisomeren Cyclohexanolen festgestellt. (Bull. Soc. chim. Belgique 47. 448—60. Juli 1938. Paris et Brüssel, Sorbonne et Univ., Labor. de Recherches Physiques et Labor. de Chimie Générale.) GOTTFRIED.

A. Müller, *Organische Krystalle mit Kettenmolekülen*. Im großen u. ganzen ident.



mit der C. 1937. I. 569 referierten Arbeit. (Der feste Körper. Vortr. Tagung Physikal. Ges. Zürich anläßl. Feier 50jähr. Bestehens 1938. 55—64.)

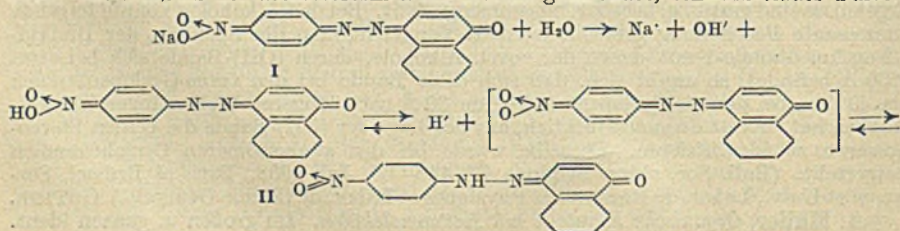
GOTTFRIED.

**Giordano Giacomello**, *Strukturuntersuchungen von Triterpenen und verwandten Substanzen*. II. (I. vgl. C. 1938. II. 1212.) Eingangs beschreibt Vf. nochmals ausführlich die von ihm bestimmte Struktur des *1,8-Dimethylpicens* (C. 1938. II. 1212). 1,8-Dimethylpicen kryst. monoklin mit den Dimensionen  $a = 8,16$ ,  $b = 6,36$ ,  $c = 15,01$  Å,  $\beta = 96^\circ$ ; Raumgruppe  $P 2_1$  mit 2 Moll. im Elementarbereich. In der vorliegenden Arbeit berichtet Vf. über die röntgenograph. Unters. einiger dem 1,8-Dimethylpicen verwandten Substanzen. Untersucht wurden 1. *Acetyloleanolsäurechlorid*,  $C_{32}H_{48}O_3Cl$ , 2. *Glycyrrhetinsäure*  $C_{30}H_{48}O_4$ , 3. *Acetylgyssogeninsäure*,  $C_{32}H_{48}O_6$ , 4. *Ketolacton der Acetylgyssogeninsäure*, 5. *Chinovasäure*,  $C_{30}H_{48}O_5$  u. 6. ein Terpen der Zus.  $C_{30}H_{50}O$ , welches erhalten wird aus dem unversehbaren Anteil des Waxes von *Veilchen*. Umkryst. aus Methylalkohol + Chlf. gaben die Krystalle F. 284—285° (korr.), D. 1,076. Die folgenden Elementarkörpordimensionen wurden festgelegt: 1.  $a = 15,6$ ,  $b = 9,86$ ,  $c = 17,6$  Å; Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$ , Anzahl (Z) der Moll. in der Zelle 4, 2.  $a = 12,6$ ,  $b = 6,85$ ,  $c = 15,5$  Å;  $\beta = 95^\circ$ , Raumgruppe  $P 2_1$ ,  $Z = 2$ , 3.  $a = 8,24$ ,  $b = 11,5$ ,  $c = 15,7$  Å;  $\beta = 98^\circ$ , Raumgruppe  $P 2_1$ ,  $Z = 2$ , 4.  $a = 13,75$ ,  $b = 11,6$ ,  $c = 17,69$  Å; Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$ ,  $Z = 4$ , 5.  $a = 8,25$ ,  $b = 11,23$ ,  $c = 15,5$  Å;  $\beta = 107^\circ$ , Raumgruppe  $P 2_1$ ,  $Z = 2$  u. 6.  $a = 13,40$ ,  $b = 6,41$ ,  $c = 30,50$  Å;  $\beta = 84^\circ$ , Raumgruppe  $C 2$ ,  $Z = 4$ . Betrachtet man die einzelnen Längen der *c*-Achsen, so stimmen die von 2., 3. u. 5. nahezu überein. Trägt man der Tatsache Rechnung, daß bei diesen Substanzen die lange Achse des Mol. parallel der *c*-Achse liegt, so ergibt sich, daß, wenn man berücksichtigt, daß sich die Länge von *c* bei den einzelnen Triterpenen trotz der Aromatisierung nicht geändert hat, die OH-Gruppe in allen drei Verbb. sich in 2-Stellung befinden muß. Es folgen noch einige Betrachtungen biol., pharmazeut. u. pharmakol. Interessos. (Gazz. chim. ital. 68. 363—76. 1938. Rom, Univ., Istituto Chimico.)

**Kenzo Tanaka**, *Untersuchung dünner Kautschukfilme durch Elektronenbeugung*. Dünne Kautschukschichten, die durch Abdunsten des Lösungsm. aus benzol. Lsg. auf glatter Metallunterlage hergestellt werden, ergeben bei der Unters. mittels Elektronenbeugung in Reflexion das gleiche Interferenzbild wie ebenso hergestellte Präpp. von Paraffinwachs. Das Beugungsbild verschwindet bei 58—66°. Da ein Waschen der Oberflächen mit Bzl. keine Veränderung ergibt, wird eine mögliche Herkunft der Interferenzen von Fettverunreinigungen für ausgeschlossen gehalten u. dem Kautschuk eine paraffinähnliche Struktur zugeschrieben. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 21. 169—72. Sept. 1938. [Orig.: engl.]

SCHOON.

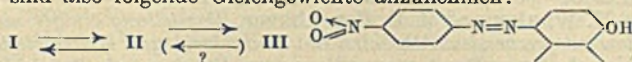
**L. Kuhlberg**, *Untersuchungen in der Reihe der Oxy- und Aminoazonitroverbindungen*. I. *Die Natur der Adsorption von  $\alpha$ -Naphtholazo-p-nitrobenzol an Magnesiumhydroxyd*. Die von FEIGL für die bei der Adsorption von  $\alpha$ -Naphtholazo-p-nitrobenzol (**A**) an  $Mg(OH)_2$  auftretende Farbänderung gegebene Erklärung erschien nicht befriedigend. Da auch bei Zugabe von A. oder Aceton zur alkal. Lsg. von **A** der gleiche Farbumschlag zu beobachten ist, außerdem die entstehenden blauen Lsgg. im sichtbaren Teile des Spektr. gleiche Absorptionskurven liefern, erschien es möglich, daß es sich hierbei um teilweise Ausflockung des vorher in koll. Lsg. befindlichen Farbstoffes handelt. Da jedoch Tannin u. Na-Citrat nicht koagulierend wirkten u. die blaue Lsg. durch den Dialysator diffundierte, mußte Bldg. einer tautomeren Form angenommen werden. Tatsächlich zeigten eine Reihe anderer Farbstoffe mit —OH u. —NO<sub>2</sub>-Gruppen in entsprechender Stellung wie in **A** ein ganz ähnliches Verhalten, ebenso solche, bei denen —OH durch —NH<sub>2</sub> ersetzt war, während keinerlei Farbänderungen beobachtet werden konnten, wenn —OH bzw. —NH<sub>2</sub> fehlten oder —NO<sub>2</sub> m-Stellung einnahm. Durch Zugabe von 1 g **A** zu 100 ccm sd. 20%/ig. Sodalsg., Kochen mit 50 ccm A. bis zur völligen Auflsg., Eindampfen, Extrahieren mit A. u. Eindampfen zur Trockne wurde das Na-Salz der Isonitroform I als metall. glänzendes, schwarz-blaues Pulver





erhalten. Es löste sich in A. u. Aceton mit blauer, in W. mit gelber, in der Hitze violett u. unter der Einw. von A. oder Alkali blau werdender Farbe. Die gelbe Farbe ist wahrscheinlich auf die Hydrolyse von I u. den Einfl. der gelösten Kohlensäure zurückzuführen. A. u. Aceton stabilisieren I, indem sie die Hydrolyse verhindern. Der gelben Form entspricht wahrscheinlich die Formel II. Die — reversible — Umwandlung von I in II erfolgt möglicherweise nach vorst. Schema.

Aus II, u. zwar nur aus II, erhielt Vf. außerdem noch eine rote Form III. Sie entsteht bei Behandeln der wss. alkal. Lsg. von A mit Xylol oder bei Eindampfen der acetont.-alkal. Lsg. Sie konnte nicht in I oder II zurückverwandelt werden, wohl weil der Vorgang aus energet. Gründen unmeßbar langsam verläuft. Behandelte man Mg(OH)<sub>2</sub>, das A mit blauer Farbe adsorbiert enthielt, mit Xylol, färbte es sich nach einiger Zeit rosa. Aus alkal. Lsgg. von III fällt Mg(OH)<sub>2</sub> mit roter Farbe aus. In den Lsgg. von A sind also folgende Gleichgewichte anzunehmen:



(Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 1132—42. Juni 1938. Kiew, Chem. Labor., Ernährungsinst., Klin.-experim. Abt.) SCHMEISS.

### D<sub>3</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

**Albert L. Henne** und **Elbert C. Ladd**, *Fluorierte Derivate des Propan.* II. (I. vgl. C. 1938. II. 2421.) Vff. synthetisierten 3 chlorierte Derivv. des Propan, C<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> u. CCl<sub>2</sub>CHClCCl<sub>2</sub>, u. erhielten durch ihre Fluorierung 3 Monofluoride, 3 Difluoride u. 2 Trifluoride. Die Heptachlorpropane wurden durch Kondensation von Chlf. mit Tetrachloräthylen bzw. CCl<sub>4</sub> mit Trichloräthylen in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> dargestellt; asymm. Heptachlorpropan lieferte mit KOH Hexachlorpropylen, aus dem mit Cl<sub>2</sub> Octachlorpropan erhalten wurde. Vor der Fluorierung wurden die chlorierten Propane sorgfältig gereinigt, da hierdurch die Isolierung der fluorierten Verb. wesentlich erleichtert wird. Da chlorierte Propane in 1 Mol chloriertes Methan u. chloriertes Äthylen gespalten werden können, enthalten die Fluorierungsprodd. Verb., die von der Fluorierung der Spaltprodd. herrühren. Neben fluorierten Methanen treten als weitere Nebenprodd. einerseits CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub> u. die von diesem sich ableitenden Verb. CCl<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, CCl<sub>2</sub>FCCl<sub>2</sub>F u. CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>, andererseits CHCl=CCl<sub>2</sub> u. seine Derivv. CHCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>, CHCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F u. CHCl<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub> auf. Während diese Spaltung bei chlorierten Propanen sehr ausgeprägt ist, tritt sie mit steigender Fluorierung des Mol. zurück. Zur Strukturbest. der erhaltenen Verb. wurde ihr Aggregatzustand herangezogen, die Verb. CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub> u. CCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub> synthetisiert (vgl. C. 1938. I. 865) u. schließlich ihre Rk. mit Zn in A. untersucht. Auf Grund ihres Verh. schließen Vff., daß dem durch Fluorierung von C<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> erhaltenen Prod. die Konst. CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, dem Monofluorid aus symm. C<sub>3</sub>HCl, die Konst. CCl<sub>2</sub>CHClCCl<sub>2</sub>F u. dem aus asymm. C<sub>3</sub>HCl, die Konst. CHCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F zukommt. Die aus den chlorierten Propanen erhaltenen Difluoride sind: CHCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub> aus asymm. C<sub>3</sub>HCl, CCl<sub>2</sub>FCHClCCl<sub>2</sub>F aus symm. C<sub>3</sub>HCl, u. CCl<sub>2</sub>FCCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F aus C<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>. An Trifluoriden wurden erhalten CCl<sub>2</sub>F·CCl<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub> aus C<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> u. CHCl<sub>2</sub>CClFCCl<sub>2</sub> oder CHClFCCl<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub> aus asymm. C<sub>3</sub>HCl; Vff. geben ersterer Formulierung wegen der Leichtigkeit der Bldg. u. des Verh. der Verb. bei der Chlorierung im Sonnenlicht den Vorzug. Als Kriterien für die Reinheit der dargestellten Verb. diente die Ermittlung einiger ihrer physikal. Konstanten.

**Versuche.** CHCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub> aus Tetrachloräthylen u. Chlf. (+ AlCl<sub>3</sub>), Kp.<sub>760</sub> 163 bis 166°. — Fluorierung des vorigen mit SbF<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> zunächst bei nicht über 50°, dann bei 130—140° (5 Stdn.) lieferte ein Gemisch von hauptsächlich Mono- u. Difluoriden; Fluorierung bei 140—150° (8 Stdn.) ergab Trifluorid u. Difluorid. Als wesentlichste Nebenprodd. entstanden CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, CCl<sub>2</sub>FCCl<sub>2</sub>F u. C<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>. — *Octachlorpropan*, C<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>, CHCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub> wurde mit methanol. KOH in Hexachlorpropylen übergeführt u. dieses am Sonnenlicht chloriert. — Zur Fluorierung des vorigen wurden verschied. Bedingungen angewandt, um Gemische zu erhalten, die reich an Mono-, Di- bzw. Trifluorid sind (Einzelheiten s. Original). — CCl<sub>2</sub>CHClCCl<sub>2</sub> aus Trichloräthylen mit CS<sub>2</sub> (+ AlCl<sub>3</sub>), Kp.<sub>760</sub> 126—132°. — Die Fluorierung des vorigen wurde mit SbF<sub>5</sub> + SbCl<sub>5</sub> bei 70—80° (1 Stde.) bzw. auf dem W.-Bad (10 Stdn.) durchgeführt. — Folgende Verb. wurden erhalten: CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, F. 97,0°, Kp. 236,8°; CCl<sub>2</sub>FCCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, F. 29,8°, Kp. 194,2°,  $d_{4}^{25} = 1,79151$ ,  $n_{D}^{25} = 1,47191$ ,  $n_{D}^{35} = 1,47418$ ,  $n_{D}^{35} = 1,48052$ , M R<sub>D</sub> = 45,02, Atomrefraktion (A R<sub>F</sub>) = 0,98; CCl<sub>2</sub>FCCl<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub>, F. —4,9°, Kp. 152,3°,  $d_{4}^{20} =$



1,77023,  $n_D^{20} = 1,43738$ ,  $n_D^{20} = 1,43959$ ,  $n_D^{20} = 1,44510$ ,  $M_{RD} = 40,21$ ,  $A_{RF} = 1,04$ .  $CHCl_2CCL_2CCL_2F$ , Kp. 210,0°,  $d_4^{20} = 1,77384$ ,  $n_D^{20} = 1,50024$ ,  $n_D^{20} = 1,50311$ ,  $n_D^{20} = 1,510311$ ,  $n_D^{20} = 1,51012$ ,  $M_{RD} = 44,80$ ,  $A_{RF} = 0,64$ ;  $CHCl_2CCL_2CCL_2F$ , Kp. 168,4°,  $d_4^{20} = 1,73162$ ,  $n_D^{20} = 1,45995$ ,  $n_D^{20} = 1,46241$ ,  $n_D^{20} = 1,46853$ ,  $M_{RD} = 40,09$ ,  $A_{RF} = 0,95$ ;  $CHCl_2CCL_2CCL_2F$ , (oder  $CHCl_2CCL_2CCL_2F$ ), Kp. 129,8°,  $d_4^{20} = 1,69124$ ,  $n_D^{20} = 1,41767$ ,  $n_D^{20} = 1,41967$ ,  $n_D^{20} = 1,42466$ ,  $M_{RD} = 35,27$ ,  $A_{RF} = 1,10$ ;  $CCL_2CHClCCL_2F$ , Kp. 207° (Zers.),  $d_4^{20} = 1,76188$ ,  $n_D^{20} = 1,49836$ ,  $n_D^{20} = 1,50105$ ,  $n_D^{20} = 1,50814$ ,  $M_{RD} = 44,94$ ,  $A_{RF} = 0,78$ ;  $CCL_2FCHClCCL_2F$ , Kp. 167,4°,  $d_4^{20} = 1,71720$ ,  $n_D^{20} = 1,45745$ ,  $n_D^{20} = 1,45972$ ,  $n_D^{20} = 1,46585$ ,  $M_{RD} = 40,22$ ,  $A_{RF} = 1,02$ ;  $CCL_2CCL_2CCL_2F$ , F. 50,8°, Kp. 193,4°;  $CCL_2CF_2CCL_2$ , F. -12,9°, Kp. 194,2°,  $d_4^{20} = 1,8105$ ,  $n_D^{20} = 1,47996$ ,  $M_{RD} = 45,00$ ,  $A_{RF} = 0,98$ ;  $CCL_2CF_2 \cdot CCL_2F$ , F. < -80°, Kp. 154,5°,  $d_4^{20} = 1,7590$ ,  $n_D^{20} = 1,43939$ ,  $M_{RD} = 40,46$ ,  $A_{RF} = 1,12$ . (J. Amer. chem. Soc. 60. 2491—95. 8/10. 1938. Columbus, O., Univ.) SCHICKE.

**Atherton M. Whaley und J. E. Copenhaver**, *Darstellung einiger niederer Alkylchloride aus den entsprechenden Alkoholen mit Zinkchlorid und konzentrierter Salzsäure*. Es wird eine Vorschrift zur Darst. von *n*-Propyl-, *n*-Butyl- u. sek. Butylchlorid nach der bekannten  $ZnCl_2$ -HCl-Meth. gegeben, die bessere Ausbeuten liefert u. kürzere Zeit erfordert. Am günstigsten ist die Anwendung von 2 Mol  $ZnCl_2$  auf 1 Mol Alkohol u. es ist nötig, das gebildete Alkylchlorid möglichst bald aus dem Rk.-Gefäß zu entfernen, da bei längerem Kontakt mit dem  $ZnCl_2$ -HCl-Gemisch Zers. u. Polymerisation erfolgt. Die Vers.-Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren verglichen.

**Versuche**. 2 Mol  $ZnCl_2$  wurden in 2 Mol konz. HCl völlig gelöst, mit 1 Mol Alkohol vermischt u. in einem Paraffinbad am Rückfluß erhitzt; beste Badtemp. für  $n$ - $C_3H_7Cl$  138—140°,  $n$ - $C_4H_9$  150—155°, sek.-Butyl 125—130°. Durch den Rückflußkühler, dessen W.-Temp. auf 45—50, 68—80 bzw. 65—69° gehalten wurde, wurden die Alkylchloride abdest., u. nach Waschen mit W., konz.  $H_2SO_4$  u. verd.  $Na_2CO_3$  u. Trocknen über  $CaCl_2$  destilliert. Die Ausbeuten betragen:  $n$ - $C_3H_7Cl$  70—72%,  $n$ - $C_4H_9Cl$  76—77%, sek.- $C_4H_9Cl$  83%. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2497—98. 8/10. 1938. Columbia, Univ. of South Carolina.) SCHICKE.

**Jean Decombe und Clément Duval**, *Über die doppelte Formel der Organomagnesiumverbindungen*. Die von DUVAL (C. 1936. II. 1326) aufgestellte Formel I der Organo-

I  $[MgR_2X_2(C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5)_2]Mg$  II  $[Zn(CH_3)_2J_2(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2]Mg$   
magnesiumverb. erfordert, daß diese Verb. den Gesetzen der Komplexchemie gehorchen. Hiernach ist zu erwarten, daß das im Anion stehende Mg-Atom durch das weniger elektropositive Zn ersetzt werden kann. Tatsächlich gelingt die Darst. einer Verb. II durch Einw. von  $CH_3J$  auf eine nach DELAVAU (Thèse [Paris 1936]) durch Schmelzen von Zn u. Mg in Ggw. von  $NH_4BF_4$  (Atomverhältnis 1:1) dargestellte Legierungen. Die glasartig spröde Legierung wird in feingepulvertem Zustand durch  $CH_3J$  in Ä. kaum angegriffen, weil der entstehende Komplex unlösl. ist; in Äthylacetat + Toluol bleibt die Rk. unvollständig, sie ist dagegen in reinem Äthylacetat bei Ggw. von etwas J, zuletzt bei 60—70°, glatt durchführbar u. liefert den beim Abkühlen größtenteils kristallin. ausfallenden Komplex II. Bei der Elektrolyse der Lsg. von II in Äthylacetat geht Mg an die Kathode, Zn findet sich in der Anodenflüssigkeit. Bei der Einw. von W. entstehen  $CH_4$ ,  $ZnJ_2$  u.  $Mg(OH)_2$ ; hiernach ist anzunehmen, daß bei der Hydrolyse der GRIGNARDschen Mg-Verb. das kathod. Mg in  $Mg(OH)_2$  übergeht, während das anod. Mg durch Hauptvalenz an Halogen gebunden bleibt. Im übrigen zeigt II das Verh. einer Organo-Zn-Verb. u. liefert z. B. bei Einw. von  $C_6H_5COCl$  (1 Mol auf 3,25 Mol II) *Acetophenon* (Semicarbazon, F. 201°); die Rk. verläuft kompliziert, da die Ausbeute, auf  $C_6H_5 \cdot COCl$  bezogen, unabhängig vom Mengenverhältnis stets 45% beträgt. Als Nebenprodd. treten Spuren von Äthylbenzoat u. eine Verb., in der vermutlich das Zn-Deriv. des Benzoyllessigesters vorliegt, auf. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 1936. 1024—26. 28/3. 1938.) OSTERTAG.

**Frank C. Whitmore, A. H. Popkin, J. S. Whitaker, K. F. Mattil und J. D. Zech**, *Die reduzierende Wirkung primärer Grignardreagenzien*. In Fortsetzung ihrer Unterss. über die reduzierende Wrkg. von Grignardverb. (vgl. C. 1939. I. 94 u. früher) wurde der Einfl. von Kettenverzweigung, sowohl bei der Grignard- wie auch der Carbonylverb., auf die Ausbeuten an Red.-Prodd. untersucht.  $n$ - $C_4H_9MgBr$  lieferte mit Trimethylacetylchlorid 27% Neopentylalkohol u. 69% *n*-Butyl-tert.-butylcarbinol, während mit tert.- $C_4H_9MgCl$  95% Neopentylalkohol u. 1% Di-tert.-butylcarbinol erhalten wurden. Es wurde sodann die Umsetzung von  $n$ - $C_4H_9MgBr$  mit Acetylchlorid, Essigester, Acetaldehyd u. 2-Hexanon unter bes. Berücksichtigung der entstehenden Nebenprodd. untersucht; es entstanden bei diesen Rkk. die üblichen Prodd. u. als Neben-



prodd. aus  $\text{CH}_3\text{COCl}$  8% A. u. 13%  $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{C}_3\text{H}_9$ , aus  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  3%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOHC}_2\text{H}_5$ , aus  $\text{CH}_3\text{CHO}$  18% A. u. aus  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  9%  $\text{CH}_3\text{CHOHC}_2\text{H}_5$ . Methylneopentylketon ergab mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  Methylneopentylcarbinol nur in Spuren, seine Identität war nicht sicher zu erbringen; mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$  bzw.  $n\text{-AmylMgBr}$  entstand dieses Red.-Prod. in 5,5%, 5,7% bzw. 3,4%ig. Ausbeute. Neopentylalkohol entstand bei der Rk. von  $n\text{-ButylMgBr}$  mit Trimethyllessigester nicht; als einziges Red.-Prod. wurde in 40%ig. Ausbeute  $n\text{-Butyl-tert.-butylcarbinol}$  isoliert, wodurch die Beobachtung von LEROIDE (Ann. Chim. [9] 16 [1921]. 354) bestätigt wird. Es besteht die Möglichkeit, daß 2-Hexanol als eine Folge der Acetaldehydbldg., beruhend auf Peroxydation des Äthers, auftritt (vgl. CLOVER, J. Amer. chem. Soc. 44 [1922]. 1107, u. PIEROTTI u. STEWART, C. 1938. II. 1394), doch ergaben sorgfältige Unterss., daß dies bei vorliegenden Experimenten nicht der Fall ist.

Versuche. Rk. von  $n\text{-ButylMgBr}$  mit Trimethylacetylchlorid. Das Säurechlorid (Kp.<sub>150</sub> 58°,  $n_D^{20} = 1,4126$ ) wurde aus Trimethyllessigsäure (F. 34°) mit  $\text{SOCl}_2$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$  in üblicher Weise dargestellt. Nach Umsetzung in Ä. wurde der Grignardkomplex mit Eis zers., mit Ä. extrahiert, Ä. entfernt u. der Rückstand sorgfältig fraktioniert. Es wurden erhalten: Neopentylalkohol (Phenylurethan, F. 112—113°) u.  $n\text{-Butyl-tert.-butylcarbinol}$ , Kp.<sub>15</sub> 71°,  $n_D^{20} = 1,4329$  (Phenylurethan, F. 64,5—65,5°). — Rk. von  $n\text{-ButylMgBr}$  mit Acetylchlorid lieferte nach Aufarbeitung wie oben Äthanol ( $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 78,5—79°),  $n\text{-Butylalkohol}$  ( $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 70—71°), 2-Hexanol (identifiziert durch Oxydation zum Keton, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 106—107°), Methyl-di- $n\text{-butylcarbinol}$ , Kp.<sub>24</sub> 100°,  $n_D^{20} = 1,4339$  u. Fraktionen, die hauptsächlich Olefine enthielten u. wohl durch Dehydratation des letzteren entstanden. — Rk. von  $n\text{-ButylMgBr}$  mit Essigester ergab 2-Hexanol u. Methyl-di- $n\text{-butylcarbinol}$ , das mit wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$  Decene (Kp.<sub>27</sub> 69°,  $n_D^{20} = 1,4294$ ) in 90%ig. Ausbeute lieferte. — Rk. von  $n\text{-ButylMgBr}$  mit Acetaldehyd ergab Äthanol ( $\alpha$ -Naphthylurethan) u. das  $n$ . Prod. 2-Hexanol, Kp.<sub>727</sub> 136°,  $n_D^{20} = 1,4144$ —1,4147. — Rk. von  $n\text{-ButylMgBr}$  mit 2-Hexanon. Das Keton (Kp.<sub>732</sub> 125°,  $n_D^{20} = 1,4010$ ) wurde aus 2-Hexanol dargestellt; bei der Umsetzung entstand 2-Hexanol. — Rk. von  $n\text{-ButylMgBr}$  mit Trimethyllessigester. Der Ester, Kp.<sub>735</sub> 116,5°,  $n_D^{20} = 1,3912$  wurde aus dem Säurechlorid mit Ä. gewonnen; aus dem Rk.-Prod. wurden isoliert:  $n\text{-Butylalkohol}$  ( $\alpha$ -Naphthylurethan),  $n\text{-Butyl-tert.-butylcarbinol}$  (Phenylurethan F. 65—66°) u. Di- $n\text{-butyl-tert.-butylcarbinol}$ . — Rk. von Methylneopentylketon mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$  u.  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$ . Bei diesen Rktn. lieferte das Keton (Kp.<sub>725-730</sub> 122 bis 124°,  $n_D^{20} = 1,4035$ —1,4040) Methylneopentylcarbinol (3,5-Dinitrobenzoat F. 95°,  $\alpha$ -Naphthylurethan F. 86—87°), dessen Bldg. im Falle der Rk. mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  zweifelhaft ist. Weiter wurden erhalten: mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  Methyläthylneopentylcarbinol, mit  $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  Olefine u. Methyl- $n\text{-propylneopentylcarbinol}$ , mit  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$  Methyl- $n\text{-butylneopentylcarbinol}$  u. mit  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$  Methyl- $n\text{-amylneopentylcarbinol}$  u. eine Fraktion, die Dodecene enthielt. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2458—62. 8/10. 1938. Pennsylvania State College.) SCHICKE.

Frank C. Whitmore, A. H. Popkin, J. S. Whitaker, K. F. Mattil und J. D. Zech, Die Einwirkung primärer Grignardreagenzien auf tertiäres Butylacetylchlorid. I. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Umsetzung von tert.-Butylacetylchlorid mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$  u.  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$  konnte die Bldg. von Neopentylcarbinol nicht nachgewiesen werden. Im Hinblick auf die Ausbeuten an prim. Alkoholen, die bei der Red. von Säurechloriden mit Butylmagnesiumhalogeniden entstehen (vgl. vorst. Ref. u. früher), ist es möglich, daß der prim., sek. oder tert. Charakter der am  $\alpha\text{-C}$ -Atom des Säurechlorids stehenden Gruppen von stärkerem Einfl. auf das Maß der Red. ist, als eine Verzweigung der Kette. Bei der Rk. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  mit tert.-Butylacetylchlorid war kein Red.-Prod. isolierbar, doch entstanden mit  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$  u.  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$  die entsprechenden sek. Carbinole in 24,4, 20,5- bzw. 19,3%ig. Ausbeute. Hauptprodd. der Rk. waren die erwarteten tert. Alkohole, die bei der Fraktionierung im Vakuum teilweise dehydratisiert wurden. Zur Identifizierung der Red.-Prodd. wurde  $n\text{-Propyl}$ -,  $n\text{-Butyl}$ - u.  $n\text{-Amylneopentylcarbinol}$  aus  $n\text{-Propyl}$ -,  $n\text{-Butyl}$ - u.  $n\text{-Amylneopentylketon}$  dargestellt; die Ketone wurden aus den entsprechenden GRIGNARD-Verbb. mit tert.-Butylacetamid erhalten.

Versuche. Rk. von tert.-Butylacetylchlorid (I) mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ . Das Säurechlorid, Kp.<sub>150</sub> 79°, Kp.<sub>100</sub> 68°,  $n_D^{20} = 1,4240$ , wurde aus der Säure mit  $\text{SOCl}_2$  erhalten; Rk. u. Aufarbeitung wie in vorst. Ref. beschrieben. Isoliert wurden A. (3,5-Dinitrobenzoat, F. 91—92°) u. Diäthylneopentylcarbinol,  $d_4^{20} = 0,8352$ ,  $M_R = 49,8$  (ber. 50,0). — Rk. von I mit  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  lieferte  $n\text{-Propylalkohol}$  (3,5-Dinitrobenzoat, F. 74—74,5°),



*n*-Propylneopentylcarbinol (Phenylurethan, F. 82°), Dodecene u. *Di*-*n*-propylneopentylcarbinol, C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O, Kp.<sub>10</sub> 94—96°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4429, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8376. — *Rk.* von I mit *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr ergab *n*-Butylneopentylcarbinol ( $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 70—70,5°), *Di*-*n*-butylneopentylcarbinol, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8320, M R = 68,59 (ber. 68,5), Olefine (d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,7824) als dessen Dehydrationsprodd. u. *n*-Butylalkohol (Phenylurethan, F. 62,5—63°). — *Rk.* von I mit *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>MgBr lieferte *n*-Amylalkohol (Phenylurethan, F. 48°), *n*-Amylneopentylcarbinol (Phenylurethan, F. 60—61°) u. Olefine, entstanden durch Dehydratation von *Di*-*n*-amylneopentylcarbinol. — *n*-Propylneopentylcarbinol, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O, aus *n*-Propylneopentylketon (Kp.<sub>150</sub> 111—112°) mit Al-Isopropylat in Isopropylalkohol, Kp.<sub>29</sub> 85°; Phenylurethan, F. 82°. — *n*-Butylneopentylcarbinol, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O, wie voriges aus *n*-Butylneopentylketon (Kp.<sub>13</sub> 69°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4204, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8143; dargestellt aus *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr u. tert.-Butylacetamid), Kp.<sub>21</sub> 95°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4308, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8212;  $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 70—70,5°. — *n*-Amylneopentylcarbinol, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O, wie voriges aus *n*-Amylneopentylketon (Kp.<sub>13</sub> 86°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4247, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8184; dargestellt aus *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>MgBr u. tert.-Butylacetamid), Kp.<sub>13</sub> 96°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4338, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8225; Phenylurethan, F. 60,5 bis 61°;  $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 63—63,5°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2462—64. 8/10. 1938. Pennsylvania State College.)

SCHICKE.

Frank C. Whitmore, J. S. Whitaker, K. F. Mattil und A. H. Popkin, *Die Einwirkung primärer Grignardreagenzien auf tertiäres Butylacetylchlorid*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Während tert.-Butylacetylchlorid (I) mit überschüssiger GRIGNARD-Lsg. tert. Alkohole (bzw. die entsprechenden Olefine) u. sek. Carbinole lieferte (vgl. vorst. Ref.), ergab C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr u. C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>MgBr beim Zugeben zu überschüssigem I Ketone der allg. Formel (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>COR in 51-, 37-, 34- u. 29%ig. Ausbeute. Red. dieser Ketone mittels der GRIGNARD-Verbb. würde zu sek. Carbinolen, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CHOHR, führen, die als tert.-Butylacetate auftreten würden; letztere wurden in 7-, 20-, 23- u. 21%ig. Ausbeute aus den vier GRIGNARD-Lsgg. erhalten. Wie bei früheren Verss. konnte auch hier kein Neopentylcarbinol isoliert werden, im Gegensatz zu der Einw. von Trimethylacetylchlorid auf GRIGNARD-Verbb. (vgl. folgendes Ref. u. früher). Bei allen vier Rkk. entstand in geringer Menge tert.-Butyl-essigester, der wohl aus der Wechselwrkg. des Säurechlorids mit dem als Lösungsm. dienendem Ä. hervorging. Die Darst. von Neopentylcarbinyl-tert.-butylacetat u. tert.-Butyl-essigester wird beschrieben.

Versuche. tert.-Butylacetylchlorid (I), Kp.<sub>110</sub> 76—77°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4212, wurde aus der Säure mit SOCl<sub>2</sub> dargestellt; die GRIGNARD-Verbb. in üblicher Weise. — Addition von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr zu I ergab nach Fraktionierung: tert.-Butyl-essigester (identifiziert durch Verseifung zu A. [3,5-Dinitrobenzoat, F. 92°] u. tert.-Butyl-essigsäure [Anilid, F. 130 bis 131°]), Neopentyläthylcarbinyl-tert.-butylacetat, dessen Verseifung Neopentyläthylcarbinol, Kp.<sub>150</sub> 96°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4248 (3,5-Dinitrobenzoat, F. 81—82°) u. tert.-Butyl-essigsäure lieferte, Äthylneopentylketon (Dinitrophenylhydrazon, F. 135—136°) u. eine Fraktion, die vielleicht Diäthylneopentylcarbinol oder die entsprechenden Olefine enthält. — Addition von *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr zu I lieferte: tert.-Butyl-essigester, Neopentyl-*n*-propylketon (Semicarbazon, F. 93—94°), Dodecene (durch Dehydratation des tert.-Alkohols), tert.-Butyl-essigsäure u. Neopentyl-*n*-propylcarbinyl-tert.-butylacetat, dessen Verseifung das Carbinol, Kp.<sub>150</sub> 120—121°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4270 (Phenylurethan, F. 80—82°) u. die Säure ergab. — Addition von *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr zu I ergab: tert.-Butyl-essigester, ein Gemisch von Neopentyl-*n*-butylketon (Semicarbazon, F. 82—84°) u. tert.-Butyl-essigsäure, Tetradecene u. Neopentyl-*n*-butylcarbinyl-tert.-butylacetat; durch Verseifung des letzteren das Carbinol, Kp.<sub>100</sub> 92°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4295—1,4305 (Phenylurethan, F. 84—85°) u. die Säure. — Addition von *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>MgBr zu I lieferte: tert.-Butyl-essigester, tert.-Butyl-essigsäure, Neopentyl-*n*-amylketon (Semicarbazon, F. 99—102°), Hexadecene u. Neopentyl-*n*-amylcarbinyl-tert.-butylacetat, das zum Carbinol, Kp.<sub>100</sub> 132°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4340—1,4347 (Phenylurethan, F. 62—63°), verseift wurde. — Neopentylcarbinyl-tert.-butylacetat, aus Neopentylcarbinol (aus Neopentyl-MgCl mit CH<sub>2</sub>O) mit I, Kp.<sub>26</sub> 104°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4198 bis 1,4202; Verseifung ergab die Komponenten. — tert.-Butyl-essigester, aus der Säure mit absol. A. (+ konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Kp.<sub>740</sub> 102°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4032—1,4040. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2790—92. Nov. 1938. Pennsylvania State College.)

SCHICKE.

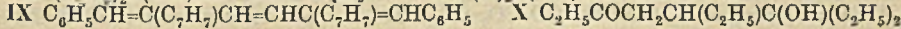
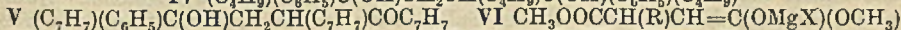
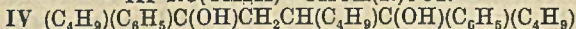
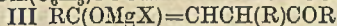
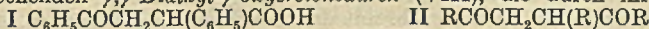
Frank C. Whitmore, R. E. Meyer, G. W. Pedlow jr. und A. H. Popkin, *Die reduzierende Wirkung primärer Grignardreagenzien auf Trimethylacetylchlorid*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Umsetzung von Trimethylacetylchlorid (I) mit überschüssigem C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr, iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr, iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr, *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>MgBr u. iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>MgBr entstand Neopentylalkohol in 0-, 20-, 23-, 28-, 61-, 20- bzw. 15%ig. Ausbeute, u. die sek. Carbinole, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CHOHR, in 69-, 76-, 53-, 71-, 26-, 75- bzw.



71%ig. Ausbeute; auch  $C_2H_5MgBr$  wirkt reduzierend, wie aus der Bldg. von Äthyl-tert.-butylcarbinol, das mit 68%ig. Ausbeute entstand, hervorgeht. Die Red. von I durch jede der GRIGNARD-Verbb. — mit Ausnahme von  $C_2H_5MgBr$  — zu Neopentylalkohol steht im Gegensatz zu der nicht erfolgenden Red. von tert.-Butylacetylchlorid zu Neopentylcarbinol auch durch eine tert.-GRIGNARD-Verb. (vgl. vorst. Reff.), u. die Erklärung, daß die Red. von der Ggw. einer tert. Gruppe direkt neben der  $COCl$ -Gruppe abhängt, ist nicht stichhaltig, da n- u. Isobutylchlorid durch tert.-Butyl-MgCl zu den prim. Alkoholen red. werden. Vorläufige Verss. ergaben, daß beim Zugeben von prim. GRIGNARD-Reagens zu überschüssigem I Carbinole in Form der entsprechenden Ester entstehen unter merklicher Verschiebung der Ausbeute an Red.-Produkten.

Versuche. Addition von I zu  $C_2H_5MgBr$  ergab Äthyl-tert.-butylcarbinol ( $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 109—110°), Diäthyl-tert.-butylcarbinol, Kp.<sub>150</sub> 114,5°,  $n_D^{20} = 1,4424$ ,  $d_4^{20} = 0,8524$ , u. eine Fraktion, die A. enthielt. — Addition von I zu n- $C_3H_7MgBr$  lieferte n-Propylalkohol (3,5-Dinitrobenzoat, F. 73—74°), Neopentylalkohol (Phenylurethan, F. 113—114°) u. n-Propyl-tert.-butylcarbinol (Phenylurethan, F. 70,5—71,5°). — Addition von I zu iso- $C_3H_7MgBr$  ergab Isopropylalkohol (Phenylurethan, F. 89—90°), Neopentylalkohol u. Isopropyl-tert.-butylcarbinol (Phenylurethan, F. 86—86,5°). — Addition von I zu iso- $C_4H_9MgBr$  lieferte Isobutylalkohol (Phenylurethan, F. 83—84°), Neopentylalkohol u. Isobutyl-tert.-butylcarbinol (Phenylurethan, F. 112—112,5°,  $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 103,5—104,5°). — Addition von I zu n- $C_5H_{11}MgBr$  führte zu Neopentylalkohol, n-Amylalkohol (?) u. n-Amyl-tert.-butylcarbinol, M R = 49,80 (ber. 49,92). — Addition von I zu iso- $C_5H_{11}MgBr$  lieferte Isoamylalkohol (Phenylurethan, F. 54°), Neopentylalkohol, Olefine, entstanden durch Dehydratation von Isoamyl-tert.-butylcarbinol,  $d_4^{20} = 0,7278$ , M R = 47,37 (ber. 47,43), Isoamyl-tert.-butylcarbinol,  $d_4^{20} = 0,8236$ , M R = 49,74 (ber. 49,92) u. durch Dehydratation von Diisoamyl-tert.-butylcarbinol entstandene Olefine,  $d_4^{20} = 0,7772$ , M R = 71,34 (ber. 71,03). (J. Amer. chem. Soc. 60. 2788—89. Nov. 1938. Pennsylvania State College.) SCHICKE.

Ch. Weizmann und F. Bergmann, Wechselwirkung zwischen Grignardverbindungen und Maleinsäurederivaten. Nach TARBELL (vgl. C. 1938. I. 2536) reagiert Maleinsäureanhydrid (u. Dimethylmaleinsäureanhydrid) mit 2 bzw. 3 Mol  $C_2H_5MgBr$  unter Bldg. von Phenylbenzoylpropionsäure (I) bzw. Desylacetophenon (II, R =  $C_6H_5$ ). In Fortsetzung früherer Unterss. über andere Dicarbonsäureanhydride berichten Vff. über die Umsetzung von GRIGNARD-Verbb. mit Maleinsäureanhydrid u. Maleinsäuredimethylester. Letzterer reagiert mit überschüssigem  $C_2H_5MgBr$ ,  $C_2H_5MgBr$  u.  $C_6H_5CH_2MgBr$  unter Bldg. von 1,4-Diketonen der allg. Formel II, wobei 3 Mol jeder GRIGNARD-Verb. in Rk. treten. Obgleich die CO-Gruppen gegen Semicarbazid in verd. A. resistent sind, reagieren sie mit  $C_6H_5MgBr$ ; 6-Butyl-5,8-diketododecan (II, R =  $C_4H_9$ ) lieferte das Diol IV, während 3-Benzyl-1,6-diphenyl-2,5-diketohehexan (II, R =  $CH_2C_6H_5$ ) nur 1 Mol der GRIGNARD-Verb. aufnahm unter Bldg. von V, offenbar ist die 2. CO-Gruppe ster. behindert. Die Bldg. der Verbb. II ist also der von TARBELL beschriebenen Bldg. von Desylacetophenon völlig analog. Der Mechanismus der Rk. ist folgender: Die Methoxygruppen werden durch die entsprechenden Alkylradikale ersetzt, worauf 1 Mol der GRIGNARD-Verb. an das konjugierte Syst. addiert wird unter Bldg. des Enolats III von II; in umgekehrter Reihenfolge kann die Bldg. eines Diketons nicht erklärt werden, da prim. Addition an das konjugierte Syst. im Maleinsäuredimethylester zu dem Enolat VI führen würde, das nur auf einer Seite des Esters weiter alkylierbar wäre. Theoret. könnte III einseitig mit überschüssiger GRIGNARD-Verb. reagieren, doch ist diese Rk. wohl aus ster. Gründen behindert. In einem Falle reagierte das nach obigem Mechanismus prim. gebildete ungesätt. Keton mit mehr GRIGNARD-Verb. in 1,2- u. nicht in 1,4-Stellung; aus Maleinsäuredimethylester u.  $C_2H_5MgBr$  wurde in geringer Menge eine isomere Tributylverb. erhalten, die als VII formuliert wird; sie wurde ebenfalls aus der analogen Rk. mit Maleinsäureanhydrid erhalten. Die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit obigen GRIGNARD-Verbb. lieferte in allen Fällen ein Gemisch saurer u. neutraler Produkte. Der saure Anteil war homogen u. bestand aus den entsprechenden  $\gamma,\gamma$ -Dialkyl- $\gamma$ -oxycrotonensäuren (VIII), die durch ihre p-Phenyl-





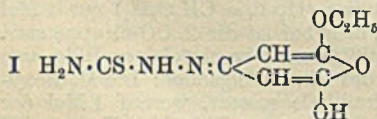
phenacylderivv. charakterisiert wurden. Die neutralen Fraktionen waren komplizierte Gemische, aus denen nur folgende Individuen abgetrennt wurden: im Falle des  $C_6H_5CH_2MgCl$  wahrscheinlich IX, im Falle des  $C_4H_9MgBr$  VII u. beim  $C_6H_5MgBr$  X. Butyrolacton reagiert mit 2 Mol  $C_6H_5MgBr$  unter Bldg. von *1,1-Diphenylbutan-1,4-diol*.

Versuche. *3-Benzyl-1,6-diphenyl-2,5-diketohexan* (II,  $R = CH_2C_6H_5$ ),  $C_{25}H_{24}O_2$ , aus Maleinsäuredimethylester mit  $C_6H_5CH_2MgCl$ ,  $Kp_{0,05} 205-210^\circ$ , Blätchen aus A., dann Lg., F.  $136^\circ$ ; lieferte mit  $C_6H_5MgBr$  in sd. Bzl. *2-Oxy-5-keto-1,2,6-triphenyl-4-benzylhexan* (V),  $C_{31}H_{30}O_2$ , Platten aus Lg., F.  $202^\circ$ . — *5-Äthyl-3,6-diketooctan* (II,  $R = C_2H_5$ ),  $C_{10}H_{18}O_2$ , aus dem Dimethylester mit  $C_2H_5MgBr$ ,  $Kp_{,25} 143^\circ$ ,  $Kp_{,1} 110^\circ$ ,  $n_D^{21} = 1,4538$ ,  $d^{21} = 0,9661$ ,  $M R = 47,63$  (ber. 47,27). — Aus Maleinsäuredimethylester u.  $C_4H_9MgBr$  wurden durch Fraktionierung 2 Prodd. erhalten: in geringer Menge *5-Butyl-5-oxy-8-ketododecan*-(6) (VII), als Hauptprod. *6-Butyl-5,8-diketododecan* (II,  $R = C_4H_9$ ),  $C_{16}H_{30}O_2$ ,  $Kp_{0,05} 136^\circ$ ,  $n_D^{21} = 1,4643$ ,  $d^{20} = 0,9267$ ,  $M R = 75,60$  (ber. 76,11). Letzteres lieferte mit  $C_6H_5MgBr$  IV,  $C_{28}H_{42}O_2$ , Blätchen aus Propylalkohol, Nadeln aus PAc., F.  $122-123^\circ$ ; daneben entstand ein öliges Prod., wahrscheinlich ein Dehydrationsprod. von IV. — Maleinsäureanhydrid lieferte mit  $C_6H_5CH_2MgCl$   $\gamma,\gamma$ -Dibenzyl- $\gamma$ -oxycrotonsäure (VIII,  $R = C_6H_5$ ), die als *p-Phenylphenacyl*ester,  $C_{22}H_{20}O_4$ , Nadeln aus Propanol, F.  $142-143^\circ$ , isoliert wurde, u. *1,6-Diphenyl-2,5-dibenzylhexatrien*-(1,3,5) (IX),  $C_{32}H_{28}$ , Prismen aus Lg., F.  $184^\circ$ . — Aus Maleinsäureanhydrid entstand mit  $C_4H_9MgBr$   $\gamma,\gamma$ -Dibutyl- $\gamma$ -oxycrotonsäure (VIII,  $R = C_4H_9$ ),  $C_{12}H_{22}O_3$ ,  $Kp_{0,05} 114^\circ$ , *p-Phenylphenacyl*ester,  $C_{26}H_{32}O_4$ , aus PAc., F.  $79^\circ$ , u. VII,  $C_{17}H_{30}O_2$ ,  $Kp_{0,1} 114^\circ$ ,  $n_D^{22,5} = 1,4568$ ,  $d^{21} = 0,9069$ . —  $\gamma,\gamma$ -Diäthyl- $\gamma$ -oxycrotonsäure (VIII,  $R = C_2H_5$ ),  $C_8H_{14}O_3$ , konnte aus Maleinsäureanhydrid u.  $C_2H_5MgBr$  infolge spontaner Dehydratation nicht rein erhalten werden; der Hauptteil des Prod. zeigte  $Kp_{0,6} 115^\circ$ ,  $n_D^{21} = 1,4510$ ,  $d^{21} = 1,0170$  u. lieferte einen *p-Phenylphenacyl*ester,  $C_{22}H_{24}O_4$ , seidige Nadeln aus A., F.  $77-78^\circ$ . Aus dem Filtrat des Esters wurde eine 2. Substanz, Platten aus PAc., F.  $138^\circ$ , in geringer Menge isoliert; wahrscheinlich liegt der *p-Phenylphenacyl*ester der entsprechenden ungesätt.  $\gamma$ -Äthylsorbinsäure vor. Aus der neutralen Fraktion obiger Rk. wurde *3-Keto-6-oxy-5,6-diäthyl*octan (X),  $C_{12}H_{21}O_2$ ,  $Kp_{1,5} 75^\circ$ ,  $Kp_{,37} 112^\circ$ ,  $n_D^{21} = 1,4574$ ,  $d^{21} = 0,9269$ ,  $M R = 58,82$  (ber. 59,15), isoliert; die Verb. war nicht absol. frei von einer Verunreinigung von diketon. Charakter. — *1,1-Diphenylbutan-1,4-diol*,  $C_{16}H_{18}O_2$ , aus  $\gamma$ -Butyrolacton mit  $C_6H_5MgBr$ , Nadeln aus Bzl., F.  $108^\circ$ . (J. Amer. chem. Soc. 60. 2647—50. Nov. 1938. Rehovoth, Palästina, Daniel Sieff Research Inst.) SCHICKE.

Giovanni Jacini, *Untersuchungen über den Acetondicarbon säurediäthylester*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1938. I. 3462.) Das *Semioxamazon* des *Acetondicarbon säurediäthylesters*,  $C_{11}H_{17}O_6N_3$ , F.  $116^\circ$ , wird in der Kälte in 20%ig. Ammoniak gelöst u. 12 Stdn. sich selbst überlassen, wobei sich die Lsg. dunkelrot färbt. Auf dem W.-Bad wird zur Trockne gedampft u. mit verd. Essigsäure angesäuert. Das entstandene  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -äthoxy- $\gamma$ -pyridonsemioxamazon,  $C_9H_{12}O_4N_4$ , schm. bei  $274^\circ$ . — Das *Thiosemicarbazon* des *Acetondicarbon säurediäthylesters*,  $C_{10}H_{17}O_4N_3S$ , F.  $118^\circ$ , wird in konz.  $H_2SO_4$  verrieben, wobei sich das Gemisch erwärmt. Es wird auf Eis gegossen u. das ausgefallene Prod. aus W. umgelöst. F.  $133^\circ$ .

Die Verb.  $C_8H_{11}O_3N_3S$  (sehr wahrscheinlich I) kann nicht durch direktes Schmelzen des *Thiosemicarbazon*s erhalten werden. Aus dem *Semicarbazon* des *Acetondicarbon säurediäthylesters* entsteht analog mit konz.  $H_2SO_4$  die Verb.  $C_8H_{11}O_4N_3$ . F.  $128^\circ$  (vgl. C. 1938. I. 3462), die auch durch direktes Schmelzen des *Semicarbazon*s erhalten werden kann. (Gazz. chim. ital. 68. 592—95. Sept. 1938. Mailand, Univ.) FIEDLER.

Maria Freri, *Abweichungen bei der Claisenschen Kondensation*. Anlässlich der Darst. des *Acetoxalsäureesters* durch Kondensation von *Oxalsäurediäthylester* mit *Aceton* mittels Na-Äthylats nach CLAISEN findet Vf., daß die Kondensation glatter u. mit besserer Ausbeute verläuft, wenn statt Na-Äthylat Na-Methylat angewandt wird. Allerdings entsteht dabei nicht der *Äthylester* der Säure, sondern der *Methylester*, so daß die Rk. also nicht eine einfache Kondensationsrk. ist, sondern daß zugleich eine Substitution des Alkyls stattfindet. Vf. erklärt die Rk. so, daß beide Carbonsyle des Oxalsäureesters Additionsverb. mit dem Alkoholat bilden können, die sehr labil sind u. sich sofort zersetzen. Die eine Carboxylgruppe kondensiert sich mit dem Keton, die andere ergibt den Ester mit dem im Überschuß vorhandenen Alkohol. Wahrscheinlich geht die Kondensation der Substitution voraus. Vf. erhält folgende Verbindungen: Aus *Aceton* u. *Oxalsäurediäthylester* mit Na-Methylat den *Methylester* der *Acetoxalsäure*,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ , F.  $63^\circ$ . Aus *Acetophenon* u. *Oxalsäure*





äthylester mit *Na-Methylat* den Methyl ester der Benzoylbrenztraubensäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ , F. 60°. Aus Acetophenon u. Oxalsäureäthylester mittels *Na-Äthylats* den Äthylester der Benzoylbrenztraubensäure, F. 35°. Aus Acetophenon u. Oxalsäurepropylester mit *Na-Propylat* den Propylester der Benzoylbrenztraubensäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , F. 68°. Derselbe Ester entsteht aus Acetophenon u. Oxalsäureäthylester mit *Na-Propylat*, F. 68°. Aus Acetophenon u. Oxalsäurepropylester entsteht mit *Na-Äthylat* der Äthylester der Benzoylbrenztraubensäure. Aus Acetophenon u. Oxalsäurepropylester entsteht mit *Na-Methylat* der Methyl ester der Benzoylbrenztraubensäure. (Gazz. chim. ital. 68. 612—18. Sept. 1938. Mailand, Polytechnikum.) FIEDLER.

**J. Krustinsons**, Über das Verhalten des Harnstoffs beim Erhitzen. Beim Erhitzen von Harnstoff in  $NH_3$ -Atmosphäre tritt von 104 bis 132° (F. von Harnstoff) eine starke  $NH_3$ -Adsorption auf. In geschmolzenem Zustand findet keine weitere Adsorption statt, über 140° beginnt eine  $NH_3$ -Abspaltung. Läßt man die auf 140° erhitze Schmelze langsam abkühlen, so tritt unter langsamer  $NH_3$ -Abgabe eine Unterkühlung bis auf 109° ein, der beim ersten Auftreten von Krystallen eine raschere  $NH_3$ -Abgabe folgt. Die bis 140° aufgenommenen u. beim Abkühlen wieder abgegebenen Gasemengen sind gleich. Die Adsorptionstemp. ist druckunabhängig. Analoge Verss. in Luft zeigen nur den n. Schmelzpunkt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44. 790—91. Nov. 1938. Riga, Lettland, Univ., Analyt. Labor.) ERDMANN.

**A. Mangini und M. Colonna**, Untersuchungen über aromatische Nitroderivate. XV. Mitt. 3,4-Dinitrotoluol: Reaktionsfähigkeit und nucleare Konfiguration. (XIV. vgl. C. 1938. I. 2181; vgl. auch C. 1936. II. 3071.) Vff. lassen auf 3,4-Dinitrotoluol *Na-Methylat*, *Methylamin*, *Dimethylamin* u. *Äthylamin* einwirken. Bei der Einw. von *Na-Methylat* auf eine warme Lsg. von 3,4-Dinitrotoluol in Methanol entsteht beim Kochen unter Rückfluß neben geringen Mengen eines Stillbenderiv. 2-Nitro-5-methyl-anisol,  $C_8H_9O_2N$ , F. 60—61°, während das isomere 2-Nitro-4-methylanisol bei 8,5° schmilzt. Um festzustellen, ob dieses Isomere nicht entstanden ist, wurde das Rohprod. der Rk. untersucht. Das Rohprod. wurde durch Red. mit Zn + HCl in A. in das Amin übergeführt. Durch Kochen mit Acetanhydrid entstand daraus 4-Methyl-2-methoxy-N-acetylanilin,  $C_{10}H_{13}O_2N$ , farblose Nadeln, F. 130—131°. Das Isomere (3-Methyl-6-methoxy-N-acetylanilin) schm. bei 111°. Somit erfolgt die Substitution der Nitrogruppe durch die  $\cdot OCH_3$ -Gruppe in 3-Stellung. Bei 5-tägiger Einw. von *Methylamin* auf in A. suspendiertes 3,4-Dinitrotoluol in einer Kältemischung unter zeitweiligem Rühren entsteht ein Gemisch zweier Isomere, u. zwar als Hauptprod. 85% 2-Nitro-5-methyl-N-methylanilin,  $C_8H_{10}O_2N_2$ , orangerot, F. 83°, neben 15% 2-Nitro-4-methyl-N-methylanilin, rubinrote nadelförmige Krystalle, F. 85—86°. — Wenn *Dimethylamin* auf 3,4-Dinitrotoluol in A. unter Kühlung einwirkt, entsteht nur ein Prod., nämlich 2-Nitro-5-methyl-N,N-dimethylanilin. Das Pikrat,  $C_9H_{12}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_2N_3$ , bildet gelbe Nadeln u. schm. bei 125—126,5° nach vorheriger leichter Bräunung bei 118—120°. — 2-Nitro-5-methyl-N,N-dimethylanilin liefert bei der Red. mit Zinn + HCl 4-Methyl-2-dimethylaminoanilin, ölig. Liefert ein krystallines Hydrochlorid, läßt sich glatt diazotieren u. kuppeln. Mit  $\gamma$ -Säure entsteht ein granatrotes Azoprodukt. Pikrat,  $C_9H_{11}N_2 \cdot C_6H_3O_2N_3$ , gelbe Tafeln, F. 136—137°. Die ölige Base liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 4-Methyl-2-dimethylamino-N-acetylanilin,  $C_{11}H_{16}ON_2$ , farblos, F. 105 bis 106°; wird am Licht schwach violett. — Bei 5-tägiger Einw. von *Äthylamin* auf 3,4-Dinitrotoluol in A. in einer Kältemischung bildet sich 2-Nitro-5-methyl-N-äthylanilin, F. 60°. Durch Red. mit Sn + HCl entsteht 4-Methyl-2-äthylaminoanilin, F. 59°. Die reaktionsfähige Gruppe im 3,4-Dinitrotoluol ist demnach die Nitrogruppe in 3-Stellung. (Gazz. chim. ital. 68. 543—54. Sept. 1938. Perugia u. Bologna, Univ.) FIEDLER.

**P. P. Schorygin und A. W. Toptschijew**, Nitrierung mit Stickstoffdioxyd. III. (II. vgl. C. 1937. II. 4039.) Die Nitrierung von Naphthalin mit fl.  $N_2O_4$  lieferte bei 18—20° ausschließlich  $\alpha$ -Mononitronaphthalin, auch bei Überschuß an  $N_2O_4$ . Bei 60° bildete sich mit überschüssigem  $N_2O_4$  außerdem noch 1,5-Dinitronaphthalin, u. bei 150° entstanden außer den beiden erstgenannten noch 1,8-Dinitronaphthalin u. 1,3,8-Trinitronaphthalin. Bei Anwendung berechneter Mengen  $N_2O_4$  wurde auch bei erhöhten Temp. nur  $\alpha$ -Nitronaphthalin erhalten. — Nitrierung von Anthracen, Diphenyl u. Phenanthren s. Versuche. — Verss. an Bzl.-Dampf u. festem Naphthalin zeigten, daß sich arom. KW-stoffe auch mit nitrosen Gasen bei Abwesenheit von  $H_2SO_4$  nitrieren lassen.

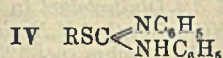
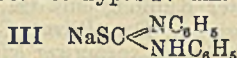
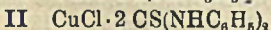
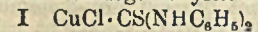
Versuche. Bei Behandlung der durch Nitrierung des Naphthalins erhaltenen Prodd. mit Bzl. löste sich nur  $\alpha$ -Nitronaphthalin. Aus A. gelbe Nadeln, F. 57—58,5°.



— *1,8-Dinitro-* u. *1,3,8-Trinitronaphthalin* wurden mittels Aceton von der darin unlösl. *1,5-Dinitroverb.* getrennt. Aus dem Acetonrückstand wurde die *1,8-Verb.* mit A. herausgelöst. F. 172°. Die *Trinitroverb.* kryst. aus Chlf. in hellgelben rhomb. Tafelchen, F. 218°. *1,5-Dinitroverb.* aus Bzl. in hellgelben Nadeln, F. 215°. Die *1,5-* u. *1,8-Dinitroverb.* lassen sich durch Abkühlen ihrer Lsg. in warmer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trennen. Das *1,5-* kryst. vor dem *1,8-Isomeren* schon bei 20° aus. — Nitrieren von *Diphenyl* durch Auflösen in überschüssigem N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. 1–2 std. Einwirkenlassen bei Zimmertemp., Behandeln des Rk.-Prod. mit W.-Dampf u. Auflösen in warmem Eissig. Bei Erkalten kryst. *p-Nitrodiphenyl*, F. 113–114°. Aus der Mutterlauge durch Eindampfen die *o-Nitroverb.*, F. 37°. *p-* u. *o-Isomeres* entstanden etwa im Verhältnis 2:1. — *Anthracen* wurde zur Verhinderung von Verharzung in Chlf. bei 0° nitriert. Man erhielt die *9,10-Dinitroverb.*, F. 294°, mit weniger N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auch *9-Nitroanthracen*. — Aus *Phenanthren* in Chlf. bei 0°: *2-Nitrophenanthren*, hellgelbe Rosetten, F. 99°. — *9-Nitroverb.*, orangegelbe Krystalle, F. 116–117°. — *4-Nitroverb.*, gelbe Nadeln, F. 80 bis 82°. *3-Nitroverb.*, F. 170–171°. Die Trennung erfolgte nach SCHMIDT u. HEINLE, Ber. dtsh. chem. Ges. 44 [1911], 1488. — Bei Zusammenleiten von nitrosen Gasen mit etwa 10% N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit Bzl.-Dampf bei Temp. von 15–100° wurden 12–13% des angewandten Bzl. nitriert. Naphthalin lieferte bei 18–20°, sowie bei 60° 95% *α-Nitronaphthalin*. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A., Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 981–85. Juni 1938. Moskau, Organ.-chem. Labor. MENDELEJEV-Inst.) SCHMEISS.

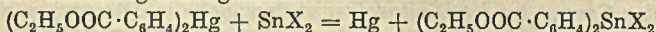
**P. P. Schorygin** und **A. W. Toptschijew**, Nitrierung mit Stickstoffdioxid. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Erwartungsgemäß führte die Einw. von fl. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf *Phenol* (am besten bei 0°) zu einem höher nitrierten Prod. als bei Bzl., nämlich zu *2,4-Dinitrophenol*. *m-Kresol* lieferte *4,6-Dinitro-m-kresol* u. *2,4,6-Trinitro-m-kresol*, *β-Naphthol* in Chlf. *1,6-Dinitro-β-naphthol*. Mit Anilin trat in Chlf. sowohl Diazotierung wie Nitrierung ein. Hauptprod. war *2,4-Dinitrophenol*, daneben entstand *p-Nitranilin*, während *p-Dimethylanilin* in *p-Nitrodimethylanilin* übergeführt wurde. *Acetanilid* ergab in Chlf. die entsprechenden *p-* u. *o-Nitroderivate*. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 986–90. Juni 1938. Moskau, Organ.-chem. Labor., MENDELEJEV-Inst.) SCHMEISS.

**N. W. Koschkin**, Einwirkung von Kupferchlorür, Kupferchlorid und metallischem Natrium auf Thiocarbanilid. Die Umsetzung von Thiocarbanilid (A) mit CuCl oder CuCl<sub>2</sub> führte bei mol. Verhältnis oder bei Überschub an Salz zu I, mit überschüssigem A jedoch zu II. Einw. von Na auf die benzol. Lsg. von A lieferte III u. H<sub>2</sub>. III setzte sich mit Halogenalkylen zu Verb. des Typus IV um.



Versuche. I durch portionsweises Zugeben von CuCl in konz. HCl + A. oder CuCl<sub>2</sub> in A. zur sd. alkoh. Lsg. von Äthylalkohol. Hellgelbe Nadelchen. II aus Bzl. nadelförmige Krystalle. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 1083–90. Juni 1938.) SCHMEISS.

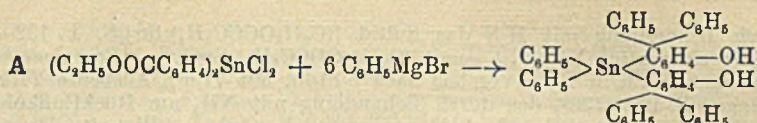
**J. T. Eskin**, **A. N. Nessmejanow** und **K. A. Kotscheschkow**, Organozinnverbindungen des Typus Ar<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> mit Carbothoxygruppe im Benzolkern. Zur Herst. von Organozinnverb. mit Carbothoxygruppen im Bzl.-Kern wird die Umsetzung nach folgender Gleichung durchgeführt:



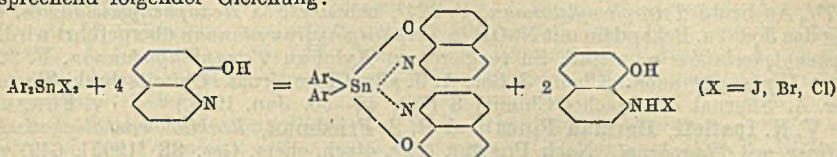
wo SnX<sub>2</sub> SnCl<sub>2</sub> oder SnBr<sub>2</sub> bedeutet. Die ohne Lösungsm. für beide Halogenide glatt verlaufende Rk. führt beim SnBr<sub>2</sub> im trockenen Aceton nicht zum Ziel, obwohl sie beim SnCl<sub>2</sub> im Aceton zu gleichen Prodd. führt.

Versuche. *Diphenyldichlorstannan* (I), F. 42°, aus SnCl<sub>2</sub> u. *Diphenylquecksilber* bei 250–260°. *Diphenylstannisulfid*, F. 183–184°, durch Fällung einer alkoh. Lsg. von I mit mit H<sub>2</sub>S gesätt. 5%ig. alkoh. KOH-Lösung. — *Di-p-carbothoxyphenyldichlorstannan*, F. 83–84° (II) aus Di-p-carbothoxyquecksilber u. SnCl<sub>2</sub> entweder in A. oder Aceton durch Erhitzen bis zum Kp. (40–50 Min.) oder durch Erhitzen des geschmolzenen Gemisches während 5 Min.; durch Erhitzen von II mit Sublimat in A. entsteht quantitativ *p-Carbothoxyphenylquecksilberchlorid*, F. 222–224°; durch Zugabe von II zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ä., nachträgliches Erhitzen u. Zers. mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. entsteht mit 72% Ausbeute das entsprechende *Triphenylcarbinol* (Gleichung A), F. 265–266°.





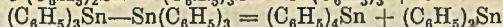
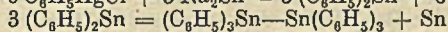
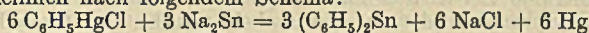
*Di-p-carbäthoxyphenylstannisulfid*, F. 141,5—142,5°, mit 87% Ausbeute aus II durch Umsetzen mit 5%ig. alkoh. KOH-Lsg., die mit H<sub>2</sub>S gesätt. ist. — *Di-p-carbäthoxyphenyldibromstannan* (III), F. 69—69,5°, durch Vermischen von für sich geschmolzenem SnBr<sub>2</sub> u. Di-p-carbäthoxyphenylquecksilber bei 225—235° während 5 Min. mit 57% Ausbeute. — *Di-p-carbäthoxyphenylstannan*, amorphes, weißes Pulver bis 300°, kein F., aus vorst. Bromstannan (III) in Aceton mit wss. NH<sub>3</sub>. — *Di-p-carbäthoxyphenyldijodstannan*, hellgelbes Öl, aus II mit NaJ in Aceton; identifiziert als 8-Oxychinolinverb. entsprechend folgender Gleichung:



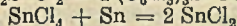
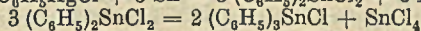
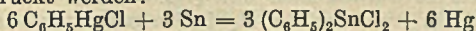
Die Oxychinolinverb., F. 216—217°, wird durch Erhitzen des Öles mit 8-Oxychinolin in A. erhalten. Dieselbe 8-Oxychinolinverb. entsteht aus II, oder aus III durch Erhitzen mit 8-Oxychinolin in Äthylalkohol. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 35—41. Jan. 1938.)

v. FÜNER.

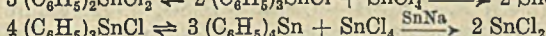
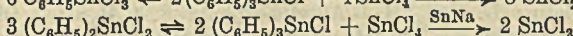
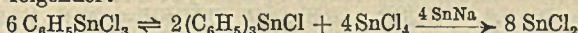
M. M. Nad und K. A. Kotscheschkow, *Die Reaktion zwischen Zinn-Natriumlegierung und metallischem Zinn mit Organoquecksilber- und Organozinnverbindungen zum Zwecke der Synthese von aromatischen Organozinnverbindungen hohen Arylierungsgrades*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Herst. von Organozinnverb. der allg. Formen Ar<sub>2</sub>Sn u. Ar<sub>3</sub>SnX (Ar = Aryl) wird im ersten Fall die Rk. von Na-Sn-Legierung mit Organoquecksilberverb., im zweiten Fall von metall. Sn mit Organoquecksilberverb. benutzt. Die Rk. kann sowohl mit arom., fettaromat. wie wahrscheinlich auch mit Verb. der Fettreihe durchgeführt werden; die mit Na-Sn-Legierung ausgeführten Rkk. verlaufen wahrscheinlich nach folgendem Schema:



(Na<sub>2</sub>Sn entspricht dabei nicht einer bestimmten Verb. mit stöchiometr. Verhältnis.) Die mit metall. Sn durchgeführte Rk. verläuft ganz anders u. kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Weiterhin wurde eine Reihe von Rkk. durchgeführt, die auf der Disproportionierung beruhen u. von gleichzeitiger Red. des gebildeten SnCl<sub>4</sub> zu SnCl<sub>2</sub> begleitet sind; der Rk.-Verlauf ist folgender:



Versuche. *Phenylquecksilberchlorid* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HgCl) (I) u. Na-Sn-Legierung ergaben in Xylol beim Kp. des Xylols nach 18 Stdn. 50% der Theorie an *Tetraphenylstannan*, F. 224—225° neben *Hexaphenyldistannan*, F. 231—232°. — Die Rk. von *p-Chlorphenylquecksilberchlorid* mit Na-Sn führt ebenfalls zu *Hexa-p-chlorphenyldistannan* u. *Tetra-p-chlorphenylstannan*, F. 197—198°. — *p-Tolyquecksilberchlorid* ergibt mit Na-Sn *Tetra-p-tolyldistannan*, F. 236—237°; *Hexa-p-tolyldistannan* tritt nur in geringer Menge als Verunreinigung auf. — I + metall. Sn in Xylol beim Kp. des Xylols ergab mit 47% Ausbeute nach 18 Stdn. *Triphenylchlorstannan*, F. 104—106°. Behandlung mit Ätzalkali führt zu *Triphenylhydroxystannan*, F. 118°. — *p-Tolyquecksilberchlorid* + metall. Sn in Xylol ergab mit 44% Ausbeute *Tri-p-tolyldistannan*, F. 97—98°. Behandlung mit Ätzalkali führt zu *Tri-p-tolyldistannan*, F. 108°. — *p-Carbäthoxyphenylquecksilberchlorid* u. metall. Sn in Xylol führt zu einer sirupartigen Verb.,



die durch Behandlung mit H<sub>2</sub>S das Sulfid [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>S, F. 132—133°, ergab. Die sirupartige Verb. ist somit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnCl. — *Benzylquecksilberchlorid* u. metall. Sn in Xylol ergaben nach 5 Stdn. mit 71,6% Ausbeute *Tribenzylchlorstannan*, F. 127—130°, das durch Behandlung mit NH<sub>3</sub> am Rückflußkühler in *Tribenzylhydroxystannan*, F. 122—124°, umgewandelt wird. — *Phenyltrichlorstannan* u. Sn-Na-Legierung in Xylol ergaben nach 18 Stdn. Erhitzen bei Kp. des Xylols mit ca. 75% Ausbeute *Triphenylhydroxystannan*, F. 117—118°. — *Diphenyldichlorstannan* ergab mit metall. Sn unter gleichen Bedingungen mit 76% Ausbeute *Triphenylchlorstannan*, F. 103—104°, das mit Alkali quantitativ in *Triphenylhydroxystannan*, F. 118°, übergeführt wird. — *Diphenyldichlorstannan* ergab mit Na-Sn-Legierung unter gleichen Bedingungen mit 83,3% Ausbeute *Triphenylchlorstannan* neben wenig *Hexaphenyldistannan*. — *Triphenylchlorstannan* ergab mit der Na-Sn-Legierung in Xylol mit 37,7% Ausbeute *Tetraphenylstannan*, F. 224°, neben etwas *Hexaphenyldistannan*, das über das Jodid u. Behandeln mit NaOH in *Triphenylhydroxystannan* übergeführt wird. — *Diphenylquecksilber* u. metall. Sn reagieren in Xylol zu *Tetraphenylstannan*, F. 226°, neben *Diphenylstannan*. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shturnal. Sser. A. Shturnal obschtschei Chimii] 8 (70). 42—50. Jan. 1938.) v. FÜNER.

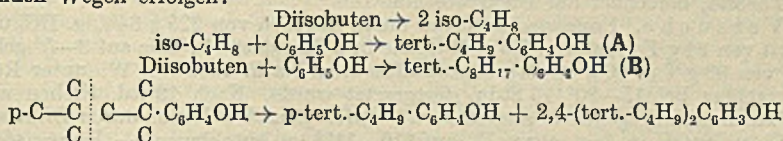
V. N. Ipatieff, Herman Pines und B. S. Friedman, *Reaktion von aliphatischen Olefinen mit Thiophenol*. Nach POSNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 38 [1905]. 649) verläuft die Rk. von Thiophenol mit Olefinen in Ggw. eines Gemisches von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Essigsäure im Gegensatz zur Regel von MARKOWNIKOFF, doch ergab die Wiederholung einiger seiner Verss., daß verschied. Irrtümer vorlagen. Die Rk. von Thiophenol mit Trimethyläthylen in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert tert.-Amyl- u. nicht, wie von ihm angegeben, sek.-Isoamylphenylsulfid. Die von POSNER als tert.-Amylphenylsulfon angesprochene Verb., die aus Benzolsulfinsäurem Na u. tert.-Amylbromid erhalten wurde, war wahrscheinlich Benzolsulfinsäure, u. alle Verss. zur Darst. von tert.-Alkylphenylsulfonen auf diesem Wege führten lediglich zur Isolierung von Benzolsulfinsäure u. Diphenylsulfid. Eine nähere Unters. der Rk. von Thiophenol mit aliphat. Olefinen ergab, daß sich in Abwesenheit von Katalysatoren Thiophenol an Olefine im Gegensatz zur Regel von MARKOWNIKOFF addiert, u. daß H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (verd. mit W. oder Essigsäure) die Rk. zur Bldg. der n. Alkylierungsprodd. katalysiert; es entstehen in letzterem Falle nicht die anormalen Prodd., wie POSNER berichtete. Ggw. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> beeinflusst den Verlauf kaum, da die Olefine viel leichter mit Thiophenol als mit der Säure reagieren. Die Ausbeute an Alkylphenylsulfiden in Abwesenheit von Katalysatoren hängt von der Temp., der Kontaktzeit u. der Reaktivität des angewandten Olefins ab. Die nach diesen Rkk. erhaltenen Alkylphenylsulfide wurden durch Vgl. ihrer physikal. Eigg. mit nach der Rk. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SNa + RBr → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SR + NaBr (A) dargestellten, u. durch Darst. fester Derivv. identifiziert. Tert.-Butyl- u. tert.-Amylphenylsulfid konnten nach A nicht erhalten werden; sie wurden nach LEE (vgl. C. 1936. II. 3946) dargestellt. In Ggw. von 75%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wie auch des H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Essigsäuregemisches wird Isopropyläthylen bei der Alkylierung der Thiolgruppe bei 0—20° isomerisiert — wie es auch bei der Alkylierung von Bzl. in Ggw. von 96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0° (vgl. C. 1938. II. 3915) der Fall ist —, wobei in guter Ausbeute ein Prod. entsteht, das nur die tert.-Amylgruppe enthält.

Versuche. Darst. der Alkylphenylsulfide. Nachst. Methoden wurden angewandt: A. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SR + RBr; B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH + Olefin + 90%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; C. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH + Olefin; D. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH + Alkylphosphat; E. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH + Olefin + 75%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach LEE (l. c.); F. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH + Olefin + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Essigsäure nach POSNER (l. c.). Folgende *Alkylphenylsulfide* (angegeben Alkyl) wurden erhalten: *n-Propyl*, nach A., B. u. C. (Ausbeuten s. Original), Kp.<sub>750</sub> 218,5—219,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5571, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9995; *Isopropyl*, nach A. u. D., Kp.<sub>750</sub> 206,5—207,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5468, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9855; *n-Butyl*, nach A. u. C., Kp.<sub>4</sub> 94,5—97°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5463, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9852; *sek.-Butyl*, nach A., Kp.<sub>4</sub> 90—91°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5425, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9789; *Isobutyl*, nach A., B., C., Kp.<sub>13</sub> 107—108°, Kp.<sub>4</sub> 85—87°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5430, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9803; *tert.-Butyl*, nach E., Kp.<sub>5</sub> 73°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5335, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9895; *n-Amyl*, nach A. u. C., Kp.<sub>8</sub> 117—118°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5396, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9714; *Isoamyl*, nach A. u. C., Kp.<sub>6</sub> 100—100,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5380, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9681; *2-sek.-Amyl*, nach A., Kp.<sub>135</sub> 91—92,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5357, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9642; *3-sek.-Amyl*, nach A., Kp.<sub>9</sub> 107—107,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5385, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9738; *akt. Amyl*, nach A., Kp.<sub>45</sub> 99—101°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4508, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9783; *sek. Isoamyl*, nach A. u. C. (mit Trimethyläthylen), Kp.<sub>5</sub> 99—100°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5395, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9794; *tert.-Amyl*, nach E. (mit Trimethyläthylen oder tert.-Amylalkohol) u. F. (mit Trimethyläthylen oder Isopropyläthylen),



Kp.<sub>g</sub> 91—91,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5351, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9697. — Darst. der Derivate. Durch Schütteln einer wss. PdCl<sub>2</sub>-Lsg. mit Alkylphenylsulfid wurden PdCl<sub>2</sub>-Komplexverb. der Alkylphenylsulfide erhalten, die aus Aceton durch Verdünnen mit W., Heptan oder Lg. umkryst. wurden. Folgende Verb. wurden dargestellt (angegeben Alkyl): *n*-Butyl, C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>, orange Nadeln, F. 106—106,5°; *Isobutyl*, orange Prismen, F. 92,5 bis 93,5°; *tert*.-Butyl, nach Umkryst. dunkelrotes Pulver, F. über 250°, mit überschüssigem Sulfid gelber Nd., nach Abpressen F. 84°; *n*-Amyl, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>, orange Prismen, F. 75—76°; *Isoamyl*, gelbe Nadeln, F. 96—97°; *tert*.-Amyl, Verh. wie beim *tert*. Butyl-derivat. Durch Oxydation mit 30%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig wurden Alkylphenylsulfone erhalten; dargestellt *tert*.-Butyl, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S, nadelartige Prismen, F. 98—99°. Zur weiteren Charakterisierung wurden die Sulfone direkt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> zu *m*-Nitrophenylalkylsulfonen nitriert, die aus verd. A. umkryst. wurden; dargestellt wurden: *n*-Propyl, Prismen, F. 78,5—79°; *Isopropyl*, Platten, F. 112—113°. *m*-Aminophenyl-*sek*.-*isoamyl*-sulfon, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS, aus dem entsprechenden Nitrosulfon durch Red. nach WALDRON u. REID (J. Amer. chem. Soc. 45 [1923]. 2399), Prismen aus Ä.-Heptan, F. 93—94° (J. Amer. chem. Soc. 60. 2731—34. Nov. 1938. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co., Research Labor.) SCHICKE.

V. N. Ipatieff, Herman Pines und B. S. Friedman, Reaktion von Isobuten und Diisobuten mit Phenol mit und ohne Spaltung von C—C-Bindungen. (Vgl. C. 1936. II. 1331.) Wird Diisobuten mit Phenol nach NATELSON (vgl. C. 1935. I. 55 u. früher) umgesetzt, so erhielt Vff. kein Butylphenol, sondern es wurde wahrscheinlich 2,4-Di-*tert*.-octylphenol (2,4-Di-[ $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetramethobutyl]-phenol) u. *p*-*tert*.-Octylphenol (*p*-[ $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethobutyl]-phenol) isoliert; wurde jedoch mit einem großen Überschuss an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gearbeitet u. die Temp. auf 85° steigen gelassen, so enthielt das Prod. auch etwas *p*-*tert*.-Butylphenol. Die Alkylierung von Phenol mit Diisobuten in Ggw. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> erfordert eine Temp. von 150°; die Ausbeute an *p*-*tert*.-Octylphenol war sehr gering, *p*-*tert*.-Butylphenol wurde isoliert u. identifiziert. Die Bldg. von *p*-*tert*.-Butylphenol kann auf folgenden Wegen erfolgen:

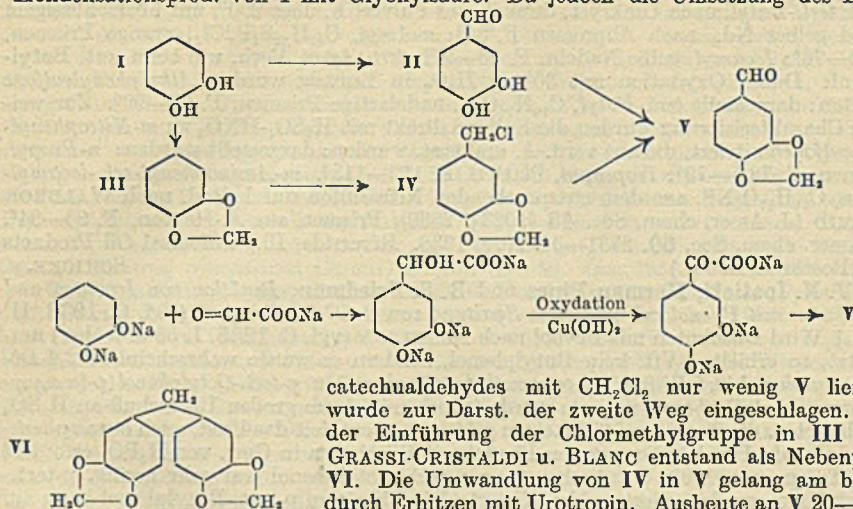


Daß die Rk. nach B verlaufen kann, folgt aus der Spaltung von *p*-*tert*.-Octylphenol beim Erhitzen unter Druck in Ggw. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu *p*-*tert*.-Butylphenol u. 2,4-Di-*tert*.-butylphenol; gleichzeitig erfolgte auch Spaltung an der Haftstelle der Octylgruppe am Kern unter Bldg. von Phenol u. Octenen. Alkylierung von Phenol mit Isobuten (+ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) lieferte, wie erwartet, *p*-*tert*.-Butylphenol u. 2,4-Di-*tert*.-butylphenol. Nitrierung von *p*-*tert*.-Butylphenol ergab 2,6-Dinitro-4-*tert*.-butylphenol (vgl. HENRY u. SHARP, J. chem. Soc. [London] 1926. 2434), während bei der gleichen Rk. von 2,4-Di-*tert*.-butylphenol eine *tert*.-Butylgruppe abgespalten wurde unter Bldg. von 4,6-Dinitro-2-*tert*.-butylphenol, dessen Konst. durch Synth. aus *p*-Nitrophenol mit Isobuten (+ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) u. folgende Nitrierung bewiesen wurde.

Versuche. Phenol u. Diisobuten. A. In Ggw. geringer Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach NATELSON (l. c.) entstand Di-*tert*.-octylphenol, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 210—215°; *p*-*tert*.-Butyl- oder 2,4-Di-*tert*.-butylphenol wurden nicht aufgefunden. B. In Ggw. großer Mengen 96%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde aus dem Rk.-Prod. *p*-*tert*.-Butylphenol, aus Heptan F. 100°, isoliert; seine Nitrierung mit konz. HNO<sub>3</sub>-Eisessig lieferte 2,6-Dinitro-4-*tert*.-butylphenol, aus verd. A. F. 95—96°. C. In Ggw. von 90%<sub>ig</sub>. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 150° unter Druck entstand *p*-[ $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethobutyl]-phenol, F. 84—85°, u. *p*-*tert*.-Butylphenol. — Phenol u. Isobuten lieferten in Ggw. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 100° *p*-*tert*.-Butylphenol, F. 99—101°, u. 2,4-Di-*tert*.-butylphenol, Kp.<sub>20</sub> 143—147°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5080. Nitrierung des letzteren ergab 4,6-Dinitro-2-*tert*.-butylphenol, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Platten aus verd. A., F. 123—124°. — Erhitzen von *p*-[ $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethobutyl]-phenol mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> unter Druck lieferte Phenol (2,4,6-Tribromderiv., F. 91—92°), Octene, 2,4-Di-*tert*.-butylphenol u. *p*-*tert*.-Butylphenol. — 4,6-Dinitro-2-*tert*.-butylphenol, *p*-Nitrophenol wurde mit Isobuten (+ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) zu 2-*tert*.-Butyl-4-nitrophenol, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, aus verd. A. F. 138,5—139,5°, umgesetzt, u. dieses nitriert, gelbe Platten aus verd. A., F. 122—123°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2495—97. 8/10. 1938. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co., Research Labor.) SCHICKE.



P. P. Schorygin, A. A. Ssimanowskaja und A. W. Bogdanowa, *Die Synthese des Heliotropins aus Brenzcatechin*. Vff. erhielten aus Brenzcatechin (I) auf zwei Wegen Heliotropin (V). Die Einführung der Aldehydgruppe in I geschah durch Kondensation mit  $\text{CH}_2\text{O}$  oder, allerdings mit unbefriedigenden Ausbeuten, durch Oxydation des Kondensationsprod. von I mit Glyoxylsäure. Da jedoch die Umsetzung des Proto-



der Theorie, berechnet auf Brenzcatechin.

Versuche. *Protocatechualdehyd* durch Zugeben von 225 g 34%ig. HCl u. Eintragen von 24 g Formalin u. 7,5 g Al-Späne in 6 Portionen in eine auf 3—5° gekühlte Lsg. von 33 g I u. 90 g m-nitrobenzolsulfosaurem Na in 1800 ccm W. unter Röhren, das nachher bei 15—20° 10 Stdn. fortgesetzt wurde. Nach 12-std. Stehen wurden 60 g Kochsalz zugegeben u. ausgeäthert. — *Methylenäther* daraus durch Erhitzen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  u. NaOH in A. u. etwas W. auf 110—115° im Autoklaven. — *Piperonylchlorid* (IV),  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ . Durch  $1\frac{1}{4}$ -std. Einleiten von trockenem HCl in eine auf 12—15° gekühlte Mischung von 50 g IV, 30 g Formalin, 50 g Leichtbenzin u. 2,5 g  $\text{ZnCl}_2$ , unter kräftigem Röhren,  $1\frac{1}{4}$ -std. Stehenlassen u. Aufgießen auf Eis. Die obere Schicht wurde mit Ä. verd., mit Sodalg. gewaschen u. der Verdampfungsrückstand fraktioniert. Teils als in Bzn.-Ä. ungelöster Nd., teils als letzte Fraktion des Gelösten wurde *3,4,3',4'-Tetraoxydiphenylmethandimethylenäther* erhalten.  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , F. 147°. — *Heliotropin* (V). Durch Erhitzen von IV mit der äquivalenten Menge Urotropin in 5 Teilen A. bis zur Aufslg., Verdünnen, Dest. mit W.-Dampf u. anschließend im Vakuum. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 975—80. Juni 1938. Moskau, Vers.-Werk Glawparf-jumer.) SCHMEISS.

R. D. Desai und M. Ekhlās, *Untersuchungen über die Friedel-Craftsche Reaktion*. IV. Die Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Resorcin und seine Derivate. Ein Beweis für  $\gamma$ -Substitution in den Resorcinkernen. (III. vgl. C. 1937. II. 4312.) Resorcin wird monosubstituiert in Stellung 4 (B-Substitution), nicht in Stellung 2 (Y-Substitution), der 2. Substituent geht in Stellung 6 ( $\beta$ -Stellung); Stellung 2 wird erst nach Stellung 4 u. 6 besetzt. Um festzustellen, in welchen Fällen bei Resorcinderiv.  $\gamma$ -Substitution eintritt (vgl. hierzu BAKER u. Mitarbeiter, C. 1937. II. 1199 u. früher), haben Vff. Resorcin, 4-Äthylresorcin,  $\beta$ -Resorcylsäuremethylester, Resacetophenon (4-Acetylresorcin) u. Orein mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$  (I) oder  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (II) reagieren lassen. Aus Resorcin u. I in Nitrobenzol in Ggw. von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  wurde 4-Acetylresorcin erhalten, aus Bzl. Krystalle, F. 146°, dagegen keine Spur 2-Acetylresorcin. Bei der gleichen Rk. ergab 4-Äthylresorcin 2,4-Dioxy-5-äthylacetophenon, aber nichts von dem Isomeren, 2,6-Dioxy-3-äthylacetophenon (III),  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , das wie folgt synthetisiert wurde: 2,4-Dioxy-5-äthylbenzoesäuremethylester u. II ergeben nach FRIEDEL-CRAFTS 2,4-Dioxy-3-acetyl-5-äthylbenzoesäuremethylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , aus verd. A. Nadeln, F. 76°, dessen alkoh. Lsg. sich mit wss.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. dunkelviolett färbt. Hydrolyse des Esters u. Decarboxylierung der entstandenen Säure ergaben III, aus verd. A. gelbliche Nadeln, F. 135°.



deren alkoh. Lsg. sich mit  $\text{FeCl}_3$  grün färbt u. deren Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb ist. *Semicarbazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus A. Nadeln, F. 252°. — Behandlung von III mit II ergab *2,6-Diacetyl-4-äthylresorcin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , aus verd. A. Nadeln, F. 76°, deren alkoh. Lsg. sich mit wss.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. dunkelrotbraun färbt. *Semicarbazon*, aus A. gelbliche Nadeln, F. 267°. — Bei dieser Gelegenheit studierten Vff. das *8-Acetyl-7-oxy-6-äthyl-4-methylcumarin* (IV). Das bekannte *6-Äthyl-7-oxy-4-methylcumarin* (V) (Darst. aus Äthylresorcin, Acetessigester u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei gewöhnlicher Temp.; aus A. Nadeln vom F. 213°; Ausbeute 80—85%) liefert den *Methyläther*  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , aus verd. A. Nadeln, F. 160°, u. mit Chlorkohlensäureäthylester in alkal. Lsg. das *Carbäthoxyderiv.*  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , aus verd. A. Nadeln, F. 144°, bei dem sich jedoch weder mit wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$ , noch mit  $\text{ZnCl}_2$  die FRIEESCHE Verschiebung herbeiführen ließ. Das *Acetylderiv.*  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$  kryst. aus verd. A. in prismat. Nadeln vom F. 143°. IV wurde nun wie folgt synthetisiert: Eine innige Mischung von vorst. Acetylderiv. mit feinpulverigem wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  wurde 1 Stde. lang auf 140—150° (Ölbad) erhitzt; nach Zers. des  $\text{AlCl}_3$  mit eiskalter  $\text{HCl}$ , Lösen in Sodalg. u. Ansäuern mit konz.  $\text{HCl}$  aus verd. A. strohgelbe Nadeln,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , F. 139°. Die alkoh. Mutterlauge hinterließ nach dem Abdampfen einen Rückstand, der zur Herauslg. von IV mit Bzl. behandelt wurde. Der benzolunlös. Teil erwies sich als V. Die alkoh. Lsg. von IV färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  schwarzviolett. Nach den gewöhnlichen Methoden lassen sich von IV keine Acetyl-, Methyl- u. Carbäthoxyderiv. herstellen. Das *Semicarbazon* von IV schm. bis 290° nicht. — Erhitzt man nach KOSTANECKI IV mit II u. wasserfreiem Na-Acetat 10 Stdn. lang im Ölbad auf 175—180°, so erhält man *4,2-Dimethyl-6'-äthyl-3-acetylcumarino-(7,8)- $\gamma$ -pyron*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , aus Bzl. Nadeln, F. 192°. — Hydrolyse von IV mit 2-n. NaOH führte zu III. — Bromierung von IV in Eisessig ergab *3-Brom-4-methyl-6-äthyl-7-oxy-8-acetylcumarin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$ , aus verd. A. Nadeln, F. 180°, u. dessen Hydrolyse mit Sodalg. *3-Methyl-5-äthyl-6-oxy-7-acetylcumaron* (VI),  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbliche Nadeln, F. 66°, das auch durch Decarboxylierung der entsprechenden Cumarilsäure (vgl. unten) erhalten wurde. Die alkoh. Lsg. von VI färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  grün. Methylierung, Acetylierung bzw. Carbäthoxylierung von VI nach den bekannten Methoden gelang nicht. *Semicarbazon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus A. Plättchen, die bis 290° nicht schmelzen. Die sodaalkal. Lsg. von VI ergab bei Behandlung mit konz.  $\text{HCl}$ , Lösen des Nd. in 2%ig.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. u. Ansäuern *3-Methyl-5-äthyl-6-oxy-7-acetylcumarilsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , F. 204—206° (Zers.), die sich aus keinem Lösungsm. befriedigend krystallisieren ließ. — Kondensation von  $\beta$ -Resorcylsäuremethylester mit I bei gewöhnlicher Temp. ergab nichts, mit II (in Nitrobenzol + wasserfreies  $\text{AlCl}_3$ ) bei 100° entstand in guter Ausbeute *2,4-Dioxy-5-acetylbenzoesäuremethylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ , aus kochendem Hexan Nadeln vom F. 124° [der Misch-F. mit wasserfreiem  $\beta$ -Resorcylsäuremethylester (F. 124°) war 98—100°], dagegen keine Spur des isomeren *2,4-Dioxy-3-acetylbenzoesäuremethylesters*. Beim Behandeln des hexanunlös. Teiles mit warmem Bzl. löste dieses die freie *2,4-Dioxy-5-acetylbenzoesäure*, aus verd. A. Nadeln, F. 256°, die auch durch Hydrolyse des obigen Esters mit n-NaOH entstand, u. die bei 250° sublimierte unter Bldg. von bei 146° schm. Resacetophenon (vgl. LIEBERMANN u. LINDEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 1610). — Resacetophenon kondensiert sich mit II unter Bldg. eines äquimol. Gemisches von *2,4-Diacetyl*- (F. 85—86°) u. *4,6-Diacetylresorcin* (F. 185°). — Orcin u. I reagieren unter Bldg. hauptsächlich von *Orsacetophenon* (*2,4-Dioxy-6-methylacetophenon*), aus Bzl. glitzernde Platten, F. 159—160°; daneben entstand (als benzolunlös. Teil) etwas *4,7-Dimethyl-5-oxy-cumarin* (aus verd. A. Krystalle vom F. 258°), das sich nur aus dem isomeren *2,6-Dioxy-4-methylacetophenon* gebildet haben konnte. — Aus den Verss. geht also hervor, daß lediglich beim Resacetophenon u. beim Orcin  $\gamma$ -Substitution neben der n. Rk. (B-Substitution) eintritt. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 8. 194—201. Okt. 1938. Aligarh, Muslim Univ.)

PANGRITZ.

T. I. Temnikowa, *Über anormale Reaktionen der  $\alpha$ -Bromketone*. Die Einw. von K-Acetat u. K-Benzozat auf  $\alpha$ -Bromäthylphenylketon verläuft unter Bldg. von n. Estern, dagegen gibt das isomere  $\alpha$ -Brombenzylmethylketon neben den n. Estern die des Methylbenzoylcarbinols, z. B. gibt  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  neben  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot(\text{OCOCH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  auch  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\cdot\text{CH}_3$ . Die Umgruppierung findet nur während der Veresterung statt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.]: Chimi-scheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimi] 8 (70). 1022—28. Juni 1938. Leningrad, Univ.)

ANDRUSSOW.

E. P. Kohler und H. M. Sonnichsen, *Der Einfluß von  $\alpha$ -Halogensubstitution auf die Enolisierung von Ketonen*. Es ist bekannt (vgl. WATSON u. YATES, C. 1932. II.



1283 u. früher), daß Halogensubstitution in  $\alpha$ -Stellung die Enolisierung von Ketonen in saurem Medium begünstigt, doch ist der gleiche Einfl. in bas. Lsg. weit weniger untersucht worden, u. alle diesbzgl. Diskussionen basierten auf Ansichten über den Mechanismus der Bromierung von Ketonen. Bei Verss. mit  $\alpha$ -Brom- $\beta$ , $\beta$ -diphenylpropionylmesitylen (I) konnten Vff. nun direkt auf chem. Wege nachweisen, daß  $\alpha$ -Halogensubstitution die Enolisierung in bas. Medium begünstigt. Es wurde zunächst gefunden, daß I in kalter alkoh. KOH so leicht lösl. ist, daß es hiermit aus Bzl. extrahierbar ist; aus dieser Lsg. wird es durch Ansäuern oder Verdünnen mit W. quantitativ zurück-erhalten; beläßt man die Lsg. jedoch einige Zeit bei Raumtemp., so wird genug ungesätt. Keton  $(C_6H_5)_2C=CHCOC_6H_4(CH_3)_3$  gebildet, um das Prod. gelb zu färben. Das entsprechende gesätt. Keton  $(C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_4(CH_3)_3$  ist in methylalkoh. KOH unlösl., das entsprechende  $\alpha$ -Bromketon der Phenylreihe,  $(C_6H_5)_2CHCHBrCOC_6H_5$ , in methylalkoh. KOH in weit geringerem Maße lösl.; durch Ansäuern der Lsg. des letzteren wird nicht die ursprüngliche Substanz zurückerhalten, sondern eine neue Verb. vom F. 230—240°, die nicht weiter untersucht wurde. Die Ggw. der Enolform des I in Lsgg. in alkoh. KOH konnte bewiesen werden durch die Bldg. des Enolmethyläthers,  $(C_6H_5)_2CHCBr=C(OCH_3)C_6H_4(CH_3)_3$ , mit  $(CH_3)_2SO_4$  in alkal. Lsg.; dieser entstand in 30%ig. Ausbeute, 65% des Bromids wurden unverändert zurückerhalten neben Spuren von  $\beta$ -Phenylbenzalacetomesitylen. In geringer Menge wurde der gleiche Äther auch mit  $CH_3J$  gebildet. Zum weiteren Beweis der Stellung des Br-Atoms in I (vgl. hierzu KOHLER, TISHLER u. POTTER, C. 1936. I. 2077) wurde Benzhydrilacetomesitylen in alkal. Lsg. bromiert, u. das erhaltene Dibromid,  $(C_6H_5)_2CHCBr_2COC_6H_4(CH_3)_3$ , war mit dem durch alkal. Bromierung von I dargestellten identisch. Daß die Methoxyverb. keine Indenstruktur besitzt, wurde durch Erhitzen mit methylalkoh. KOH gezeigt; unter Abscheidung von KBr entstand  $\beta$ -Phenylbenzalacetomesitylen, dessen Identität durch Hydrierung zum gesätt. Keton u. Misch-F. sichergestellt wurde.

**Versuche.**  $\alpha$ -Brom- $\beta$ , $\beta$ -diphenylpropionylmesitylen (I), durch Erhitzen von Benzalacetomesitylen mit  $C_6H_5MgBr$  u. Bromierung unterhalb  $-5^\circ$ , aus Bzl. F. 172 bis 173°. — Verb.  $(C_6H_5)_2CHC(Br)=C(OCH_3)C_6H_4(CH_3)_3$ , aus vorigem in methylalkoh. KOH mit  $(CH_3)_2SO_4$ , hexagonale Platten aus Ä., F. 115—116°. —  $\alpha$ , $\alpha$ -Dibrom- $\beta$ , $\beta$ -diphenylpropionylmesitylen,  $C_{24}H_{20}OBr_2$ , aus  $\beta$ , $\beta$ -Diphenylpropionylmesitylen bzw. I durch Bromierung in wss. Alkali, F. 135—136°; wurde durch Erhitzen mit 20%ig. wss. KOH teilweise, mit gesätt. methylalkoh. KOH völlig in  $\beta$ -Phenylbenzalacetomesitylen übergeführt. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2650—52. Nov. 1938. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

SCHICKE.

**Marcel Paty**, Über das 5-Brom-2-methoxyphenylessigsäurenitril und einige seiner Derivate. (Vgl. QUELET u. PATY, C. 1938. I. 2347.) 5-Brom-2-methoxyphenylessigsäurenitril (I),  $C_9H_9ONBr$ . Darst. aus 5-Brom-2-methoxy- $\alpha$ -chlorotoluol u. KCN in verd. A. (vgl. KNORR u. HÖRLEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 3500). Aus dem Ä.-Extrakt des Rk.-Gemisches wird ein sich schnell verfestigendes Rk.-Prod. gewonnen, das bei fraktionierter Vakuumdest. als Hauptanteil ergibt; aus absol. A. fast farblose Prismen, F. 65°, Ausbeute 96%. Die Herst. in Aceton ergab nur eine 66,5%ige Ausbeute. — 5-Brom-2-methoxyphenylessigsäureamid,  $C_9H_{10}O_2NBr$ . Aus I in prakt. quantitativer Ausbeute. Aus A. oder Bzl. Nadelchen, F. 170°. — 5-Brom-2-methoxyphenylessigsäure (II),  $C_9H_9O_3Br$ . Aus I in 92%ig. Ausbeute, Nadeln, F. 135°. Gibt beim Erhitzen bei Atmosphärendruck auf 285° unter W.-Abspaltung das Anhydrid,  $C_{18}H_{16}O_5Br_2$ , nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A. schwachgelbe kurze Nadeln, F. 166,5°. Diese Rk. ist für eine Monocarbonsäure neu. — Die Darst. der Ester von II erfolgte nach VAN SLEEN (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 21 [1902]. 209) in Ausbeuten über 50%: Methyl ester,  $C_{10}H_{11}O_3Br$ , Kp.<sub>18</sub> 171—173°,  $n_D^{22} = 1,5520$ ,  $d_4^{22} = 1,473$ ; Äthylester,  $C_{11}H_{13}O_3Br$ , Kp.<sub>18</sub> 176—177,5°,  $n_D^{22} = 1,5415$ ,  $d_4^{22} = 1,402$ ; Propylester,  $C_{12}H_{15}O_3Br$ , Kp.<sub>18</sub> 185—186°,  $n_D^{22} = 1,5320$ ,  $d_4^{22} = 1,349$ . — Der Benzylester,  $C_{16}H_{19}O_3Br$ , aus A. schwachbraune, kleine Oktaeder vom F. 50°, wurde nur in 22%ig. Ausbeute erhalten. — Durch Umsetzung mit  $NaNH_2$  u. Alkylhalogenen in wasserfreiem Ä. wurden dargestellt a) folgende Monoalkylderiv. von I  $CH_3O \cdot C_6H_3(Br) \cdot CHR \cdot CN$ : Methylderiv.,  $C_{10}H_{10}ONBr$ , Kp.<sub>14</sub> 174—176°,  $n_D^{20} = 1,5547$ ,  $d_4^{20} = 1,303$  (Ausbeute 76%); Äthylderiv. (III),  $C_{11}H_{11}ONBr$ , Kp.<sub>14</sub> 179—181°,  $n_D^{20} = 1,5490$ ,  $d_4^{20} = 1,359$  (76%); Propylderiv.,  $C_{12}H_{13}ONBr$ , Kp.<sub>14</sub> 186—187,5°,  $n_D^{20} = 1,5440$ , aus A. Prismen, F. 49° (88%). — b) Folgende Dialkylderiv. von I  $CH_3O \cdot C_6H_3(Br) \cdot CRR' \cdot CN$ : Diäthylderiv.,  $C_{13}H_{16}ONBr$ , Kp.<sub>14</sub> 189—191,5° bzw. aus Ä.-A. Prismen, F. 58°, Ausbeute 81%; Methylpropylderiv.,  $C_{13}H_{16}ONBr$ , Kp.<sub>17</sub> 191—193,5°.



$n_D^{20} = 1,5345$ ,  $d_4^{20} = 1,253$ , Ausbeute 81%. — Bei Behandlung mit verd. Säuren bzw. mit Alkali in verd.-alkoh. Lsg. entstehen aus vorst. Nitrilen die entsprechenden Amide bzw. Säuren. Aus III wurde so erhalten 5-Brom-2-methoxyphenyläthyl-essigsäureamid,  $C_{11}H_{11}O_2NBr$ , aus Ä. feine Nadeln, F. 101°; bzw. 5-Brom-2-methoxyphenyläthyl-essigsäure,  $C_{11}H_{11}O_3Br$ , kurze Nadeln, F. 98,5°. Diese Rkk. verlaufen hier langsamer als im Falle des Benzylcyanids, was wohl auf die Anwesenheit des Br zurückzuführen ist, wie ein Vgl. mit dem 5-Methyl-2-methoxyphenyl-essigsäurenitril (IV) zeigt. IV reagiert (wie  $C_6H_5CH_2CN$ ) sehr leicht mit  $NaNH_2$  u. beispielsweise  $CH_3J$  unter Bldg. von 5-Methyl-2-methoxyphenylmethyl-essigsäurenitril,  $C_{11}H_{13}ON$ , Kp.<sub>15</sub> 142—144°,  $n_D^{20} = 1,5190$ ,  $d_4^{20} = 1,035$ . Das Br verringert also den elektronegativen Charakter des Bzl.-Kerns u. red. damit den sauren Charakter der beiden H-Atome zwischen Kern u. CN-Gruppe. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1676—85. Dez. 1938.) PANGRITZ.

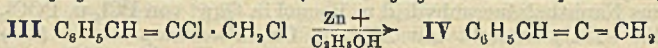
F. F. Blicke und R. A. Patelski, Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Diphenylester der Isophthal-, Terephthal- und Naphthalsäuren. (Vgl. C. 1932. I. 2320.) Beim Erhitzen von Isophthalsäurediphenylester mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  entsteht 3-(4''-Oxybenzoyl)-4'-oxybenzophenon (I), das als Diacetylderiv.,  $C_{20}H_{18}O_6$ , aus Bzl. F. 189—190°, isoliert wurde. I daraus schm. (aus verd. A.) bei 207—209°. Der Dimethyläther von I schm. (aus A.) bei 144—146°. Das Di-m-brombenzoylderiv.,  $C_{24}H_{20}O_6Br_2$ , schm. (aus  $C_2H_5Cl_4$ ) bei 234—235°. I entsteht auch aus Isophthalylehlorid, Anisol u.  $AlCl_3$  (vgl. WEISS u. CHLEDOWSKI, C. 1935. II. 363); das anfangs entstehende 3-(4''-Methoxybenzoyl)-4'-methoxybenzophenon wird im Verlauf der Rk. entmethyliert. Daß genannte Autoren neben vorst. Verb. auch das 4-(4''-Methoxybenzoyl)-4'-methoxybenzophenon erhielten, führen Vff. darauf zurück, daß das zur Darst. des Isophthalylehlorids benutzte „reine“ m-Xylol doch etwas p-Isomeres enthalten hat. — Terephthalsäurediphenylester reagiert unter gleichen Bedingungen (Erhitzen mit  $AlCl_3$ ) unter Bldg. von 4-(4''-Oxybenzoyl)-4'-oxybenzophenon (II),  $C_{20}H_{18}O_4$ , aus verd. A., F. 297—299°. Diacetylderiv., aus Essigsäure, F. 249—250°. Di-(3-brombenzoyl)-deriv., aus  $C_2H_5Cl_4$ , F. 289—291°. Oxim von II,  $C_{20}H_{16}O_4N_2$ , aus A., F. 261—263°. II wurde (analog oben) auch erhalten durch Entmethylierung des Rk.-Prod. [4-(4''-Methoxybenzoyl)-4'-methoxybenzophenon], das aus Terephthalylehlorid, Anisol u.  $AlCl_3$  entstand. — Aus Naphthalsäurediphenylester (hergestellt aus Naphthalsäureanhydrid u. Phenol in Ggw. von  $PCl_3$  u.  $POCl_3$ ;  $C_{24}H_{16}O_4$ , aus A., F. 150—151°) entsteht mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  Phenolnaphthalein (III) (statt des Diketons) (vgl. l. c. u. JAUBERT, Ber. dtsh. chem. Ges. 28 [1895]. 992),  $C_{24}H_{16}O_4$ . Vff. stellten III außerdem her nach einer Modifikation der JAUBERTSchen Meth. aus Naphthalsäureanhydrid u. Phenol +  $AlCl_3$ , wobei zuerst 8-(4'-Oxybenzoyl)-1-naphthoesäure (IV),  $C_{18}H_{12}O_4$ , aus A. Krystalle vom F. 219—220°, isoliert wurde. Aus deren Mutterlauge konnte das Diacetylderiv. von III,  $C_{28}H_{20}O_6$ , erhalten werden (aus A. Krystalle, F. 198—199°), u. daraus III selbst, aus verd. A., F. 265—266° (Zers.). Auf einem dritten Wege wurde III aus IV, Phenol u.  $AlCl_3$  erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2283—85. 8/10. 1938. Michigan, Univ.) PANGRITZ.

John W. Alexander und S. M. Mc Elvain, Die Trennung und Identifizierung von Aminen mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid. Nach einer kurzen Übersicht über die bisher bekannten Reagenzien zur Trennung u. Identifizierung von prim., sek. u. tert. Aminen teilen Vff. die Ergebnisse mit, die sie mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid (I) erhielten. — Verss. mit dem von KAMM („Qualitative Organic Analysis“, JOHN WILEY AND SONS, Inc., New York, N. Y. [1932]. 69) für diesen Zweck empfohlenen Phthalsäureanhydrid ergaben folgendes: 1. die sich von sek. Aminen ableitenden Phthalamidsäuren (alkalilösl.) waren nichtkrystalline Harze, 2. bei den Temp., die notwendig waren, um die sich von prim. Aminen ableitenden Phthalamidsäuren in die (alkalilösl.) N-substituierten Phthalimide überzuführen, wurden einige der sich von sek. Aminen ableitenden Phthalamidsäuren in ebenfalls alkalilösl. Phthalsäureamide übergeführt, wodurch eine Trennung unmöglich wurde. Bernsteinsäureanhydrid (ALEXANDER, Dissertation 1935) liefert zwar mit sek. Aminen krystalline Amidsäuren, aber diese gehen beim Erhitzen noch leichter in Säureamide über als die entsprechenden Phthalsäureanhydridderivate. — I vermeidet vorst. Nachteile: es gibt mit sek. Aminen krystalline Deriv., andererseits gehen seine Deriv. mit prim. Aminen in die Phthalimide bei einer Temp. (145°) über, die sich von sek. Aminen ableitenden Phthalamidsäuren unverändert läßt. Mit gewissen tert. Aminen [wie  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ ] jedoch reagiert I bei der zur Bldg. des Phthalimids notwendigen Temp. sehr heftig. Enthält ein Aminemisch ein derartiges tert. Amin, so muß die Rk. mit I in einem geeigneten Lösungsm. (wie  $CCl_4$ ) durchgeführt u. die Phthalamidsäure des tert. Amins abgetrennt

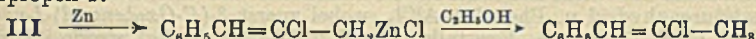


werden, bevor die Phthalamidsäuren der anderen Amine erhitzt werden. — Bei Rk. von I mit einem sek. Amin können theoret. zwei verschied. Nitrophthalamidsäuren entstehen; es wurde jedoch in keinem Fall eine zweite Säure erhalten, den entstehenden Deriv. wird (in Analogie zur Rk. von I mit  $\text{NH}_3$ ) die Struktur  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{CONR}_2)(\text{NO}_2)$  (1,2,3) zuerkannt. Die sich von prim. Aminen ableitenden Phthalamide werden durch 5 $\frac{0}{10}$ ig.  $\text{NaOH}$ -Lsg. bei Raumtemp. leicht zu den Phthalamidsäuren hydrolysiert. Diese sowohl als auch die von sek. Aminen sich ableitenden können auf Grund ihrer Alkalibeständigkeit titriert werden; auf diese Weise kann das Mol.-Gew. des Amins festgestellt werden, aus dem sie entstanden. Säurehydrolyse gegenüber sind die Phthalamidsäuren andererseits sehr empfindlich; bei kurzem Erwärmen mit 10 $\frac{0}{10}$ ig.  $\text{HCl}$  titrieren die Amine in Freiheit gesetzt. — Dargestellt u. analysiert wurden die *N*-substituierten 3-Nitrophthalamide der folgenden prim. Amine (alle FF. sind unkr.): *Isomyl*-,  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2$ , F. 89—90°; *Phenyl*-,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$ , F. 137—138°; *Benzyl*-,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , F. 142—143°; *m*-*Bromphenyl*-,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ , F. 186—187°; *p*-*Deriv.*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ , F. 201—202°; *o*-*Chlorphenyl*-,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ , F. 135—136°; entsprechendes *m*-*Deriv.*, F. 171—173°; *p*-*Deriv.*, F. 198—199°; *o*-*Äthoxyphenyl*-,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$ , F. 163—164°; *p*-*Äthoxyphenyl*-, F. 172—173°; *o*-*Methoxyphenyl*-,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ , F. 184—186°; *m*-*Methoxyphenyl*-, F. 157—158°; *p*-*Deriv.*, F. 196—197°; *o*-*Nitrophenyl*-,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$ , F. 170 bis 171°; *m*-*Nitrophenyl*-, F. 218—219°; *p*-*Deriv.*, F. 254—255°; *o*-*Tolyl*-,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , F. 149—151°; *m*-*Tolyl*-, F. 129—130°; *p*-*Tolyl*-, F. 155—156°;  $\alpha$ -*Naphthyl*-,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , F. 222—223°;  $\beta$ -*Naphthyl*-, F. 211—212° (vgl. hierzu auch BOGERT u. BOROSCHER, J. Amer. chem. Soc. 23. [1901]. 748). — Ferner wurden untersucht die *N,N*-disubstituierten Nitrophthalamidsäuren,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{CONR}_1)(\text{CONR}_2)(\text{NO}_2)$  (1,2,3) von sek. Aminen mit den Radikalen  $\text{R}_1$  (stets)  $\text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{R}_2$ : *Benzyl*-,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ , F. 211—212°; *Butyl*-,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$ , F. 204—206°; *Äthyl*-,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ , F. 203—204°; *Methyl*-,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ , F. 192—194°; *Propyl*-,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ , F. 222—225°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2285—87. 8/10. 1938. Madison, Wisc., Univ.) PANGRITZ.

Ja. I. Ginsburg, Darstellung und Eigenschaften des Phenylallens. Die Synth. erfolgte auf folgendem Wege:



IV entstand aus III nur als Nebenprodukt. Überwiegend bildete sich 1-Phenyl-2-chlorpropen-1:



IV ist eine farblose, schnell gelb werdende Fl. von charakterist., dem des Methylphenylacetylen ähnlichem, unangenehem Geruch, höchst veränderlich u. luftempfindlich. Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  lieferte sehr wenig Benzaldehyd, Benzoesäure u. Ameisensäure, Ozonisierung Benzaldehyd, Ameisensäure u. wenig Benzoesäure. Im Gegensatz zum Methylphenylacetylen addiert IV in  $\text{Chlf.}$  bei  $-15^\circ$  außerordentlich leicht 2 Mol. Br. Das Rk.-Prod. konnte nicht kryst. erhalten werden. Die Konstanten von IV sind sowohl von denen der isomeren Acetylene, als auch von denen der KW-stoffe von BOURGEL (C. 1931. II. 42) u. BOUIS (Bull. Soc. chim. France (4) 41 [1927]. 1160) verschieden. In alkoh. Alkali isomerisiert es sich, entsprechend dem Verh. der Alkylallene zu Methylphenylacetylen. Abweichend von diesen reagiert IV schon in verd. äther. oder benzol. Lsg. mit Na oder  $\text{NaNH}_2$  unter Bldg. blutroter Na-Deriv., die anscheinend den von SCHLENK u. BERGMANN (Liebigs Ann. Chem. 463 [1928]. 244) u. MARVEL (C. 1936. I. 3503) beschriebenen Verbb. entsprechen. Unter den von BOURGEL zur Isomerisierung seines Zwischenprod. gewählten Bedingungen entsteht kein Na-Benzylacetylen, wohl deshalb, weil IV mit Na sich analog dem Tetraphenylallen, den KW-stoffen von MARVEL u. den arylierten Äthylenen verbindet u. dabei seine Allenstruktur verliert. IV kann nicht Zwischenprod. bei der Umwandlung des Methylphenylacetylen in Benzylacetylen sein. Folglich muß der Mechanismus der Isomerisierung fettaromat. Acetylene von dem des entsprechenden Vorganges bei aliph. Allenen (unter Einfl. von Na oder  $\text{NaNH}_2$ !) verschied. sein.

Versuche.  $\alpha$ -Chlorzimtalkohl (II),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl}$ . Durch Red. von I (F. 28—32°) mit aktiviertem Al in A. u. Vakuumfraktionierung.  $\text{Kp.}_{1,5-2}$  121,5—123,5°. — 1-Phenyl-2,3-dichlorpropen-1 (III),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$ . Aus II nach der Meth. von DARZANS (Chemiker-Ztg. 35 [1911] 634). Ozonisierung erfolgte in  $\text{CCl}_4$ , nur schwierig u. ergab Benzoesäure, Glykolsäure u. Benzaldehyd. — Phenylallen (IV),  $\text{C}_6\text{H}_8$ . Durch Red.



von III mit Zn in A. unter N<sub>2</sub> u. Fraktionieren bei 14—15 mm; Kp.<sub>15</sub> 69,5—71,5°. Bei 8-monatigem Stehen unter CO<sub>2</sub> bildete sich ein Dimeres, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>. Zähes, trübes, weißes Öl. — 1-Phenyl-2-chlorpropen, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Cl. Wurde bei der Darst. von IV aus den höhersd. Fraktionen gewonnen. Kp.<sub>2</sub> 61,5—62,5°. Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> bei Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in W. lieferte Essigsäure u. Benzoesäure. — Durch Erhitzen von IV mit alkoh. KOH im geschlossenen Rohr erfolgte Umwandlung in Methylphenylacetylen. Die Konstanten dieses Prod. stimmten gut mit denen eines auf folgendem Wege dargestellten Vgl.-Präp. überein: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CMgBr + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡C·CH<sub>3</sub>. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 1029—41. Juni 1938. Leningrad, Staatl. Univ. (Chem. Inst.) SCHMEISS.

David E. Worrall, Die Einwirkung von Ammoniak und aromatischen Aminen auf 4-Methylnitrostyrol und verwandte Verbindungen. (Vgl. J. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 1598 u. früher.) Es wurde gefunden, daß die Anwesenheit einer Alkylgruppe im arom. Ring des Nitrostyrols Additionsrkk. mit NH<sub>3</sub> u. arom. Aminen verhindert, dagegen nicht Polymerisationsrkk. u. Hydrolyse. Das Additionsvermögen von CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH=CH·NO<sub>2</sub> (I) wird auch durch Einführung von Br in die Seitenkette nicht erhöht, jedoch stellt eine NO<sub>2</sub>-Gruppe im Ring die verlorene Rk.-Fähigkeit zum Teil wieder her, ohne indes die Polymerisationstendenz merklich zu beeinflussen. Eine Alkylgruppe in der Seitenkette blockiert Additionsrkk. bis zu einem gewissen Grade u. macht Polymerisationen unmöglich. Beide Rkk. werden völlig aufgehoben durch eine C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe in dieser Stellung.

Versuche. α-Nitro-β-(4-methylphenyl)-äthylen (I), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Darst. aus p-Toluylaldehyd u. Nitromethan durch Erhitzen am Rückfluß in Ggw. von wenig Amylamin. Aus A. lange hellgelbe Nadeln, F. 102°. Aus einer warmen alkoh. Lsg. von I wurde ein Polymeres, (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>x</sub>, erhalten; weißes, sich über 230° allmählich zersetzendes Pulver. I reagiert nicht mit NH<sub>3</sub>, Anilin, Phenylhydrazin, p-Toluidin u. p-Phenylendiamin in trockener benzol. Lösung. In warmem A. entstand aus I u. p-Phenylendiamin eine in alkoh. KOH unlösl. SCHIFFSche Base C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, aus Eisessig dünne braungelbe Nadeln vom F. 188—189°. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Benzidin erhalten. — α-Nitro-β-(4-methylphenyl)-äthylendibromid, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>. Aus Lg. Tafelchen, F. 79—80°. — α-Nitro-α-brom-β-(4-methylphenyl)-äthylen, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NBr. Aus vorst. durch Behandlung mit einer warmen alkoh. Lsg. von K-Acetat. Aus A. glänzende gelbe Platten, F. 67—67,5°. Keine Polymerisation in Ggw. von alkoh. NH<sub>3</sub>; keine Rk. mit p-Toluidin oder p-Phenylendiamin. — Entsprechendes Chlorderiv., C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Cl. Darst. u. Verh. analog. Schmale gelbe Platten, F. 78—78,5°. — α-Nitro-β-(2-nitro-4-methylphenyl)-äthylen (II), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Bei Darst. aus I durch Nitrierung mit rauchender HNO<sub>3</sub> unter 20° wurde ein Prod. (nach mehrmaliger Krystallisation aus A., F. 121 bis 122°) erhalten, das als das 3-Nitroderiv. von I identifiziert wurde. [Die von HANZLIK u. BIANCHI (Ber. dtsh. chem. Ges. 32 [1899]. 2287) bereits dargestellte Verb. (F. 117 bis 118°) enthielt wahrscheinlich etwas 2-Nitroisomeres.] Aus dem Filtrat dieses konnte ein Prod. vom F. 70—75° isoliert werden, das nach wiederholtem Umkrystallisieren eine kleine Menge dünner schwach gelber Nadeln vom F. 96—97° ergab, die durch HNO<sub>3</sub> nicht verändert wurden, u. deren F. durch das 3-Nitroderiv. erniedrigt wurde. Vff. halten die Substanz für II; es ist nicht ausgeschlossen, daß sie noch 3-Isomeres enthält. — α-Nitro-β-anilino-β-(3-nitro-4-methylphenyl)-äthan (III), C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Aus den Komponenten durch Erhitzen in Äthylalkohol. Aus A. kleine gelbe Prismen, F. 98—99° (unter teilweiser Zers.). — α-Nitro-β-toluidino-β-(3-nitro-4-methylphenyl)-äthan, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Aus A. funkelnde gelbe Platten, F. 135—136° (Zers.). — N,N'-(α,α'-[3-Nitro-4-methylphenyl]-β,β'-dinitrodiäthyl)-p-phenylendiamin, C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>. Aus II u. p-Phenylendiamin in Äthylalkohol. Aus Aceton dünne, schwach gelbe Platten, F. 152—153° (Zers.). Mit alkoh. NH<sub>3</sub> bildet sich ein Polymeres, amorphes Pulver, F. 198—200° (Zers.). — α,α'-([3-Nitro-4-methylphenyl]-β,β'-dinitrodiäthyl)-amin, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>. Aus II u. NH<sub>3</sub> in trockenem Benzol. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus A. flache Nadeln, F. 147° (Zers.). — α-Nitro-β-brom-β-[3-nitro-4-methylphenyl]-äthylen, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Aus dem Bromderiv. von I durch Nitrierung. Aus viel A. Klumpen gelber Nadelchen, F. 105°. Daneben wurde aus der Mutterlauge auch das 2-Nitroisomere erhalten, aus Lg. dünne gelbe Nadeln, F. 82—83°. Mit beiden keine Additionsreaktionen. — α-Nitro-β-chlor-β-(3-nitro-4-methylphenyl)-äthylen, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl. Wie vorst.; aus A. schwach gelbe Nadelchen, F. 107—108°. Nach dem wahrscheinlich vorhandenen Isomeren wurde nicht gesucht. — α-Nitro-α-methyl-β-(4-methylphenyl)-äthylen (IV), C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Aus Nitroäthan u. Toluylaldehyd wie oben. Aus PAe. in etwa 50%ig. Ausbeute gelbe prismat.



Nadeln, F. 55°. Keine Additions- u. Polymerisationsrkk. (auch mit einem rohen Bromderiv.). —  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(3-nitro-4-methylphenyl)-äthylen (V), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Durch Nitrierung von IV. Aus Lg. schmale gelbe Platten, F. 72—73°. —  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(*p*-toluidino)- $\beta$ -[3-nitro-4-methylphenyl]-äthan, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Aus A. in Büscheln von goldglänzenden Plättchen, F. 109—110°. — Aus V u. einer warmen alkoh. Lsg. von *p*-Phenyldiamin ließ sich ein Prod. gewinnen, das aus Aceton in dünnen haarförmigen, gelblichen Krystallen vom F. 254—255° herauskam u. sicher keine Additionsverb. darstellte, da es gegen Alkali beständig war. — 3,5-Diphenyl-4-(4-methylphenyl)-isoxazolonyd (VI), C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Eine Suspension von 4-Methylnitrostilben in A. wird mit NH<sub>3</sub> gesätt. u. das Rk.-Prod. mit HCl erhitzt. Der Rückstand bildet aus viel A. lange schlanke Nadeln vom F. 171—172°. — Dibenzoyl-4-methylphenylmethanmonoxim, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Entsteht neben VI; aus Lg. nadelähnliche Krystalle, F. 160—161°. Es wird durch heiße HCl schnell in das entsprechende Isoxazol umgewandelt. — 3,5-Diphenyl-4-(4-methylphenyl)-isoxazol, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON. Aus VI durch Einw. von heißem alkoh. KOH. Nadeln, F. 193°. — 5-(4-Bromphenyl)-4-(4-methylphenyl)-3-phenylisoxazolonyd, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NBr. Durch Sättigen einer alkoh. Suspension von *p*-Bromphenylnitromethan u. VI mit NH<sub>3</sub>. Aus A. federförmige Nadeln, F. 182—183°. — 5-(4-Bromphenyl)-4-(4-methylphenyl)-3-phenylisoxazol, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>ONBr. Aus A. haarfeine Nadeln, F. 175°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2841—44. Dez. 1938. Medford, Mass., TUFTS College, PEARSON Memorial Labor.)

PANGRITZ.

David E. Worrall und Frederic Benington, Die Einwirkung von *p*-Toluidin und *p*-Phenyldiamin auf substituierte Nitrostyrole. (Vgl. vorst. Ref.) *p*-Phenyldiamin bildet mit 2- (I), 3- (II) u. 4-Nitro- (III), ferner 2-Methoxy-4-nitro- (IV) u. 2-Nitro-4-chlornitrostyrol (V) Additionsverb.; *p*-Toluidin reagiert mit V ähnlich. Vollständig negativ verhielten sich beide Amine gegenüber 2-Methoxy-, 4-Methoxy-, 2-Nitro-4-methoxy-, 2,4-Dimethoxy-, 2,4-Dimethoxy-6-nitro-, 3-Methoxy-4-oxy-, 3,4-Oxymethylen- u. 4-Chlornitrostyrol.

Versuche.  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -(2-methoxyphenyl)-äthylen, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N (vgl. C. 1934. II. 2820). Aus A. gelbe Prismen, F. 50°. —  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -(2-methoxy-4-nitrophenyl)-äthylen, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Aus A. gelbe Platten, F. 175—176°. — Die isomere 2-Nitro-4-methoxyverb. (Darst. analog) bildet aus A. mkr. kanariengelbe Krystalle vom F. 145—146°. — In alkoh. Lsg. wurden folgende Additionsverb. erhalten von *p*-Phenyldiamin (genau abgemessene Menge) mit: I, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>, bräunlichrote Platten, F. 147°; II, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>, rote mkr. Krystalle, F. 168°; III, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>, gelbe, mkr. Krystalle, F. 172°; IV, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>N<sub>8</sub>, orangefarbene Platten, F. 157—158°; V, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, goldglänzende Platten, F. 156—157°. Alle Rohprod. wurden durch Extraktion mit heißem A. gereinigt; alle Verb. schm. unter Zers. u. werden von alkoh. KOH leicht gelöst. —  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -(*p*-toluidino)- $\beta$ -(2-nitro-4-chlorphenyl)-äthan, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl. Aus A. bräunlichgelbe Platten, F. 136—137° (Zers.). Bildet ein Hydrochlorid. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2844—45. Dez. 1938.)

PANGRITZ.

David E. Worrall, Die Einwirkung von aromatischen Aminen auf 4-Nitro-2-chlornitrostyrol. (Vgl. vorst. Ref.) 4-Nitro-2-chlornitrostyrol (II) ist ungewöhnlich reaktionsfähig gegenüber aromat. Aminen. Es wurden Additionsverb. mit *o*- u. *m*-Toluidin, sowie mit *p*-Anisidin dargestellt (mit Anilin bzw.  $\beta$ -Naphthylhydrazin konnten keine erhalten werden). —  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -(2-chlorphenyl)-äthylen (I), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl. Aus A. lange gelbe Nadeln, F. 48°. —  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -(2-chlor-4-nitrophenyl)-äthylen (II), C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl. Aus I. Aus A. schlanke gelbliche Nadeln, F. 149—150°. —  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -(2-chlor-4-nitrophenyl)-äthylen (III), C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ClBr. Aus II. Aus A. gelbe prismat. Nadeln, F. 132—133°. Das Monobromderiv. von I, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NClBr, bildet gelbe Nadeln vom F. 60—61°. — *N,N'*-( $\alpha,\alpha'$ -Di-(2-chlorphenyl)- $\beta,\beta'$ -dinitrodiäthyl)-*p*-phenyldiamin, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Aus I u. dem Diamin. Aus A. gelbe Platten, F. 147—148° (Zers.). (Mit *p*-Toluidin bildet I keine Additionsverbindung.) —  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -(2-chlor-4-nitrophenyl)- $\beta$ -*p*-toluidinoäthan, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>ClBr. Aus III u. *p*-Toluidin. Aus A. goldgelbe Plättchen, F. 138° (Zers.). Keine Additionsverb. mit Anilin u. *m*-Toluidin. Mit *p*-Phenyldiamin entstanden dünne bräunliche Nadeln von unbeständigem F. (unter starker Zers.). — Aus II wurden die  $\beta$ -Deriv. mit folgenden Aminen (äquivalente Mengen in wenig A.) hergestellt: *o*-Toluidin, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl, goldfarbene schmale Platten, F. 117—118°; *m*-Toluidin, goldfarbene schmale Platten, F. 127—128°; *p*-Toluidin, goldfarbene schmale Platten, F. 130—131°; *p*-Anisidin, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl, gelbe Platten, F. 88—89°; Phenylhydrazin, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl, orangefarbene Prismen, F. 133—134°; *p*-Tolylhydrazin, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl, goldfarbene Platten, F. 127—128°. Alle Verb. wurden



aus A. kryst.; sie schm. unter Zersetzung. — *Deriv. des  $\alpha, \alpha'$ -Di-(2-chlor-4-nitrophenyl)- $\beta, \beta'$ -dinitrodiäthyls* mit:  $NH_3$ ,  $C_{16}H_{13}O_8N_6Cl_2$ , aus Bzl.-Lg. gelbliche schmale Platten, F. 118—119° (in alkoh. Lsg. tritt schnelle Zers. ein); *p-Phenylendiamin*,  $C_{22}H_{18}O_8N_6Cl_2$ , braungebe Platten (heißer A.), F. 201—202°; *Benzidin*,  $C_{28}H_{22}O_8N_6Cl_2$ , gelb mkr. Krystalle, F. 137—138°. — Negative Ergebnisse wurden mit Anilin, m-Anisidin,  $\beta$ -Naphthylamin,  $\beta$ -Naphthyl- u. m-Folylhydrazin, sowie mit m-Phenylendiamin erhalten. Mit Hydroxylamin, Hydrazin u. Piperidin entstanden nur Zers.-Produkte. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2845—46. Dez. 1938.)

PANGRITZ.

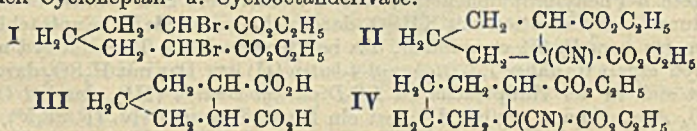
**Léo Marion**, *Beitrag zur Struktur der Distyrole*. Wird hochpolymerisiertes Styrol der Pyrolyse im Vakuum unterworfen, so entsteht ein partiell depolymerisiertes Prod., aus dessen Distyrolfraktion STAUDINGER u. STEINHOFFER (vgl. C. 1935. II. 827) durch katalyt. Polymerisation der Äthylenverb.  $\alpha, \gamma$ -Diphenylpropan isolierten; durch Oxydation der Distyrolfraktion erhielten sie  $\beta$ -Phenylpropiophenon u. schrieben aus Grund dieser Ergebnisse der Äthylenverb. die Struktur des 1,3-Diphenyl-3-buten zu. Ihre Verss. wurden von MIDGLEY, HENNE u. LEICESTER (vgl. C. 1937. I. 1034) wiederholt u. bestätigt. Da Vf. jedoch fand, daß reines  $\alpha, \gamma$ -Diphenylpropan bei der Oxydation in ausgezeichnete Ausbeute  $\beta$ -Phenylpropiophenon liefert, ist die Auffassung STAUDINGERS über die Struktur des pyrolyt. Distyrols nicht gültig. Da diese Frage leichter durch synthet. Methoden lösbar erschien, synthetisierte Vf. 1,3-Diphenyl-3-buten (I); hierzu wurde  $\alpha, \gamma$ -Diphenylbuttersäureäthylester zum entsprechenden Alkohol red., der bei Dehydratation mit  $KHSO_4$  oder  $H_2SO_4$  I lieferte, das bei Oxydation mit acet.  $KMnO_4$  das erwartete  $\beta$ -Phenylpropiophenon ergab. I isomerisiert sich schnell beim Stehen; wurde es durch Dehydratation mit  $KHSO_4$  dargestellt, so wurde es hauptsächlich in ein kryst. Isomeres vom F. 47° verwandelt, das bei der Ozonolyse Benzaldehyd u. Hydratropaaldehyd ergab u. daher 1,3-Diphenyl-1-buten (II) ist. Das mit  $H_2SO_4$  dargestellte I isomerisiert sich in der Hauptsache zu 1,3-Diphenyl-2-buten (III), das bei Oxydation mit  $KMnO_4$  Acetophenon ergibt. I liefert ein kryst. Dibromderiv. (F. 86,5°), aus dem durch Br-Abspaltung kryst. I zurückgewonnen wird; letzteres ist instabil u. leicht oxydierbar. STOERMER u. KOOTZ (vgl. C. 1929. I. 53) erhielten aus Zimtsäure ein fl. Distyrol, das bei der Oxydation Benzoesäure u. Hydratropaaldehyd lieferte u. daher ein 1,3-Diphenyl-1-buten ist; aus diesem Distyrol stellten sie 3 kryst. Dibromderiv. (F. 129, 122 u. 79°) her. Bei Nachbearbeitung ihrer Verss. isolierte Vf. 2 Dibromderiv. vom F. 129° (Misch-F. 102°), während das 3. nicht kryst. erhalten werden konnte, u. auch Impfen der Mutterlaugen mit dem kryst. Isomeren vom F. 86,5° keine Krystallisation bewirkte. Da II in cis-trans-isomeren Formen auftreten kann, deren jede 2 Dibromderiv. ergibt, ist es wahrscheinlich, daß der kryst. KW-stoff (F. 47°) das trans-Isomere, das fl. Distyrol von STOERMER u. KOOTZ die cis-Verb. ist; das Dibromid vom F. 86,5° wäre dann das noch ausstehende der 4 theoret. möglichen Dibromide. Wenn pyrolyt. Distyrol wirklich I wäre, dann sollte es möglich sein, nach der Bromierung aus dem Prod. das kryst. Dibromderiv. vom F. 86,5° des isomeren II zu isolieren, das so leicht aus ihm entsteht. Eine Polystyrolfraktion vom durchschnittlichen Mol.-Gew. 8000 wurde in üblicher Weise im Vakuum pyrolysiert u. die Distyrolfraktion isoliert; diese konnte jedoch nicht durch Animpfen mit kryst. II bzw. nach Bromierung mit dem Dibromderiv. vom F. 86,5° zur Krystallisation gebracht werden.

**Versuche.**  $\alpha, \gamma$ -Diphenylbuttersäure,  $C_{16}H_{16}O_2$ , 1. durch CLEMMENSEN-Red. von  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure nach KOHLER u. KIMBALL (C. 1934. I. 385), 2. aus Na-Phenylmalonester mit Phenyläthylbromid, Verseifung des erhaltenen Phenylphenyläthylmalonesters u. Dest. der Säure im Vakuum, Prismen aus PAe., F. 75°. —  $\alpha, \gamma$ -Diphenylbutylalkohol, durch Red. des Äthylesters der vorigen nach BOUVEAULT, Kp.<sub>1</sub> 174—180°. — Dehydratation des vorigen mit  $KHSO_4$  lieferte 1,3-Diphenyl-3-buten (I), Kp.<sub>2-3</sub> 140°, das bei Oxydation mit acet.  $KMnO_4$  Benzoesäure u.  $\beta$ -Phenylpropiophenon, F. 75° aus PAe. (Oxim, aus PAe. F. 87—88°) ergab. — Bromierung von I in Chlf. führte zu einem Dibromid  $C_{16}H_{10}Br_2$ , aus Methanol F. 86,5°. — 1,3-Diphenyl-1-buten (II),  $C_{16}H_{16}$ , aus vorigem Dibromid mit Zn-Staub in A., Kp.<sub>1</sub> 130—140°, aus Methanol F. 47—47,5°; lieferte bei erneuter Bromierung voriges zurück. Wurde I, das einige Zeit gestanden hatte, mit einem Krystall vom F. 47° geimpft, so schieden sich Krystalle aus, die mit II ident. waren. Ozonisierung von II ergab Benzaldehyd (Semicarbazon F. 222—223°) u. Hydratropaaldehyd (Semicarbazon F. 147—148°), Oxydation mit  $KMnO_4$  Benzoesäure, mit  $CrO_3$  Benzaldehyd. — Dehydratation von  $\alpha, \gamma$ -Diphenylbutylalkohol mit 20%/ig.  $H_2SO_4$  lieferte ebenfalls I; aus diesem entstand beim Stehen ein Prod., das bei Oxydation mit acet.  $KMnO_4$   $\beta$ -Phenylpropiophenon u. Acetophenon



(Semicarbazon F. 207°) neben etwas Benzoesäure u. wahrscheinlich Phenyllessigsäure ergab. Die Bldg. von Acetophenon kann nur durch die Ggw. von 1,3-Diphenyl-2-buten (III) im Gemisch erklärt werden. Da nach STÖRMER u. KOOTZ (l. c.) cis-II durch  $H_2SO_4$  zu III isomerisiert wird, ist es wahrscheinlich, daß in diesem Falle etwas I zu II isomerisiert wird, das dann durch die  $H_2SO_4$  in III übergeht. Bei Bromierung von III fand HBr-Entw. statt, doch konnte das erhaltene Öl nicht kryst. erhalten werden. — Es werden sodann die Pyrolyse von hitzopolymerisiertem Styrol u. die Verss. mit der Di-styrolfraktion (Kp.<sub>3</sub> 144—150°), die oben erwähnt wurden, beschrieben. —  $\alpha,\gamma$ -Diphenylpropan, durch CLEMMENSEN-Red. von  $\beta$ -Phenylpropiofenon, Kp.<sub>2</sub> 124°, lieferte ein Tetranitroderiv., aus Chlf.-A. F. 169°, u. bei Oxydation mit  $CrO_3$ -Eisessig  $\beta$ -Phenylpropiofenon, F. 75° (Oxim, F. 87°). (Canad. J. Res. 16. Sect. B. 213—17. Juni 1938. Ottawa, Can., National Research Labor.) SCHICKE.

**Reynold C. Fuson und Wayne Cole**, Anwendung des Cyanesterringschlusses auf fünf- und sechsgliedrige Ringe. (Vgl. C. 1936. II. 3392.) Die zur Darst. von Cyclobutanderivv. angewandte Umsetzung von  $\alpha,\alpha'$ -Dibromadipinsäureestern mit NaCN läßt sich auch auf die Darst. von Cyclopentan- u. Cyclohexanderivv. übertragen.  $\alpha,\alpha'$ -Dibrompimelinsäurediäthylester (I) geht bei Behandlung mit NaCN in absol. A. in II über, das bei nachfolgender Hydrolyse u.  $CO_2$ -Abspaltung cis- u. trans-III liefert. In analoger Weise erhält man aus  $\alpha,\alpha'$ -Dibromkorksäureester u. NaCN IV, das in trans-V übergeführt wurde. Bei Verss. mit  $\alpha,\alpha'$ -Dibromazelaensäurediäthylester u.  $\alpha,\alpha'$ -Dibromsebacinsäurediäthylester entstanden keine nachweisbaren Mengen der entsprechenden Cycloheptan- u. Cyclooctanderivate.



Versuche.  $\alpha,\alpha'$ -Dibrompimelinsäurediäthylester (I), durch Bromieren von Pimelylchlorid bei 75° u. Verestern des Prod. mit absol. A. Kp.<sub>17</sub> 193—199°, Kp.<sub>5</sub> 171—178°,  $n_D^{20} = 1,4880$ . 1-Cyanocyclopentan-1,2-dicarbonssäurediäthylester,  $C_{12}H_{17}O_4N$  (II), bei 60-std. Kochen von I mit NaCN in absol. A. Kp.<sub>3,5</sub> 135—136°, Kp.<sub>2</sub> 126—128°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,108,  $n_D^{20} = 1,4560$ . Liefert bei 30-std. Kochen mit konz. HCl trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonssäure, F. 161°, u. cis-Cyclopentan-1,2-dicarbonssäure, Nadeln, F. 139°, isoliert über das durch Erhitzen mit Acetanhydrid erhaltene Anhydrid,  $C_7H_8O_3$ , Nadeln aus PAe., F. 73,5—74°, das beim Kochen mit Anilin in das Phenylimid, F. 89°, übergeht. —  $\alpha,\alpha'$ -Dibromkorksäurediäthylester, durch Erwärmen von Suberylchlorid mit 2 Mol Br auf 60° u. Verestern des Prod. mit absol. A. Kp.<sub>3</sub> 165—167°,  $n_D^{20} = 1,4873$ . 1-Cyan-1,2-cyclohexandicarbonssäurediäthylester,  $C_{13}H_{19}O_4N$  (IV), aus dem vorigen u. NaCN in absol. A. bei 50-std. Kochen. Kp.<sub>2</sub> 129—130°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,082,  $n_D^{20} = 1,4570$ . Liefert bei 30-std. Kochen mit 20%ig. HCl eine bei 180 bis 184° schm. Säure (wahrscheinlich Gemisch von cis- u. trans-V), die beim Erhitzen mit konz. HCl auf 160° im Rohr in reine trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonssäure (trans-V), F. 221°, übergeht. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1237—39. Mai 1938. Urbana [Ill.], Univ. of Illinois.) OSTERTAG.

**Herman Alexander Bruson und John W. Eastes**, Friedel-Craftssche Kondensation mit Arylalkylenätherchloriden. Aryloxyalkylenäther des Typus  $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  u.  $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  kondensieren sich mit Säureanhydriden, Acylhaliden, Alkylhaliden oder olefin. Verb. in Ggw. von  $AlCl_3$  unter Bldg. der entsprechenden im Kern acylierten oder alkylierten Derivv., ohne nennenswerte Sprengung der Ätherbindungen oder Eliminierung des endständigen Cl-Atoms. Vff. beschreiben eine Reihe solcher Acylierungen mit Phthalsäure-, Bernsteinsäure-, Maleinsäure- u. Essigsäureanhydrid u. Alkylierungen mit Butylchlorid, Caprylalkohol, Diisobutylen u. Laurylalkohol. Während im Falle des Phthalsäureanhydrid die Einführung einer o-ständigen Cl-,  $CH_3$ - u.  $OCH_3$ -Gruppe in den Phenylrest des angewandten Chloralkylenäthers die Kondensation nicht beeinflusst, erfolgt bei p-ständiger  $CH_3$ -Gruppe keine Kondensation, u. Vff. folgern hieraus, daß die p-Stellung zur Phenolätherbindung von der eintretenden Phthaloylgruppe besetzt wird. Bei den Alkylierungsprodd. wurde Stellung u. Konfiguration der Alkylgruppen nicht bestimmt.

Versuche.  $\beta$ -Chloräthoxyäthoxybenzoyl-o-benzoesäure,  $C_{15}H_{17}O_5Cl$ , aus  $\beta$ -Phenoxy- $\beta$ -chlordiäthyläther (I) mit Phthalsäureanhydrid (+  $AlCl_3$ ) in  $CS_2$  bzw. Bzl.,



Krystalle aus Eisessig, F. 123—124°. —  $\beta$ -Chloräthoxybenzoyl-*o*-benzoesäure, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus  $\beta$ -Phenoxyäthylchlorid mit Phthalsäureanhydrid (+ AlCl<sub>3</sub>) in CS<sub>2</sub>, aus Bzl. F. 145°. — 4-[ $\beta$ -Chloräthoxyäthoxy]-3-chlorbenzoyl-*o*-benzoesäure, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, aus  $\beta$ -[2-Chlorphenoxy]- $\beta'$ -chlordiäthyläther mit Phthalsäureanhydrid wie oben, aus Eisessig F. 85°. — 4-[ $\beta$ -Chloräthoxyäthoxy]-3-methylbenzoyl-*o*-benzoesäure, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>Cl, aus  $\beta$ -[2-Methylphenoxy]- $\beta'$ -chlordiäthyläther wie voriges, aus Essigsäure F. 87—88,5°. — 4-[ $\beta$ -Chloräthoxyäthoxy]-3-methoxybenzoyl-*o*-benzoesäure, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>Cl, aus  $\beta$ -[2-Methoxyphenoxy]- $\beta'$ -chlordiäthyläther wie vorige, aus Essigsäure F. 188—190°. — [2- $\beta$ -Chloräthoxyäthoxy]-naphthylol-*o*-benzoesäure, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>Cl, wie vorige mit  $\beta$ -2-Naphthoxy- $\beta'$ -chlordiäthyläther aus Bzl., dann Eisessig F. 125°. — 4-[ $\beta$ -Chloräthoxyäthoxy]-benzoyl- $\beta'$ -propionsäure, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus I mit Bernsteinsäureanhydrid (+ AlCl<sub>3</sub>) in CS<sub>2</sub>, aus Bzl., dann Äthylendichlorid F. 97—98°. — 4-[ $\beta$ -Chloräthoxyäthoxy]-benzoyl- $\beta'$ -acrylsäure, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus I mit Maleinsäureanhydrid wie voriges, hellgelbe Krystalle aus Bzl., F. 100°. —  $\beta$ -[4-Acetylphenoxy]- $\beta'$ -chlordiäthyläther, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus I mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid wie oben, gelbes Öl, Kp.<sub>10</sub> 210—222°. —  $\beta$ -Butylphenoxy- $\beta'$ -chlordiäthyläther, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus I mit *n*-Butylchlorid wie oben, Öl, Kp.<sub>9</sub> 185°. —  $\beta$ -[*p*-( $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethylbutylphenoxy)]- $\beta'$ -chlordiäthyläther, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus I mit Diisobutylen (+ 98°/oig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Kp.<sub>1</sub> 157—167°. —  $\beta$ -[*sek*-Octylphenoxy]- $\beta'$ -chlordiäthyläther, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus I mit Octanol-(2) (+ „Tonsil“), Kp.<sub>3</sub> 175—185°. —  $\beta$ -Dodecylphenoxy-äthylchlorid, aus  $\beta$ -Phenoxyäthylchlorid mit Laurylalkohol wie voriges, Kp.<sub>1</sub> 185—195°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2502—05. 8/10. 1938. Philadelphia, Pa., RÖHM & HAAS Comp., Inc.)

Gustav Wanag und Arnold Lode,  $\beta$ -Oxim des Indandions-(1,3) oder 2-Nitrosoindandion-(1,3)? Das von WISLICENUS aus HNO<sub>2</sub> u. Indandion-(1,3) erhaltene vermeintliche  $\beta$ -Oxim des Indandions-(1,3) ist 2-Nitrosoindandion-(1,3), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N (I). I läßt sich mit HNO<sub>2</sub> u. auch mit HNO<sub>2</sub> zum 2-Nitroindandion-(1,3), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N + 2 H<sub>2</sub>O, Nadeln, F. 115°, oxydieren, das durch sd. Amciscensäure wieder zu I red. wird. Mit Br<sub>2</sub> liefert I 2,2-Dibromindandion-(1,3), C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus A., F. 178°. Das hierbei entstehende instabile Zwischenprod., Bromnitrosoindandion, konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Beim längeren Erhitzen von I mit  $\alpha$ -Aminosäuren in wss. Lsg. tritt die Ninhydrinkr. auf. — Natriumnitroindandionat, C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>NNa, aus Indandion u. NaNO<sub>2</sub> in Eisessig, blaßgelbe Schuppen. (Ber. dtsch. chem. Ges. 72. 49—51. 11/1. 1939. Riga, Univ.)

Charles C. Price und Joseph M. Ciskowski, Die Alkylierung von Naphthalin mit Alkoholen und Borfluorid. Der Mechanismus der Reaktion. Nach MCKENNA u. SOWA (C. 1937. II. 2342) liefert die Alkylierung von Bzl. mit Alkoholen in Ggw. von BF<sub>3</sub> neben monoalkylierten Bzl.-Deriv. disubstituierte Prodd., bei denen die zweite Alkylgruppe in *p*-Stellung zu der bereits vorhandenen eintritt. Da diese Orientierung von der sonst bei der Alkylierung nach FRIEDEL-CRAFTS üblichen verschied. ist, untersuchten Vff. die Alkylierung von Naphthalin mit Isopropylalkohol, Cyclohexylalkohol, tert.-Butylalkohol u. Benzylalkohol in Ggw. von BF<sub>3</sub>, um festzustellen, ob auch hier ein Unterschied in der Orientierung besteht. Die monoalkylierten Prodd. bestanden jedoch hauptsächlich aus dem  $\beta$ -Isomeren, mit Ausnahme des Benzylalkohols, wo  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin als Hauptprod. entstand neben geringen Mengen des  $\beta$ -Isomeren. SOWA nahm als Mechanismus für die Alkylierungsrkk. in Ggw. von BF<sub>3</sub> die prim. Bldg. eines Olefins an, an das sich dann die aromat. Verb. unter dem Einfl. des Katalysators addiert, u. Vff. konnten im Falle der Rk. von Naphthalin mit Cyclohexen zeigen, daß direkte katalyt. Addition einer aromat. Verb. an ein Olefin in Ggw. dieses Katalysators möglich ist. Gegen diesen Mechanismus spricht jedoch die Tatsache, daß Cyclohexanol, das leicht mit Naphthalin reagiert, nach Behandlung mit BF<sub>3</sub> unter schärferen Bedingungen als sie für die Alkylierung erforderlich sind, quantitativ zurückerhalten wird, u. daß keine Spuren Olefin nachweisbar sind; im Falle der Benzylgruppe ist die Bldg. eines Olefins als Zwischenprod. unmöglich. Für die katalyt. Wrkg. des BF<sub>3</sub> bei aromat. Alkylierung nehmen Vff. einen Mechanismus an, der die Bldg. von Alkylkationen einschließt, die dann mit dem aromat. Kern reagieren. Die Tatsache, daß AlCl<sub>3</sub> vorwiegend zur Bldg. von *m*-, wie auch *o*- u. *p*-dialkylierten Prodd. beim Bzl. führt, während mit BF<sub>3</sub> fast ausschließlich das *p*-Isomere entsteht, erklären Vff. aus der Umkehrbarkeit der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion. Bei Anwendung von Alkoholen (statt Alkylhaliden) wird das gebildete W. den Katalysator hydrolysieren u. dadurch die Umkehrbarkeit verhindern. Da die Umkehr der Alkylierung in der Substitution einer Alkylgruppe durch H besteht, u. im 1,3,4-Trialkylbenzol sowohl die 1- als auch die 3-Gruppe ein-



tretenden H in die 4-Stellung dirigieren, entsteht folglich m-Dialkylbenzol; der in geringerem Maße eintretende Ersatz der 1-Alkylgruppe würde zum o-Isomeren führen, das im Falle der BF<sub>3</sub>-Alkoholrk. nicht auftritt.

**Versuche.** Zur Alkylierung von Naphthalin wurde der KW-stoff in den verschied. Alkoholen gelöst u. BF<sub>3</sub> eingeleitet. Erhalten wurden: mit Cyclohexylalkohol 63% *β*-Cyclohexylnaphthalin, Kp.<sub>15</sub> 190—195°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5973, d<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,020, M<sub>D</sub> = 69,7 (ber. 69,95) u. 9% *Dicyclohexylnaphthalin*, Kp.<sub>7</sub> 215—225°; mit tert.-Butylalkohol 62% *β*-tert.-Butylnaphthalin, Kp.<sub>13</sub> 140—145°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5685, d<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,979, M<sub>D</sub> = 58,3 (ber. 60,1) u. 5% *Di-tert.-butylnaphthalin*, Kp.<sub>13</sub> 180—185°; mit Isopropylalkohol bei Anwendung von 1,5 Mol. 35% *β*-Isopropyl-naphthalin, Kp.<sub>760</sub> 265—270°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5775, d<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,974, M<sub>D</sub> = 57,5 (ber. 55,5), bei Anwendung von 4 Mol. 57% *Triisopropyl-naphthalin*, Kp.<sub>760</sub> 265—270°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5566, d<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,946, M<sub>D</sub> = 86,6 (ber. 87,15); mit Benzylalkohol 28% *α*-Benzyl-naphthalin, Kp.<sub>9</sub> 200—205°, F. 58°, 15% *Dibenzyl-naphthalin*, Kp.<sub>9</sub> 265—275°, 2% *β*-Benzyl-naphthalin u. 20% *Tribenzyl-naphthalin*, Kp.<sub>9</sub> 320—330°. — Bei 1½-std. Erwärmen von mit BF<sub>3</sub> gesätt. Cyclohexanol auf 100° entstand kein Cyclohexen; der Alkohol wurde nach Zers. des BF<sub>3</sub>-Komplexes quantitativ zurückgewonnen. — Durch Einleiten von BF<sub>3</sub> in eine Lsg. von Naphthalin in Cyclohexen wurde in 35%ig. Ausbeute *β*-Cyclohexylnaphthalin erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2499—2502. 8/10. 1938. Urbana, Ill., Univ.) SCHICKE.

**Lydia Monti**, *Über die oxydierende Wirkung des Selendioxyds. Oxydation von Acenaphthen.* Die Oxydation von *Acenaphthen* kann entweder in Eisessig ausgeführt werden, oder SeO<sub>2</sub> kann auf trocknes *Acenaphthen* bei einer Temp. zwischen 150 u. 200° einwirken, wobei die Prodd. dieselben sind. Die besten Resultate werden erzielt, wenn ein Überschuß von SeO<sub>2</sub> in kleinen Portionen zu geschmolzenem *Acenaphthen* hinzugefügt u. im Metallbad auf 150—170° erhitzt wird. Das Rk.-Prod. wird im Dampfstrom destilliert. Zusammen mit nicht in Rk. getretenem *Acenaphthen* wird *Acenaphthylene*, gelbe Prismen, F. 92—93°, erhalten, das Brom addiert zu *1,2-Dibromacenaphthen*, F. 121—122°. Nach der Dest. bleibt eine gelbe Substanz zurück, die sich als *cis-Acenaphthenglykol* erweist, glänzende Nadeln, F. 210—212°. Identifiziert wurde die Verb. durch das *Diacetylderiv.*, F. 130—131°, u. durch die Oxydation zum entsprechenden Aldehyd, F. 130°. Aus den Mutterlaugen wurde das *trans-Acenaphthenglykol* erhalten, F. 157—158°. Neben dem *Acenaphthylene* u. dem *Acenaphthenglykol* bilden sich bei der Oxydation mit SeO<sub>2</sub> sehr geringe Mengen anderer Oxydationsprodd., wie *Acenaphthenon*, das jedoch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. (Gazz. chim. ital. 68. 608—12. Sept. 1938. Rom, Univ.) FIEDLER.

**A. Windaus** und **K. Raichle**, *Über einige Derivate des 3,4-Benzpyrens.* (Vgl. C. 1938. I. 3771; vgl. auch VOLLMANN u. Mitarbeiter, C. 1937. II. 3158.) Das l. c. beschriebene Acetylbenzpyren (I) liefert bei vorsichtiger Oxydation ein Acetyl-3,4-benzpyrenchinon (II); ebenso liefert die Benzpyrencarbonsäure aus I bei Oxydation eine Benzpyrenchinoncarbonsäure, die bei Dest. CO<sub>2</sub> abspaltet u. in 3,4-Benzpyren-5,8-chinon (III) übergeht. Die Chinongruppen von II befinden sich also in 5,8-Stellung. Bei weiterer Oxydation geht I in das Benzanthron-peri-dicarbonsäureanhydrid (IV) über. Da bei dieser Rk. die CH<sub>2</sub>CO-Gruppe verschwindet, muß sie an C<sub>9</sub> oder C<sub>10</sub> haften, weil sonst eine Benzanthrontricarbonsäure entstanden wäre. Die Stellung C<sub>10</sub> ist wahrscheinlicher, denn 3,4-Benzpyren liefert zwei isomere Chinone (5,8 u. 5,10), I aber nur eins (II), vermutlich weil C<sub>10</sub> durch die Acetylgruppe blockiert ist u. nur unter Abspaltung dieser oxydiert werden kann. I wäre also *10-Acetyl-3,4-benzpyren*. Von I ausgehend, wurden noch einige weitere Derivv. dargestellt. — Die cancerogene Wrkg. der Verb. wird noch geprüft.

**Versuche.** *10-Acetyl-3,4-benzpyren* (I). Die Darst. wurde verbessert; mit durch Luftfeuchtigkeit zers. AlCl<sub>3</sub> wurden größere Ausbeuten erhalten als mit reinem, frisch sublimiertem AlCl<sub>3</sub>. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus sd. Bzl. gelbe Nadeln, F. 186—187°; Ausbeute 66% der Theorie. Die verd. benzol. Lsg. fluoresciert blau bis violett; die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist rot mit schwach roter Fluorescenz. *Oxim*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON, aus Pyridin-CH<sub>3</sub>OH olivgelbe Plättchen, F. 254°; die verd. Lsg. fluoresciert violett. — *Diacetyl-3,4-benzpyren*, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Darst. aus den Komponenten in Bzl. mittels wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub>. Das an akt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbierte Rk.-Prod. wird mit Bzl.-Bzn. 1:1 eluiert; die nach Entfernung des unveränderten Benzpyrens u. des I verbleibende orangefarbene Zone wird mit Bzl. u. wenig CH<sub>3</sub>OH eluiert. Aus Trichloräthylen gelbe Nadeln, F. 244°; die verd. Lsg. fluoresciert blau. — *10-Äthyl-3,4-benzpyren* (V), C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>. Bei Red. von I nach CLEMMENSEN scheidet sich zunächst in kleiner Menge eine sehr wenig lösl. Verb.



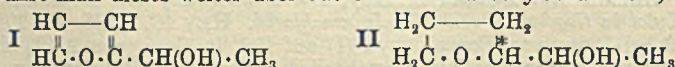
$C_{44}H_{26}O$  ab, die vielleicht ein Pinakolin ist; aus Monochlorbenzol u. Eisessig gelbe Blättchen, die erst oberhalb  $350^{\circ}$  schmelzen. Aus der Mutterlauge fällt V, das nach Reinigung aus A. in drusenförmig verwachsenen Nadeln vom F.  $112^{\circ}$  kryst. u. dessen benzol. Lsg. violett fluoresciert. *Pikrat*,  $C_{22}H_{16} \cdot C_6H_3O_7N_3$ , aus A. dunkelbraune Nadeln, F.  $163^{\circ}$ . — *10-Isopropenyl-3,4-benzpyren*,  $C_{23}H_{16}$ . Durch Einw. von  $CH_3 \cdot MgJ$  auf I u. darauffolgende Destillation. Nach Reinigung aus A. gelbe Blättchen, F.  $114-115^{\circ}$ . Die alkoh. Lsg. fluoresciert violett, die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist blau. *Pikrat*,  $C_{23}H_{16} \cdot C_6H_3O_7N_3$ , dunkelbraune Nadeln, F.  $164-165^{\circ}$ . — *3,4-Benzpyren-10-carbonsäure* (VI). Die l. c. beschriebene Darst.-Meth. aus I wurde insofern verbessert, als zur Oxydation (statt Jod u. KOH) Hypochloritlsg. verwendet wurde. Das zuerst anfallende Na-Salz bildet hellgelbe, verfilzte Nadeln, die sich in wss. A. lösen, aus dem dann die Säure als hellgelber voluminöser Nd. ausfällt. Aus sd. Anisol,  $C_6H_5Cl$  oder  $C_6H_5 \cdot NO_2$  gelbe Nadelchen, F. etwa  $318-319^{\circ}$ . Die wss. Lsgg. der Alkalisalze fluorescieren hellblau. *Methyläther*,  $C_{22}H_{14}O_2$ , aus Bzl.-Bzn. glänzende, gelbe rhomb. Blättchen vom F.  $181^{\circ}$  (Berichtigung). — CURTIUSScher Abbau von VI ergibt *10-Amino-3,4-benzpyren* (VII),  $C_{20}H_{13}N$ . Das *Hydrazid* von VI,  $C_{21}H_{14}ON_2$ , kryst. aus  $C_6H_5Cl$  in gelblichgrünen Nadelchen, die sich bei sehr raschem Erhitzen bei  $264-265^{\circ}$  zersetzen. Das *Kondensationsprod.* mit Aceton,  $C_{24}H_{18}ON_2$ , bildet schwach gelbe Nadeln vom F.  $310^{\circ}$ . Das *Azid* liefert mit Essigsäureanhydrid u. Eisessig *10-N-Acetylamino-3,4-benzpyren* (VIII),  $C_{22}H_{15}ON$ , aus Eisessig grünlichgelbe Nadeln, F.  $309^{\circ}$ , deren verd. Lsg. fluoresciert blauviolett. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist rot, geht aber bald in Violett über, Fluorescenz rein blau. Daneben entsteht in geringer Menge *N-Diacetylamino-benzpyren*,  $C_{24}H_{17}O_2N$ , aus Aceton gelbe Blättchen, F.  $190^{\circ}$ . — VIII wird auch aus dem *Oxim* von I durch BECKMANNsche Umlagerung erhalten. Verseifung von VIII mit alkoh. HCl ergibt das *Hydrochlorid* VII; das daraus freigemachte Amin wird getrocknet, in Bzl. gelöst u. so durch  $Al_2O_3$  geschickt. Die Lsg. läuft mit gelber Farbe durch u. nach Einengung fallen gelbe derbe Nadeln von VII, die bei  $211^{\circ}$  schmelzen. Bisweilen färbt sich die Lsg. aber dunkel, u. VII kryst. schlecht; aus solchen Lsgg. erhielten Vff. gelegentlich einen in fast schwarzen Nadeln krystallisierenden, noch nicht untersuchten Stoff. Die Lsgg. von VII fluorescieren grünblau. [Das l. c. aus dem Mononitrobenzpyren dargestellte Aminobenzpyren ist in F. ( $235^{\circ}$ ) u. Farbrrkk. deutlich verschied. von VII.] *Pikrat*,  $C_{20}H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ , aus  $CH_3OH$  glänzende braune Nadeln, F.  $161^{\circ}$  (Zers.). — *10-Acetyl-3,4-benzpyren-5,8-chinon*,  $C_{22}H_{13}O_3$  (II). Aus I durch Oxydation mit  $CrO_3$ -Eisessig. Aus heißem Benzoesäureäthylester tiefrote, büschelförmig angeordnete Nadeln, F. etwa  $260^{\circ}$  (Zers.), im Hochvakuum bei  $190^{\circ}$  sublimierbar. — *10-N-Acetylamino-3,4-benzpyren-5,8-chinon*,  $C_{22}H_{13}O_2N$ . Aus VIII mittels Bichromat- $H_2SO_4$ . Aus  $C_6H_5Cl$  orangefere Nadeln, F.  $290^{\circ}$  unter Schwarzfärbung. — *3,4-Benzpyren-5,8-chinon-10-carbonsäuremethylester*,  $C_{22}H_{13}O_4$ . Darst. aus dem Methylester von VI. Aus Aceton,  $CCl_4$  oder  $C_6H_5Cl$  Krystalle, F.  $302^{\circ}$  (Zers.). — *3,4-Benzpyren-5,8-chinon-10-carbonsäure* entsteht aus VI durch Oxydation mit  $CrO_3$ -Eisessig in dunkelroten Flocken, die beim Erhitzen im Hochvakuum auf  $240^{\circ} CO_2$  abspalten unter Bldg. von *3,4-Benzpyren-5,8-chinon* (III),  $C_{20}H_{10}O_2$ . — *Benzanthron-peri-dicarbonsäureanhydrid* (IV),  $C_{19}H_8O_4$ , Darst. aus I durch weitergehende Oxydation mittels  $CrO_3$ -Eisessig. Nach Sublimation im Hochvakuum oder durch Krystallisation aus Nitrobenzol oder Anisol gelbe Kryställchen, F.  $364-365^{\circ}$ . — *5-Chlor-3,4-benzpyren*,  $C_{20}H_{11}Cl$ . Aus Benzpyren u. Sulfurylchlorid in  $CCl_4$ . Aus Bzl.- $CH_3OH$  glänzende gelbe Blättchen, F.  $210^{\circ}$ ; die Lsg. fluoresciert violett. Im Hochvakuum bei  $190^{\circ}$  sublimierbar. — *3,4-Benzpyren-5-nitril* (IX),  $C_{21}H_{11}N$ . Aus vorst. Chlorid mit  $CuCN$ . Aus Chlf.- $CH_3OH$  rein gelbe Nadeln, F.  $236-237^{\circ}$ ; die Lsgg. fluorescieren hellblau. — *Benzpyren-5-aldehydoxim*,  $C_{21}H_{13}ON$ . Aus wssr. Pyridin gelbgrüne Blättchen, F.  $241-243^{\circ}$  (Zers.). Die Chlf.-Lsg. fluoresciert grünlich; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist weinrot. — Aus diesem Oxim läßt sich ebenfalls IX gewinnen (*Rennhak*); dessen Chlf.-Lsg. fluoresciert violett, die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist gelbgrün. (Liebig's Ann. Chem. 537. 157-70. 9/1. 1939. Göttingen, Univ.) PANGRITZ.

Harry Ellison und Donald H. Hey, *Die Einwirkung von Benzaldehyd auf o-, m- und p-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. HEY (C. 1935. II. 1701) hat gefunden, daß bei Einw. von Benzaldehyd (I) auf Bzl. in Ggw. von  $AlCl_3$  ein Gemisch von Anthracen u. Triphenylmethan entsteht; bei der analogen Rk. zwischen I u. Toluol wurde ein Gemisch von 2,6- u. 2,7-Dimethylantracen erhalten, wie es auch aus Methylendichlorid (II) u. Toluol in Ggw. von  $AlCl_3$  entsteht. Es war folgert worden, daß die KW-stoffkerne allein die beiden endständigen Ringe des Anthracens (bzw. die 3 Ringe des Triphenylmethans) liefern, u. daß der aromat. Aldehyd lediglich die meso-



C-Atome im Anthracenmol. (bzw. das Methan-C-Atom im Triphenylmethan) ergänzt. Gestützt wurden diese Schlüsse durch die Tatsachen, daß statt des arom. Aldehyds auch Furfuraldehyd bzw. ein Gemisch von CO + HCl verwendet werden konnte, ohne daß die Rk.-Ergebnisse sich änderten. Vff. fanden nun, daß bei Einw. von trockenem CO allein auf kochendes Bzl. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> nur eine Spur Triphenylmethan (F. 90 bis 91°) entsteht, während, wenn CO + HCl angewandt wird, etwas Anthracen (identifiziert als Anthracen) gebildet wird. Wenn CO allein mit Bzl. in Ggw. von AlBr<sub>3</sub> (statt AlCl<sub>3</sub>) umgesetzt wird, entsteht wenig Anthracen. In keinem der Verss. ist jedoch I-Bldg. wahrnehmbar. Es ist also sicher, daß der arom. Aldehyd als Zwischenprod. in der Rk. keine wesentliche Rolle spielt. — Bei Einw. von I auf Xylol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> können folgende *Tetramethylanthracene* gebildet werden: mit m-Xylol 1,3,5,7 u. 1,3,6,8, mit p-Xylol nur 1,4,5,8 u. mit o-Xylol die 4 möglichen 1,2,5,6, 1,2,6,7, 1,2,7,8 u. 2,3,6,7. Unberücksichtigt ist dabei, daß Wanderungen von CH<sub>3</sub>-Gruppen stattfinden können, u. daß die Bldg. von Isomeren u. von stärker oder schwächer methylierten Anthracenen zu erwarten ist. Ferner dürften in Analogie zu den l. c. beschriebenen Verss. Trixylylmethane entstehen. — Einw. von I auf m-Xylol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> ergab das erwartete Gemisch von 1,3,5,7- u. 1,3,6,8-*Tetramethylanthracen*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>, nach mehreren Krystallisationen aus A. gelbliche Platten vom F. 163—164°. Das ist auch der F. des reinen 1,3,5,7-Tetramethylanthracens. Daß es sich aber um das vorst. Gemisch handelt, wurde dadurch bewiesen, daß Oxydation des Gemisch der entsprechenden *Anthrachinone* vom F. 160—162°, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus A. gelbe Nadeln, ergab, das durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden konnte. Reines 1,3,5,7-*Tetramethylanthrachinon* schm. bei 235°. Neben den beiden Tetramethylanthracenen wurde bei der Rk. zwischen I u. m-Xylol noch ein weiterer KW-stoff der Zus. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>, wahrscheinlich ein *Trimethylanthracen*, vom F. 233—235°, gebildet, außerdem verblieb ein viscoser öliger Rückstand, ein Gemisch von Trixylylmethanen. Das gleiche Tetramethylanthracengemisch wie oben wurde auch bei der Einw. von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (II) auf m-Xylol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> (vgl. hierzu FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. Chim. Phys. 11 [1887]. 267) erhalten. — Bei Einw. von I auf p-Xylol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> wurde u. r. das 1,4,5,8-*Tetramethylanthracen* erhalten, nach mehreren Krystallisationen aus A. u. schließlich Bzl.-Gasolin Nadeln, F. 270° (korr.), das als 1,4,5,8-*Tetramethylanthrachinon*, gelbe Nadeln vom F. 258—260°, identifiziert wurde. Trixylylmethane waren wieder im Rückstand. Die entsprechende Rk. von II mit p-Xylol lieferte den gleichen KW-stoff (F. 260—265°), aus dem Oxydationsprod. ließ sich aber neben 1,4,5,8-*Tetramethylanthrachinon* (F. 256—258°) noch ein zweites *Tetramethylanthrachinon*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, isolieren, das bei 223—226° schm. u. wahrscheinlich durch Wanderung einer oder mehrerer CH<sub>3</sub>-Gruppen entstanden ist. — Durch die Einw. von I auf o-Xylol wie vorst. wurde nur 2,3,6,7-*Tetramethylanthracen* gebildet, nach mehreren Krystallisationen aus Bzl. schwach gelbe Nadeln, F. 304° (korr.) (vgl. BARNETT u. Mitarbeiter, C. 1934. I. 858, die den KW-stoff aus II u. o-Xylol erhielten). Aus theoret. Gründen u. in Analogie zu der l. c. beschriebenen Rk. mit Toluol ist auch nur ein β-methyliertes Anthracenderiv. zu erwarten. — Es wurde schließlich untersucht, ob die Rk. mit I auch auf einen festen KW-stoff, der in einem geeigneten inerten Lösungsm. gelöst ist, anwendbar ist. Bei Einw. von I auf Diphenyl in CS<sub>2</sub>-Lsg. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> wurde ein Prod. erhalten, das mit großer Wahrscheinlichkeit aus einer Mischung von 2,6- u. 2,7-*Diphenylanthracenen* bestand, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>, aus Bzl.-Gasolin Krystalle vom F. 312° (korr.); bei Oxydation mit Chromsäure entstand das entsprechende *Diphenylanthrachinongemisch*, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus A., F. 194—196°. Dasselbe Prod. wurde bei Verwendung von II (statt I) in obiger Rk. erhalten. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1847—53. Nov. Manchester, Univ.) PANGRITZ.

**Denis Duveen**, *Versuch einer partiellen asymmetrischen Synthese*. Die Hydrierung des α-Furylmethylcarbinols (I) von DUVEEN u. KENYON (C. 1936. II. 2361) gelingt bei Anwendung von RANEY-Ni bei 8 at u. 70—80°; das linksdrehende Carbinol (α<sub>5461</sub><sup>19</sup> = -23,85° [l = 1 dm]) liefert rechtsdrehendes *Tetrahydrofurylmethylcarbinol* (II), α<sub>5461</sub><sup>17</sup> = +8,86°. Führt man dieses weiter über das Chlorid in α-Furylathan über, so wird das



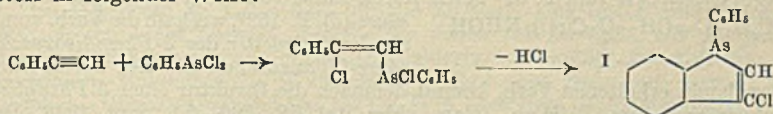
im akt. I vorhandene asymm. C-Atom wieder symm.; die Aktivität des erhaltenen α-Furylathans wäre auf das in II neu entstandene asymm. C-Atom (\*) zurückzuführen. α-Furylathan könnte auch aus inakt. II durch opt. Spaltung u. nachfolgende Chlorierung u. Red. dargestellt werden. Die Verss. scheiterten indessen einerseits an der Unmöglich-



keit, das zu II gehörige Chlorid darzustellen, u. an der unerwartet großen Löslichkeit von II, das mit W. in allen Verhältnissen mischbar ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1974—76. 27/6. 1938.) OSTERTAG.

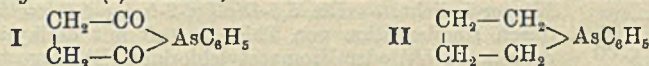
**Tommaso Ajello**, *Über die Oxydationsprodukte der Aminopyrrole*. I. Mitt. Vf. beginnt die Unters. der Oxydation von *Aminopyrrolen*. Als erstes Amin wird 2,3,5-Triphenyl-4-aminopyrrol gewählt, weil es leicht zugänglich und recht stabil ist. Als Oxydationsmittel benutzt Vf. Ferrichlorid, Chromsäureanhydrid, Perhydrol in saurer Lsg., K-Ferricyanid in alkal. Lsg. u. PbO<sub>2</sub> in neutraler Lösung. 2,3,5-Triphenyl-4-aminopyrrol wurde durch Red. von Isonitrosotriphenylpyrrol mit Al-Pulver in alkoh. Lsg. erhalten. F. 184°. Triphenylaminopyrrol wird in Essigsäure gelöst u. mit Ferrichlorid 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann in viel W. gegossen u. mit Ä. extrahiert. Aus der äther. Lsg. kryst. 2,3,5-Triphenylpyrrolenyl-(4)-hydroxylamin, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, F. 168°. Acetylverb., C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, F. gegen 150° (Zers.). Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (vgl. C. 1937. I. 1687), F. 177°. Bei der Oxydation von Aminotriphenylpyrrol mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig entsteht neben der Verb. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> eine farblose Substanz, F. 210°. Wenn die Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Essigsäure ausgeführt wird, entsteht neben der Verb. vom F. 168° eine gelbe Verb., F. 290°, die identisch ist mit der Substanz C aus Hydrazin und Isonitrosotriphenylpyrrol (vgl. C. 1936. II. 2365). Bei der Oxydation mit K-Ferricyanid in alkal. Lsg. bildet sich nicht die Verb. vom F. 168°, sondern eine rote Substanz vom F. 170° u. eine gelbe Substanz vom F. 256°. Mit PbO<sub>2</sub> entsteht ebenfalls die rote Substanz vom F. 170°. (Gazz. chim. ital. 68. 602—08. Sept. 1938. Palermo, Univ.) FIEDLER.

**Hirendra Nath Das-Gupta**, *Studien über Organoarsenverbindungen*. VIII. Synthese von Arsinolderivaten aus Phenylacetylen. (VII. vgl. C. 1938. I. 597.) Bei der Rk. von Phenyl-dichlorarsin mit Phenylacetylen addierte sich die Arsenverb. an den ungesätt. KW-stoff in folgender Weise:



Die Konst. des entstandenen Arsinolderiv. I wurde durch Oxydation zu o-Carboxy-diphenylarsinsäure bewiesen. — 1-Phenyl-3-chlorarsindol (I), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ClAs, aus Phenylacetylen u. Phenylarsendichlorid bei 140—150°, Kp.<sub>10</sub> 168—175°. Pikrat, gelbe Krystalle aus A., F. 115—116°. Mercurichloridverb., C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>AsHg, aus A., F. 232—233°. Methojodid, aus I mit CH<sub>3</sub>J bei 110° im Rohr. Aus A. nadelartige Krystalle vom F. 152—153°. Athojodid, Nadeln aus A., F. 161°. Mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bildete I o-Carboxy-diphenylarsinsäure, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>As, vom F. 166°. (J. Indian chem. Soc. 15. 495—97. Sept. 1938. Calcutta, Univ. College of Science.) HEIMHOLD.

**Hirendra Nath Das-Gupta**, *Studien über Organoarsenverbindungen*. IX. Synthese von Arsenanalogen des Succinimids. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Durch Anwendung der FITTIGSchen Synth. auf ein Gemisch aus Succinylchlorid u. Phenyl-dichlorarsin wurde Succinylphenylarsin (I) erhalten, dessen Konst. durch Red. zum bekannten Phenyl-



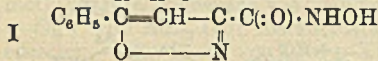
cyclotetramethylenarsin (II), sowie durch hydrolyt. Spaltung in Bernsteinsäure u. Phenylarsinoxyd bewiesen werden konnte. — Succinylphenylarsin (I), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>As, aus Succinylchlorid u. Phenyl-dichlorarsin mit Na in Bzl. in Ggw. von etwas Essigester, Kp.<sub>10</sub> 119 bis 120°. I zers. sich an feuchter Luft. Es wirkte stark reizend auf die Haut. Pikrat, F. 117°. Mercurichloridadditionsverb., C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>AsCl<sub>2</sub>Hg, aus A. Krystalle vom F. 245°. Methojodid, Nadeln aus A., F. 176°. Athojodid, F. 165—167°. — Phenylcyclotetramethylenarsin (II), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>As, aus I durch Red. mit Na u. A. in Toluol, Kp.<sub>15</sub> 125—130°. Mercurichloriddoppelsatz, F. 160—162°. Methylcyclotetramethylenphenylarsoniumjodid, F. 135—136°. (J. Indian chem. Soc. 15. 498—500. Sept. 1938. Calcutta, Univ. College of Science.) HEIMHOLD.

**Sigismondo Cusmano** und **Giorgio Sigillò**, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenacyl*. Bei der Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Diphenacyl wurden 2 Substanzen neutralen Charakters erhalten, eine vom F. 242° in geringer Menge, deren Unters. noch zurückgestellt wurde, u. eine in etwas größerer Menge der Formel C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, die sich als 5-Phenyl-3-benzoylisoazol erwies, u. die ident. ist mit der von AJELLO (vgl. C. 1938.



I. 3470) erhaltenen Verbindung. Mit Hydroxylamin entsteht aus dieser Verb. ein Furazanring, dessen Entbindung von AJELLO (vgl. C. 1938. I. 3773) erklärt wird. — *Diphenacyl* wird in HNO<sub>3</sub> (D. 1,40) gegossen u. auf dem sd. W.-Bad unter Umrühren erhitzt, wobei das *Diphenacyl* zuerst ölig wird u. dann in Lsg. geht. Die Fl. färbt sich braun u. entwickelt nitrose Gase. Hierauf wird die Fl. in W. gegossen u. die wss. Suspension mit Ä. extrahiert. Es bleibt eine geringe Menge einer Substanz zurück, die aus Essigsäure oder Toluol in gelblichen Blättchen F. 242° kristallisiert. Aus der äther. Extraktion erhält man *5-Phenyl-3-benzoylisoazol*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, gelbe Nadeln, F. 88—89°. *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Nadeln, F. 178—180°. *5-Phenyl-3-benzoylisoazol* liefert bei 1½-std. Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. alkoh. Lsg. unter Zusatz von etwas Na-Carbonat das *Oxim des 3-Phenyl-4-phenacyl-1,2,5-oxdiazols (Oxim des Phenylphenacylfurazans)*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 141°. Liefert mit Benzoylchlorid das *Benzoylderiv. des Oxims*, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Tafeln, F. 125°. (Gazz. chim. ital. 68. 596—99. Sept. 1938. Palermo, Univ.) FIEDLER.

**Sigismondo Cusmano und Giuseppina Massara**, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf den Äthylester der Phenacylacetonecarbonsäure*. Vff. untersuchen, welchen Einfl. die Einführung eines Radikals in eines der beiden Methylene des *Phenacylacetons* auf die Rk. mit HNO<sub>3</sub> hat. Als Ausgangsverb. wurde der *Äthylester der Phenacylacetonecarbonsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CO·CH<sub>3</sub> gewählt. Es entsteht ein Gemisch von Rk.-Prodd., u. man erhält außer verschied. Substanzen saurer Natur in geringer Menge ein neutrales Prod. in großen farblosen Prismen der Formel C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Dieses liefert mit Hydroxylamin ein saures Prod., C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, prismat. Nadeln, F. 177°, eine Hydroxamsäure, die durch Säuren Hydroxylamin u. eine Verb. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, F. 162°, liefert. Die Verb. vom F. 162° wurde identifiziert als *5-Phenylisoazolcarbonsäure-(3)*. Sie spaltet beim Schmelzen CO<sub>2</sub> ab u. wandelt sich in *Cyanacetophenon* um. Auch die Verb. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N vom F. 52° liefert durch Einw. von KOH *5-Phenylisoazolcarbonsäure-(3)*, F. 162°, weshalb die Verb. vom F. 52° als der *Äthylester der 5-Phenylisoazolcarbonsäure-(3)* anzusehen ist. Der durch Einw. von



Hydroxylamin erhaltenen Verb. kommt demnach die Struktur einer *5-Phenylisoazolcarboxyhydroxamsäure-(3)* (I) zu. (Gazz. chim. ital. 68. 566—70. Sept. 1938. Palermo, Univ.) FIEDLER.

**Wilbur J. Doran und H. A. Shonle**, *Dialkylthiazolidione*. Da ein großer Teil

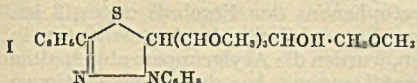
der bisher bekannten Sedativa u. Hypnotica die Gruppierung RR'—C—CO—NH—enthält, erschien den Vff. die Darst. u. Prüfung der eine analoge Atomanordnung aufweisenden *5,5-Dialkyl-2,4-thiazolidione* (I) wünschenswert. Die pharmakol. Prüfung von 5 Thiazolidionen u. 5 als Zwischenprodd. anfallenden 2-Iminothiazolidonen ergab — bei den letzteren allerdings nur mäßige — hypnot. Wirkungen nach oraler Applikation bei weißen Ratten. Da sich jedoch nach intravenöser Injektion der Na-Salze von I stets Zittern u. Krämpfe zeigten, erscheint eine prakt. Anwendbarkeit der Thiazolidione unwahrscheinlich. Bemerkenswert ist die kurze Dauer der sedativen u. anästhet. Wrkg. nach der Anwendung der Thiazolidione, die für einen schnellen Abbau der Verb. im

Körper spricht. — Die *5,5-Dialkyl-2-imino-4-thiazolidone* wurden durch Kondensation von Thioharnstoff mit dialkylierten Bromessigsäuren (A) oder Bromacetylchloriden (B) dargestellt u. durch Einw. von HCl zu den Thiazolidionen (I) hydrolysiert. Die substituierten Essigsäuren wurden aus den Malonestern erhalten u. bromiert, 2 von ihnen waren neu: *Äthylisobutylbromessigsäure*, Kp.<sub>2,5</sub> 121—125°; *Äthyl-1-methylbutylbromessigsäure*, Kp.<sub>1</sub> 120—125°. Die Bromacetylchloride entstanden aus den Dialkylacetylchloriden mit Brom. — *5,5-Dialkyl-2-imino-4-thiazolidone*: *Dialkyl* = *Diäthyl*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S, Darst. nach B; F. 237—238°. *Äthyl-n-propyl*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>S, Darst. nach A; F. 220—222°. *Äthylisobutyl*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>S, Darst. nach A; F. 225—227°. *Äthyl-sek-butyl*, Darst. nach B; F. 215—216°. *Äthyl-1-methylbutyl*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>S, Darst. nach A; F. 229—231°. — *5,5-Dialkyl-2,4-thiazolidione*: *Dialkyl* = *Diäthyl*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 78,0 bis 78,5°. *Äthyl-n-propyl*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS, Öl. *Äthylisobutyl*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NS, Öl. *Äthyl-sek-butyl*, F. 70—72°. *Äthyl-1-methylbutyl*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 105—107°. (J. org. Chemistry 3. 193—97. Juli 1938. Lilly Forschungslaborr.) HEIMHOLD.

**M. H. Wuyts und F. Vandervelden**, *Die Darstellung von tetramethylierten Glucodiazolinen*. Durch Einw. von α-Tetramethylglucose-(2,3,4,6) auf α-Phenyl-β-benzoylhydrazin wurden 2 isomere *Tetramethylglucodiazoline* (I) hergestellt, die sich in

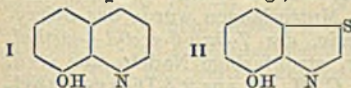


Löslichkeit u. Drehvermögen erheblich unterschieden. Nur die schwerer lösl. Verb. wurde aus A. kryst. erhalten u. zeigte  $[\alpha]_{5461}^{20} = -905^{\circ}$ , während die leichter lösl. Verb. sirupös blieb u. den Drehwert  $[\alpha]_{5461}^{20} = +1154^{\circ}$  besaß. Durch Erwärmen der alkoh. Lsgg. der beiden Formen auf ca. 78° im zugeschmolzenen Gefäß unter Licht-



abschluß wurde ein rapider Abfall der Drehung erzielt. Beide Formen ergaben binnen 12 Stdn. Lsgg. mit prakt. gleichem Drehwert  $[-+150^{\circ}$  für die (+)-,  $115^{\circ}$  für die (-)-Form], was für das Vorliegen desselben Gleichgewichtes spricht. Nach Erreichung des Gleichgewichtswertes war in beiden Fällen eine allmähliche Zunahme des Drehvermögens zu beobachten, die nach ca. 200 Stdn. etwa  $50^{\circ}$  betrug. Vielleicht handelt es sich hier um Umlagerung in Stereoisomere? Andere Verss., die unter etwas abgeänderten Bedingungen durchgeführt wurden, ergaben im Grunde analoge Resultate. Zur ins Einzelne gehenden Diskussion der abweichenden Ergebnisse vgl. Original. (Bull. Soc. chim. Belgique 47. 506—17. Aug./Sept. 1938. Brüssel, Univ.) HEIMHOLD.

H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser, *Zur Kenntnis der Eigenschaften isomerer und strukturähnlicher Verbindungen. IX. Vergleichende Untersuchungen mit 4-Oxybenzthiazol.* (VIII. vgl. C. 1939. I. 663.) Vff. stellen die Eigg. (F., Löslichkeit in W., Farbe u. pH der wss. Lsg.) des von ihnen dargestellten 4-Oxybenzthiazols (II) denen des 8-Oxychinolins (I) gegenüber. In II ist die Phenolstruktur stärker ausgeprägt. I u. II bildeten Mischkristalle. Mit II konnten Zn<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup> u. Cu<sup>++</sup> quantitativ gefällt werden, dagegen



nicht Mg<sup>++</sup> u. Al<sup>+++</sup>. Die quantitative Best. von II in den Ndd. ließ sich in Analogie zu dem bei I geübten Verf. durch Titration der Lsgg. der Ndd. in HCl mit KBr-KBrO<sub>3</sub>-Lsg. durchführen, wobei das sehr wenig lösl. 4-Oxy-5,7-dibrombenzthiazol abgeschieden wurde. Im Gegensatz zu I, bei dem nur die Zn-Verb. eine (gelbgrüne) Fluorescenz im ultravioletten Licht aufwies, fluorescierte neben der Zn-Verb. von II (hellblau) auch II selbst (hellgrün), sowie dessen Dibromderiv. (gelbweiß). Die Farbrrk. von I mit Vanadaten, Molybdaten u. Wolframaten in Ggw. von Essigsäure wurden von II nicht gegeben. Übereinstimmend war bei I u. II in Acetonlsg. die grünschwarze Fällung mit Fe<sup>+++</sup>. — 4-Oxy-5,7-dibrombenzthiazol, C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>ONSBr<sub>2</sub>, fiel bei der bromometr. Titration von II aus. Nadeln aus A., F. 203°. (Helv. chim. Acta 21. 1695—98. 1/12. 1938. Basel, Anst. f. anorgan. Chem.) HEIMHOLD.

R. D. Desai und M. Ekhlās, *Heterocyclische Verbindungen. IX. Cumarine aus substituierten Resacetophenonen und Acetessigester.* (VIII. vgl. C. 1938. II. 3683.) Zur Klärung des Einfl. konstitutioneller Faktoren auf den Verlauf der Cumarinkondensation untersuchten Vff. die Kondensation von 5-Äthylresacetophenon, Orcacetophenon, Gallacetophenon, Resopropiophenon, Resobutyrophenon, Resobenzophenon (4-Benzoylresorcin), 5-Bromresacetophenon, β-Resacetophenoncarbonsäuremethylester (2,4-Dioxy-5-acetylbenzoesäuremethylester), 2,4-Diacetylresorcin, 4,6-Diacetylresorcin u. Chinacetophenon mit Acetessigester in Ggw. von POCl<sub>3</sub>. Äthylresacetophenon (2,4-Dioxy-5-äthylacetophenon) lieferte ein Cumarin vom F. 169°, dem die Konst. des 8-Äthyl-6-acetyl-5-oxy-4-methylcumarin zuerteilt wird, denn es gab positive FeCl<sub>3</sub>-Rk., bei der KOSTANECKI-Rk. ein Cumarin-γ-pyron u. bei der CLEMMENSEN-Red. 6,8-Di-äthyl-5-oxy-4-methylcumarin, das mit dem aus 4,6-Diäthylresorcin u. Acetessigester erhaltenen Prod. ident. war. Das obige Cumarin wurde auch durch FRIESSCHE Umlagerung von 5-Acetoxy-8-äthyl-4-methylcumarin erhalten, dessen Synth. aus 2,4-Dioxy-5-äthylbenzoesäuremethylester u. Acetessigester beschrieben wird. Orcacetophenon (2,4-Dioxy-6-methylacetophenon) lieferte 5-Oxy-6-acetyl-4,7-dimethylcumarin, das auch bei der FRIESSCHEN Umlagerung von 5-Acetoxy-4,7-dimethylcumarin entstand. In geringer Menge wurde auch 5-Oxy-4,7-dimethylcumarin aufgefunden, das durch Entacetylierung von Orcacetophenon zu Orcin u. dessen Kondensation mit Acetessigester entstanden war. Aus Gallacetophenon wurde 7,8-Dioxy-6-acetyl-4-methylcumarin erhalten; Verss., diese Verb. durch FRIESSCHE Umlagerung von 7,8-Diacetoxy-4-methylcumarin darzustellen, gaben nur 7,8-Dioxy-4-methylcumarin. Resopropiophenon lieferte 6-Propionyl-7-oxy-4-methylcumarin, das bereits von LIMAYE u. SHENOLIKAR (C. 1938. I. 2359) aus 7-Propionoxy-4-methylcumarin erhalten wurde; durch die Darst. des Cumarin-γ-pyrons wurde seine Konst. weiter bestätigt, im Gegensatz zu dem 6-Acetylanalogen ist die Verb., wenn auch schwierig, monobromierbar. In gleicher Weise lieferten Resobutyrophenon 7-Oxy-6-butyryl-4-methylcumarin u. 4-Benzoyl-



resorcin, dessen Darst. verbessert wurde, 7-Oxy-6-benzoyl-4-methylcumarin. 5-Bromresacetophenon,  $\beta$ -Resacetophenoncarbonsäuremethylester, 2,4- u. 4,6-Diacetylresorcin reagierten nicht, während im Falle des Chinacetophenons das Ergebnis ungewiß ist. Beim Vers., 4-Acetyl-, 4-Propionyl- u. 4-Butyryl- $\alpha$ -naphthol mit Acetessigester in Ggw. von konz.  $H_2SO_4$  oder  $POCl_3$  zu kondensieren, wurden die Acylgruppen abgespalten u. es entstand in allen Fällen 4-Methyl-1,2- $\alpha$ -naphthopyron. Aus den Kondensationen ist zu schließen, daß die Ggw. negativer Substituenten, wie Br,  $COOCH_3$ ,  $COCH_3$ , die Cumarinkondensation von Resacetophenon u. Acetessigester in Ggw. von  $POCl_3$  verhindert, während positive Gruppen wie  $CH_3$  u.  $C_2H_5$  ohne Einfl. sind. Da die Ausbeuten an Cumarinen aus Acetessigester u. Phenolen in der Reihe 4-Benzoylresorcin, Resacetophenon, Resopropiophenon u. Resobutyrophenon ansteigen, steht der hindernde Einfl. der Acylgruppen in Übereinstimmung mit ihrem sauren Charakter in der Reihenfolge  $C_6H_5CO > CH_3CO > C_2H_5CO > C_2H_5CO$ . Vff. geben sodann eine Erklärung für die Fähigkeit von Phenolen u. ihren Substitutionsprodd., die Cumarinkondensation einzugehen auf Grund der Elektronenvorstellungen u. fügen einige Bemerkungen über die Kondensationsmittel an.

Versuche. 5-Oxy-6-acetyl-4-methylcumarin, Kondensation von Resacetophenon mit Acetessigester (+  $POCl_3$ ) in Bzl. lieferte 7-Oxy-6-acetyl-4-methylcumarin, F. 212°, das bei der CLEMENSEN-Red. 7-Oxy-6-äthyl-4-methylcumarin (zum Vgl. dargestellt aus 4-Äthylresorcin u. Acetessigester) ergab; aus den Mutterlaugen wurde das 5-Oxyderiv., aus A. F. 164—165°, isoliert. Carbothoxyderiv. des 7-Oxy-6-acetyl-4-methylcumarins,  $C_{15}H_{14}O_6$ , mit Chlorameisensäureäthylester, strohfarbige Nadeln aus verd. A., F. 141°. — 5-Oxy-6-acetyl-8-äthyl-4-methylcumarin,  $C_{14}H_{14}O_4$ , aus 2,4-Dioxy-5-äthylacetophenon mit Acetessigester (+  $POCl_3$ ) in Bzl., Nadeln aus verd. A., F. 169°; lieferte bei Red. mit amalgamiertem Zn 5-Oxy-6,8-diäthyl-4-methylcumarin; Methyläther,  $C_{15}H_{16}O_4$ , Nadeln aus Bzl.-Hexan, F. 173°; Acetylderiv.,  $C_{16}H_{16}O_5$ , Nadeln aus verd. A., F. 149°; Semicarbazon, Nadeln aus verd. A., F. oberhalb 285°. — 4,2-Dimethyl-8-äthyl-3'-acetylcumarin-(5,6)- $\gamma$ -pyron,  $C_{18}H_{16}O_5$ , aus vorigem Cumarin mit Essigsäureanhydrid (+ Na-Acetat) bei 170—180°, Nadeln aus Essigsäure, F. 173°. — 4-Methyl-5-oxy-6-carbomethoxy-8-äthylcumarin,  $C_{14}H_{14}O_5$ , aus 2,4-Dioxy-5-äthylbenzoesäuremethylester mit Acetessigester (+ 73% ig.  $H_2SO_4$ ), gelbliche Nadeln aus A., F. 185 bis 186°; freie Säure,  $C_{13}H_{12}O_5$ , durch Verseifung mit 10% ig. NaOH, Nadeln aus A., F. 240° (Zers.). — 4-Methyl-5-oxy-8-äthylcumarin,  $C_{12}H_{12}O_3$ , durch Decarboxylierung voriger Säure bei 250°, Nadeln aus verd. A., F. 211—212°; Acetylderiv.,  $C_{14}H_{14}O_4$ , Nadeln aus verd. A., F. 112—113°. — 4-Methyl-5-oxy-6-acetyl-8-äthylcumarin, aus vorigen Acetoxycumarin mit  $AlCl_3$  bei 140—145°, Nadeln aus verd. A., F. 169°; ident. mit obiger Verbindung. — 5-Oxy-4,7-dimethyl-6-acetylcumarin,  $C_{15}H_{12}O_4$ , 1. mit Orcacetophenon wie oben, Nadeln aus verd. A., F. 178°; daneben entstand 5-Oxy-4,7-dimethylcumarin, Nadeln aus A., F. 258—259° (Acetylderiv., Nadeln aus A., F. 202°), das zum Vgl. aus Orcin u. Acetessigester dargestellt wurde; 2. durch FRIESsche Umlagerung von 5-Acetoxy-4,7-dimethylcumarin; Acetylderiv.,  $C_{15}H_{14}O_5$ , Nadeln aus verd. A., F. 160°; Semicarbazon, Nadeln aus A., F. oberhalb 280°. — 4-Methyl-6-acetyl-7,8-dioxycumarin,  $C_{12}H_{10}O_5$ , wie oben mit Gallacetophenon, Nadeln aus verd. A., F. 148°. — 4-Methyl-6-propionyl-7-oxycumarin,  $C_{13}H_{12}O_4$ , wie oben mit Resopropiophenon, Nadeln aus Methanol, F. 227—228°; Acetylderiv., Nadeln aus verd. A., F. 132°; Semicarbazon, hellgelbe Nadeln aus A., F. oberhalb 285°; Carbothoxyderiv.,  $C_{16}H_{16}O_6$ , Platten aus verd. A., F. 132°; lieferte mit Essigsäureanhydrid (+ Na-Acetat) bei 170—180° 4,2,3'-Trimethylcumarin-(7,6)- $\gamma$ -pyron,  $C_{15}H_{12}O_4$ , Nadeln aus verd. A., F. oberhalb 270°, u. bei Bromierung in Eisessig ein Monobromderiv.,  $C_{15}H_{11}O_4Br$ , Nadeln aus Essigsäure, F. 140°. — 4-Methyl-6-butyryl-7-oxycumarin,  $C_{14}H_{14}O_4$ , wie oben mit Resobutyrophenon, Nadeln aus Methanol, F. 151°; Acetylderiv.,  $C_{16}H_{16}O_5$ , Nadeln aus Methanol, F. 156°; lieferte mit Essigsäureanhydrid (+ Na-Acetat) 4,2-Dimethyl-3'-äthylcumarin-(7,6)- $\gamma$ -pyron,  $C_{16}H_{14}O_4$ , Nadeln aus Essigsäure, F. 244—245°. — 4-Methyl-6-benzoyl-7-oxycumarin,  $C_{17}H_{12}O_4$ , aus 4-Benzoylresorcin (dargestellt aus Resorcin u. Benzoylchlorid +  $AlCl_3$  in Nitrobenzol, Nadeln aus Hexan, F. 145°) wie oben, Nadeln aus Methanol, F. 180°; Semicarbazon, Nadeln aus Methanol, F. 240°; lieferte mit Essigsäureanhydrid (+ Na-Acetat) 4-Methyl-4'-phenylcumarin-(7,6)- $\alpha$ -pyron,  $C_{18}H_{12}O_4$ , Nadeln aus A., F. 255°. — 4-Methyl- $\alpha$ -naphthopyron, bei der Kondensation von 4-Acetyl-, 4-Propionyl- u. 4-Butyryl- $\alpha$ -naphthol mit Acetessigester (+  $POCl_3$ ), Nadeln aus verd. A., F. 173°. — Bei den Verss. zur Kondensation von 5-Bromresacetophenon wurden folgende Verbb. dargestellt: 3- (oder 5)-Bromresacetophenon,  $C_8H_7O_3Br$ , durch Bro-



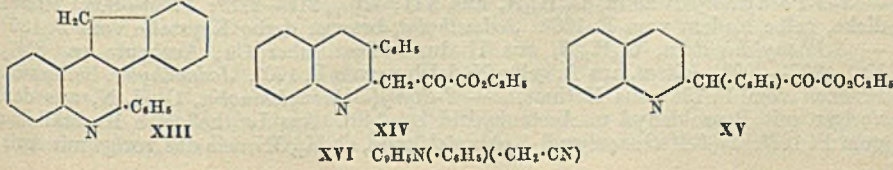
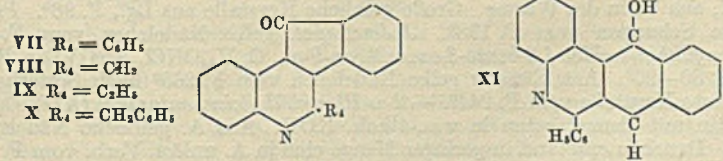
mierung von Resacetophenon in Eisessig-Eisigsäureanhydrid, Nadeln aus verd. A., F. 167°, daneben entstand in geringer Menge das Dibromderiv., F. 173—174°; *Dimethyläther*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br, mit alkal. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nadeln aus verd. A., F. 146°; *Diäcetylderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Br, in üblicher Weise, strohfarbige Nadeln aus Methanol, F. 161—162°. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 8. 567—77. Dez. 1938. Aligarh, Muslim Univ.) SCHICKE.

N. M. Shah und R. C. Shah, *Nachtrag zur Mitteilung: Die Pechmannsche Reaktion mit α-Acetylglutarsäureäthylester*. (Vgl. C. 1938. II. 4063.) Für 7,8-Dioxy-4-methylcumarinpropionsäure-(3) wird F. 185° angegeben. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 215. 11/1. 1939.) SCHMEISS.

M. P. Oparina, A. B. Karassina und B. P. Smirnow, *Darstellung des 2,6-Dimethylpyridins*. Bei der Synth. von 2,6-Dimethylpyridin nach HANTZSCH führt man die Oxydation des Dihydrolutidindicarbonesters zweckmäßig durch Eintragen in HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) bei 15° aus. Die Ausbeute wird so gegenüber der in Org. Synthesen XIV angegebenen um 30% auf 95% erhöht. Sodann wird in wss. A. verseift. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 11. 965—66. Juni 1938. Moskau, Wissenschaftliches chem.-pharmazeut. Forschungsinst.) SCHMEISS.

Walther Borsche und Otto Vorbach, *Über vielkernige kondensierte Systeme mit heterocyclischen Ringen*. III. (II. vgl. C. 1938. I. 323.) 2-Substituierte 3-Aryl- u. 3-Methylenarylcinchoninsäuren wurden auf ihre Neigung zum intramol. Ringschluß untersucht. 2,3-Diphenylcinchoninsäure (I) lieferte das Azafluoren VII, das zum Fluoren XIII red. werden konnte. Aus Isatinsäure u. Phenylaceton wurden 2 isomere Cinchoninsäuren (II u. IIa) dargestellt, von denen nur II zum Ringschluß fähig war. Das dabei entstehende Fluoren VIII vereinigte sich mit arom. Aldehyden zu Styrylverb. u. ergab bei der Red. das entsprechende 4-Methyl-1,2-benzo-3-azafluoren. Völlig analog verhielten sich die aus Äthylbenzylketon u. Isatinsäure gebildeten Säuren III u. IIIa, von denen nur III in das Benzoazafluoren IX u. das dazugehörige Fluoren übergeführt werden konnte. 2-Benzyl-3-phenylcinchoninsäure (IV) ergab beim Ringschluß, der einige Schwierigkeiten bereitete, das Benzoazafluoren X. Auch 2-Phenyl-3-benzylcinchoninsäure (V) konnte zum Benzoaanthranol XI cyclisiert werden. 2-ω-Phenyläthyl-3-benzylcinchoninsäure (VI) entsprach in ihrem Verh. IV; ein Ringschluß war wie dort nur in POCl<sub>3</sub> mit PCl<sub>5</sub> durchführbar. Verss., aus Isatinsäure mit Benzylaceton die 2-Methyl-3-benzylcinchoninsäure darzustellen, schlugen fehl. Es entstand statt dessen die 2-β-Phenyläthylcinchoninsäure (XII). II u. IIa wurden decarboxyliert u. die auf diese Weise erhaltenen Verb., 3-Phenylchinaldin u. 2-Benzylchinaldin, mit Aldehyden zu Styrylverb., mit Oxalester zu Chinolyl-2-brenztraubensäureestern XIV u. XV kondensiert. XIV ließ sich über das Oxim u. die Säure zum (3-Phenylchinolyl-2)-acetonitril (XVI) abbauen, während diese Umsetzung bei XV nicht gelang. XVI sollte zur Säure verseift u. diese dann zum Oxybenzoacridin cyclisiert werden, eine Rk.-Folge, die aber wegen der Unbeständigkeit der Säure nicht durchgeführt werden konnte.

- |      |   |     |  |  |
|------|---|-----|--|--|
| I    | R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                   | IV  | R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R <sub>3</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                  |  |
| II   | R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | V   | R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R <sub>3</sub> = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                  |  |
| IIa  | R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R <sub>3</sub> = H               | VI  | R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R <sub>3</sub> = CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |  |
| III  | R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R <sub>3</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | XII | R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R <sub>3</sub> = H  |  |
| IIIa | R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub> |     |  |  |





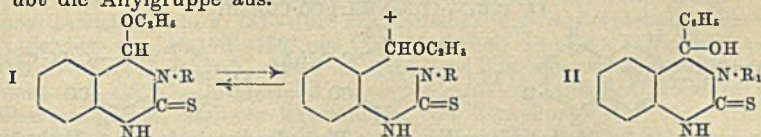
Versuche. 4-Phenyl-9-oxo-1,2-benzo-3-azafluoren (VII), C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>ON, aus dem rohen Säurechlorid der 2,3-Diphenylcinchoninsäure (I) in Nitrobenzol mit AlCl<sub>3</sub> bei 60°. Aus Amylalkohol dunkelgelbe Nadelchen vom F. 263°. Oxim, aus A., F. 254°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 320°. — 4-Phenyl-1,2-benzo-3-azafluoren (XIII), C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N, aus VII mit Hydrazinhydrat bei 200°. Aus A. hellgelbe Nadelchen vom F. 184°. Pikrat, braune Kryställchen aus A., F. 200°. — 2-Methyl-3-phenylcinchoninsäure (II), C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus Isatin mit Phenylacetone in wss.-alkoh. KOH neben IIa, von dem es auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in A. getrennt werden konnte. Zers.-Punkt 312°. — 2-Benzylcinchoninsäure (IIa), C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, gelbliche Nadelchen vom F. 220° (Zers.). — 4-Methyl-9-oxo-1,2-benzo-3-azafluoren (VIII), C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>ON, aus dem Chlorid der Säure II mit AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol oder aus II selbst mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus A. rotgelbe Nadeln vom F. 198°. Pikrat, rote Kryställchen vom F. 235°. Oxim, gelbe Kryställchen vom F. 292°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, rotes Pulver vom F. 317° aus Pyridin. — 4-Styryl-1,2-benzoazafluoren, C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>ON, aus VIII mit Benzaldehyd u. Acetanhydrid bei 140°. Aus Lg. ziegelrotes Pulver vom F. 185°. — 4-(4-Methoxystyryl)-1,2-benzo-3-azafluoren, C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Darst. analog dem vorigen mit Anisaldehyd. Rotbraunes Krystallmehl vom F. 199°. — 4-(2-Nitrostyryl)-1,2-benzo-3-azafluoren, C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus VIII u. o-Nitrobenzaldehyd. Gelbbraunes Pulver vom F. 224°. — 4-Methyl-1,2-benzo-3-azafluoren, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N, aus VIII mit Hydrazinhydrat bei 200°. Aus A. Krystalle vom F. 133°. Chlorhydrat, Kryställchen vom F. 285°. Pikrat, F. 180°. 2-Äthyl-3-phenylcinchoninsäure (III), C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus Isatin in KOH mit Äthylbenzylketone in A.; von der gleichzeitig gebildeten Säure IIIa, die in A. lösl. ist, wurde III durch Auskochen mit A. getrennt, F. 302—303° (Zers.). — 3-Methyl-2-benzylcinchoninsäure (IIIa), C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus A. gelbliche Nadelchen vom F. 235—237°. — Aus der äther. Lsg. des rohen Äthylbenzylketons wurde mit verd. NaOH ein Gemenge von Phenylessigsäure u. β-Äthyl-α,γ-diphenyl-β-oxyglutarsäure, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, entzogen, das durch Digerieren mit kaltem A., worin die Glutarsäure sich nicht löste, getrennt werden konnte, F. 181° (Zers.). — 2-Äthyl-3-phenylchinolin, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N, aus III durch Dest. über Cu; Kp.<sub>1</sub> 200—203°. Pikrat, gelbe Kryställchen aus A., F. 177°. — 3-Methyl-2-benzylchinolin, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N, analog dem vorigen aus IIIa, Kp.<sub>15</sub> 187—192°; Krystalle aus A., F. 66°. Pikrat, gelbe Nadelchen vom F. 184°. — 4-Äthyl-9-oxo-1,2-benzo-3-azafluoren (IX), C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ON, aus III über das Chlorid oder mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gelbrote, verfilzte Nadelchen aus A., F. 157°. Sulfat, dunkelrote Nadeln vom F. 255°. — 4-Äthyl-1,2-benzo-3-azafluoren, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N, aus IX. Aus Methanol hellgelbe Nadelchen vom F. 101°. — 3-Phenyl-2-benzylcinchoninsäure (IV), Methylester, bräunliche Kryställchen vom F. 101°. — 3-Phenyl-2-benzylchinolin, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N, aus IV durch Dest. über Cu; Kp.<sub>2</sub> 260—265°; aus Lg. Kryställchen vom F. 60°. Pikrat, aus A. gelbe Nadelchen vom F. 190°. — 4-Benzyl-9-oxo-1,2-benzo-3-azafluoren (X), C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>ON, aus IV in POCl<sub>5</sub>. Aus Eisessig gelbe Nadelchen vom F. 220°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, rote Kryställchen vom F. 308°. — 4-Benzyl-9-oxo-1,2-benzo-3-azafluoren-?-sulfosäure, C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>NS, aus IV mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 80°; dunkelrote Substanz vom F. 322°. — 4-Phenyl-1,2-benzo-3-azaanthran-9-ol (XI), C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>ON, aus dem Chlorid der 2-Phenyl-3-benzylcinchoninsäure (V) in Bzl. mit AlCl<sub>3</sub>. Rotbraune Tafelchen aus Nitrobenzol vom F. 265°. Pikrat, aus A. rote Kryställchen vom F. 234°. Acetylverb., gelbe Plättchen aus Pyridin, F. 197°. — Sulfosäure des 4-Phenyl-1,2-benzo-3-azaanthranols, C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>NS, aus V mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 80°. Rotes Pulver vom F. oberhalb 360°. — 2-ω-Phenyläthyl-3-benzylcinchoninsäure (VI), C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, aus Isatin u. Dibenzylacetone in A. mit KOH. Nadeln aus A., F. 175°. — 2-ω-Phenyläthyl-3-benzylchinolin, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N, aus VI in der Wärme. Große gelbliche Krystalle aus Lg., F. 98°. Pikrat, aus A. gelbe Schuppen vom F. 198°. Jodmethylat, gelbe Nadelchen vom F. 193°. — 4-ω-Phenyläthyl-?-chlor-1,2-benzo-3-azaanthran-9-ol, C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>ONCl, aus VI in POCl<sub>5</sub> mit PCl<sub>5</sub> bei 80—90°. Aus Eisessig gelbe Nadelchen vom F. 265° nach Sintern ab 255°. Pikrat, rote Krystalle vom F. 244°. — 2-ω-Phenyläthylcinchoninsäure (VII), C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus Isatin mit Benzylacetone in wss.-alkoh. KOH. Aus A. gelbliche Nadelchen vom F. 221°. Daneben entstand in geringer Menge eine in A. unlösl. Verb. vom F. ca. 270°. — 2-ω-Phenyläthylchinolin, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N, aus XII; Kp.<sub>13</sub> 216—218°; F. 29—30°. Pikrat, dicke, gelbe Nadeln vom F. 130°. Jodmethylat, braune, derbe Krystalle vom F. 189°. — 3-Phenylchinaldin, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N, aus II durch Dest. über Cu; Ausbeute ca. 85%, Kp.<sub>12</sub> 207—209°. Pikrat, aus A. gelbe Nadelchen vom F. 170°. Jodmethylat, hellbraune Prismen vom F. 196° aus Methanol. — 2-Styryl-3-phenylchinolin, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N, aus dem vorigen mit Benzaldehyd u. Acetanhydrid bei 140°. Aus Lg. hellgelbe Kryställchen vom F. 103°. 2-(4-Methoxystyryl)-3-phenylchinolin, C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON, wie das vorige mit Anis-



aldehyd. Bräunlichgelbe Krystalle aus Lg., F. 120°. — 2-(2-Nitrostyryl)-3-phenylchinolin, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, mit o-Nitrobenzaldehyd. Aus Lg. braunes Pulver vom F. 120°. — (3-Phenylchinolyl-2)-brenztraubensäureäthylester (XIV), C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, aus 3-Phenylchinaldin mit Oxalester. Aus A. hellbraune Nadelchen vom F. 160°. Pikrat, gelbbraune Nadelchen vom F. 145° aus Amylalkohol. 2,4-Dinitrophenylhydrazonchlorhydrat, bräunlichgelbe Kryställchen vom Zers.-Punkt 190°. — 3-Phenyl-(chinolyl-2)-α-benzyloxyacrylsäureäthylester, C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, gelbe Nadeln aus A., F. 117°. — β-(3-Phenylchinolyl-2)-α-oximinopropionsäure, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, gelbliche Nadelchen aus A., F. 141° (Zers.). Äthylester, F. 173°. Mit Acetanhydrid in Pyridin lieferte die Säure das Anhydrid der Acetyl-oximosäure, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, veilchenblaue Kryställchen vom F. 147°. Das entsprechende Benzoylderiv., C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, kryst. aus Methanol in tiefblauen Nadeln vom F. 188°. — (3-Phenylchinolyl-2)-acetontitril (XVI), C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus der Oximsäure durch Dest. im Hochvakuum; aus Lg. große, gelbliche Krystalle vom F. 93°. Beim Erwärmen von XVI mit HCl-haltigem A. wurde nur 3-Phenylchinaldin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N, vom Kp.<sub>14</sub> 208—210°, erhalten; Pikrat, gelbe Nadelchen vom F. 169—170°. — 2-Benzylchinolin, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N, aus IIa durch Decarboxylieren, Kp.<sub>12</sub> 212—213°. Pikrat, aus A. gelbe Kryställchen vom F. 155°. Jodmethylat, aus Methanol, F. 208°. — α-(Chinolyl-2)-α-phenyl-β-(4-methoxyphenyl)-äthylen, C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON, aus dem vorigen u. Anisaldehyd; bräunliches Harz. Pikrat ziegelrotes Pulver vom F. 225° aus Methanol. — Chinolyl-2-phenylbrenztraubensäureäthylester (XV), C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, rotes Pulver vom F. ca. 172° aus Äthylalkohol. — β-(Chinolyl-2)-β-phenyl-α-oximinopropionsäure, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Ester-K-Salz des vorigen in üblicher Weise der Äthylester des Oxims (F. 191°), der zur Säure verseift wurde. Aus A. bräunlichgelbe Kryställchen vom Zers.-Punkt 164°. (Liebigs Ann. Chem. 537. 22 bis 38. 23/12. 1938. Frankfurt a. M., Univ.)

HEIMHOLD.

C. V. Gheorghiu und Boris Arventi, *Heteropolare Verbindungen. IV. Neue Derivate des Thio-(2)-oxy-(4)-tetrahydro-(1,2,3,4)-chinazolins*. (III. vgl. C. 1937. II. 1576.) Zur Unters. des Einfl., den die Einführung eines Radikals in die 4-Stellung des Tetrahydrochinazolinkerns auf die ion. Dissoziation von Derivv. des Thio-(2)-oxy-(4)-tetrahydrochinazolins ausübt, synthetisierten Vff. durch Kondensation von Phenyl-, Allyl-, α- u. β-Naphthylisocyanat mit o-Aminobenzophenon die Verb. II (R<sub>1</sub> = Allyl, Phenyl, α- u. β-Naphthyl), die die gleichen Farbphänomene wie die Derivv. I zeigten. Wenn die ion. Dissoziation auf einer Decyclisierung des Tetrahydrochinazolinkerns zwischen dem C-Atom 4 u. dem N-Atom 3 beruht, dann sollte Substitution des 4-ständigen H durch den Phenylrest diese Dissoziation begünstigen, u. in der Tat zeigten die Derivv. II beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln eine weit ausgeprägtere Dissoziation als die nichtphenylierten Derivv. I (R = Allyl, Phenyl, o-Tolyl). In allen Fällen macht sich die Dissoziation durch die Färbung der Lsgg. (Xylol, Brombenzol, Nitrobenzol) bemerkbar, die in der Wärme beginnt u., wenn man die Lsgg. langsam erkalten läßt, bei den phenylierten Derivv. mehrere Stdn. bestehen bleibt. Der Einfl. der am N-Atom 3 befindlichen Phenyl-, α- u. β-Naphthylgruppe auf die Dauer der Dissoziation während des Erkaltes ist nahezu der gleiche; eine weit stärkere Wrkg. übt die Allylgruppe aus.

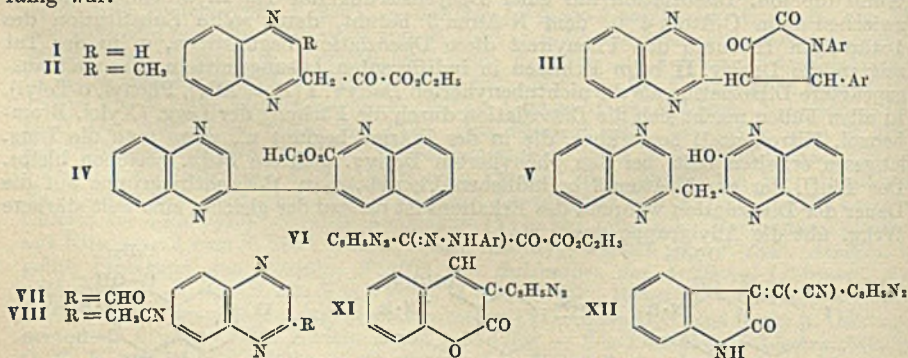


Versuche. o-Aminobenzophenon, durch Red. von o-Nitrobenzophenon (BERLINGOZZI, C. 1934. II. 601) mit SnCl<sub>2</sub>, Reinigung über das Chlorhydrat. — Thio-(2)-diphenyl-(3,4)-oxy-(4)-tetrahydro-(1,2,3,4)-chinazolin, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>S, aus vorigem mit Phenylisothiocyanat, aus A. F. 183° (unter Rotfärbung); beim Erhitzen in Xylol bis zum Kp. tritt keine Färbung auf, doch tritt beim langsamen Erkalten der Lsg. zunächst Rosa-, dann Violettfärbung u. schließlich Entfärbung ein. Beim Erhitzen in Malonester bis zum Kp. entsteht eine rote Lsg., die sich allmählich entfärbt. — Thio-(2)-α-naphthyl-(3)-phenyl-(4)-oxy-(4)-tetrahydro-(1,2,3,4)-chinazolin, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>S, analog vorigem mit α-Naphthylisothiocyanat, aus A. F. 171—174° (unter Rotfärbung). — Thio-(2)-β-naphthyl-(3)-phenyl-(4)-oxy-(4)-tetrahydro-(1,2,3,4)-chinazolin, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>S, wie vorige mit β-Naphthylisothiocyanat, in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösl. Nadeln, F. 219° (unter Rotfärbung); gibt beim Erhitzen in Nitrobenzol bis zum Kp. eine rosa Lsg., die beim Erkalten kirschrot wird u. sich mehrere Stdn. hält. In Malon-



ester beim Kp. violette Lsg., die sich schnell entfärbt. — *Thio-(2)-allyl-(3)-phenyl-(4)-oxy-(4)-tetrahydro-(1,2,3,4)-chinazolin*,  $C_{17}H_{16}ON_2S$ , entsprechend vorigen, große Prismen, F. 175—180° (unter Rotfärbung); gibt beim Erhitzen in verschied. Lösungsmitteln rote Lsgg., die bei langsamem Erkalten mehrere Stdn. beständig sind. — Die Vers. über die ion. Dissoziation der Derivv. I (R = Allyl, Phenyl, o-Tolyl) u. II (R<sub>1</sub> = Allyl, Phenyl, α- u. β-Naphthyl) in Xylol, Brombenzol u. Nitrobenzol sind tabellar. zusammengestellt. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 38—43. Jan. 1938. Jassy, Univ.) SCHICKE.

W. Borsche und W. Doeller, *Über heterocyclisch substituierte Brenztraubensäureester*. III. *Über Chinoxalyl-2-brenztraubensäureester und 3-Methylchinoxalyl-2-brenztraubensäureester*. (II. vgl. C. 1937. II. 993.) Aus den zugehörigen 2-Methylchinoxalinen wurden durch Kondensation mit Oxalester *Chinoxalyl-* (I) u. *3-Methylchinoxalyl-2-brenztraubensäureester* (II) dargestellt. I ließ sich durch eine Reihe von Derivv. charakterisieren, es gelang aber nicht, I glatt zur Säure zu verseifen. Auch Kondensationsverss. von I mit aromat. Aldehyden verliefen erfolglos. In Ggw. von prim. aromat. Aminen jedoch entstanden aus I mit aromat. Aldehyden *Ketopyrrolidone* (III). Mit o-Aminobenzaldehyd ergab I das *Chinoxalylchinolinderiv.* IV, das durch Verseifung u. Decarboxylierung in das 3-(*Chinoxalyl-2*)-*chinolin* übergeführt werden konnte. Mit o-Phenylendiamin reagierte I unter Bldg. des *Oxydichinoxalylmethans* V. Mit aromat. Diazoverbb. kuppelte I zu β-*Arylhydrazonen* (VI), die sich wider Erwarten nicht zu den Arylhydrazonen des *Chinoxalyl-2-aldehyds* aufspalten ließen. Der letztere (VII) wurde daher auf anderem Wege hergestellt. Das Oxim von I konnte glatt verseift u. zum *Chinoxalyl-2-acetonitril* (VIII) abgebaut werden. Die Methylengruppe von VIII ist sehr reaktionsfähig. So wurden mit aromat. Aldehyden Zimtsäurenitrile, Ar·CH: C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)·CN (IX) erhalten, während VIII mit VII das Acrylsäurenitril, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)·CH: C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)·CN (X), mit Salicylaldehyd das *Cumarin* XI, mit Isatin das *Dihydroindol* XII ergab. Verss., VIII zur zugehörigen Säure zu verseifen, schlugen fehl. Die Einführung von 2 Moll. Oxalester in das 2,3-Dimethylchinoxalin gelang den Vff. nicht. Es bildete sich stets nur II, dessen Methylen gegenüber aromat. Aldehyden u. Diazoverbb. völlig inaktiv war. Dagegen reagierte II mit Dinitrophenylhydrazin, o-Phenylendiamin u. Hydroxylamin n.; das mit letzterem erhaltene Oxim konnte über die Oximsäure in 3-*Methylchinoxalyl-2-acetonitril* umgewandelt werden, das zu analogen Rkk. wie VIII fähig war.



Versuche. 2-*Methylchinoxalin*, aus o-Phenylendiamin in verd. Essigsäure mit Isonitrosoaceton. Die Base wurde aus dem mit NaOH versetzten Rk.-Gemisch durch W.-Dampfdest. isoliert, Kp.<sub>760</sub> 242—245°. — *Chinoxalyl-2-brenztraubensäureäthylester* (I),  $C_{13}H_{12}O_3N_2$ , aus dem vorigen mit K-Oxalester in A.-Ä.; Ausbeute ca. 90%. Dunkelgelbe Nadeln aus A., F. 161—162°. *Pikrat*, aus Lg. kupferrote Krystalle vom F. 134°. *Jodmethylat*, rotbraunes Pulver vom Zers.-Punkt 176°. *o-Benzoylderiv.*, aus Hexan dunkelgelbe Kryställchen vom F. 94—98°. *Oxim*, aus A. Nadeln vom F. 146—148°. *Hydrazonhydrazid*, aus W. mattgelbes Pulver vom Zers.-Punkt 225°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, aus A. hellgrüne Kryställchen vom F. 136—137°. — β-(*Chinoxalyl-2*)-α,β-dioxopropionsäureäthylester-β-phenylhydrazon (VI),  $C_{19}H_{16}O_3N_4$ , aus I in A. mit einer essigsauren Lsg. von diazotiertem Anilin. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 158—160°. Verseifungsverss. mit methanol. KOH lieferten nur amorphe Zers.-Produkte. — 4-*Tolylhydrazon* (VI),  $C_{20}H_{18}O_3N_4$ , Darst. analog dem vorigen. Aus A. lachsarbene, glitzernde Kryställchen vom F. 149—150°. Durch Kochen mit methanol. KOH wurde

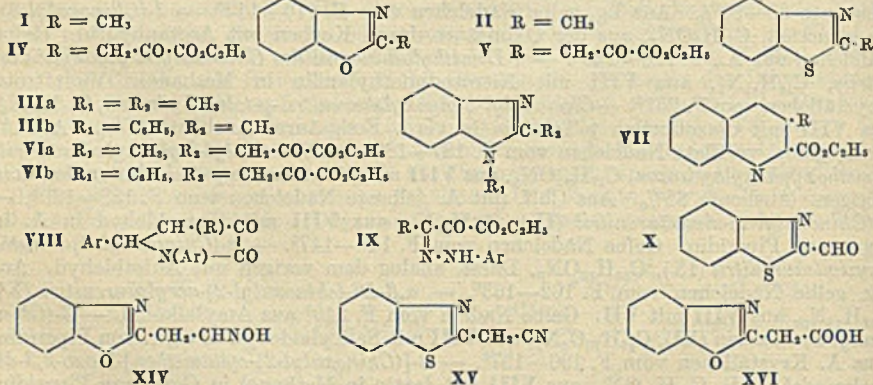


eine Verb.  $C_{17}H_{12}O_2N_2$  erhalten, die aus Eisessig in rotbraunen Stäbchen vom Zers.-Punkt 244—245° kristallisierte. — *Chinoxalin-2-aldehyd* (VII),  $C_8H_6ON_2$ , aus 2-Methylchinoxalin in Xylol mit  $SeO_2$ . Aus PAe. gelbliche, langgestreckte Plättchen vom F. 110°. *Phenylhydrazon*, aus A. orangegelbe Prismen vom F. 229—230°. *Oxim*, lange Nadeln aus verd. A., F. 197—198°. — *1-(p-Toluyll-4)-2-phenyl-3-(chinoxalyl-2)-4,5-dioxypyrrolidin* (III),  $C_{25}H_{19}O_2N_3$ , aus I durch Kochen mit Benzaldehyd u. Toluidin in A.; scharlachrote, glänzende Prismen vom F. 283—285°. — *1-(Naphthyl-2)-2-phenyl-3-(chinoxalyl-2)-4,5-dioxypyrrolidin*,  $C_{28}H_{19}O_2N_3$ , Darst. analog dem vorigen mit  $\beta$ -Naphthylamin. Ziegelrotes Pulver vom Zers.-Punkt 290—292°. — *3'-Oxy-2,2'-dichinoxalylmethan* (V),  $C_{17}H_{12}ON_4$ , aus I mit o-Phenylendiamin. Aus Pyridin, Nitrobenzol oder o-Dichlorbenzol orangefarbene, verfilzte Nadelchen vom F. 307—309°. — *3-(Chinoxalyl-2)-chinolin-2-carbonsäureäthylester* (IV),  $C_{26}H_{15}O_2N_3$ , aus I mit o-Aminobenzaldehyd. Nadelchen aus A., F. 153—154°. Mit alkoh. NaOH lieferte IV die freie Säure vom Zers.-Punkt ca. 181°, die mit Methanol-HCl zu *3-(Chinoxalyl-2)-chinoldinsäuremethylester* verestert werden konnte;  $C_{19}H_{13}O_2N_3$ , Nadelchen vom F. 172—173° aus 50%<sub>ig</sub> Methanol. — *3-(Chinoxalyl-2)-chinolin*,  $C_{17}H_{11}N_3$ , aus Chinoxalylchinoldinsäure im Vakuum bei 200—205°. Ausbeute ca. 90%. Nadeln aus Bzl., F. 214—215°. *Pikrat*, gelbe Nadelchen aus A., F. 238—239°. *Jodmethylyat*, rotbraune Kryställchen vom Zers.-Punkt 268—269°. — *Chinoxalyl-2-brenztraubensäureoxim*,  $C_{11}H_9O_3N_3$ , aus dem Oxim von I mit NaOH. Die Säure kryst. in Nadelchen mit Krystallwasser, die sich bei 191—192° zersetzen. — *Chinoxalyl-2-acetonitril* (VIII),  $C_{10}H_8N_3$ , aus dem vorigen mit Acetanhydrid bei 45°; Ausbeute 85—90%. Aus Lg. gelbe Nadelchen vom F. 116—117°. — *1-(Chinoxalyl-2)-1-cyanaceton*,  $C_{12}H_8ON_3$ , aus der Oximsäure durch Kochen mit Acetanhydrid. Gelbe Tafelchen aus A., F. 228—229°. — *4-Dimethylaminoanil des Chinoxalyl-2-glyoxylsäurenitrils*,  $C_{18}H_{15}N_5$ , aus VIII mit Nitrosodimethylanilin in Methanol. Violetrote Kryställchen vom F. 251°. — *Chinoxalyl-2-glyoxylsäurenitril-p-toluylylhydrazon*,  $C_{17}H_{13}N_5$ , aus VIII mit diazotiertem p-Toluidin in verd. Essigsäure; Ausbeute 85%. Aus A. orangegelbe, verfilzte Nadelchen vom F. 187—188°. — *Chinoxalyl-2-glyoxylsäurenitril-p-methoxyphenylhydrazon*,  $C_{17}H_{13}ON_5$ , aus VIII mit diazotiertem p-Anisidin analog dem vorigen. Ausbeute 85%. Aus Chlf. mit A. gelbrote Nadelchen vom F. 188—190°. —  $\alpha$ -(Chinoxalyl-2)-zimtsäurenitril (IX),  $C_{17}H_{11}N_3$ , aus VIII mit Benzaldehyd in A. in Ggw. von Piperidin. Gelbe Nadelchen vom F. 146—147°. —  $\alpha$ -(Chinoxalyl-2)-4-methoxyzimtsäurenitril (IX),  $C_{18}H_{13}ON_3$ , Darst. analog dem vorigen mit Anisaldehyd. Aus Lg. gelbe Nadelchen vom F. 162—163°. —  $\alpha,\beta$ -Di-(chinoxalyl-2)-acrylsäurenitril (X),  $C_{19}H_{11}N_5$ , aus VIII mit VII. Gelbe Nadeln vom F. 245° aus Amylalkohol. — *3-(Chinoxalyl-2)-cumarin* (XI),  $C_{17}H_{10}O_2N_2$ , aus VIII mit Salicylaldehyd in Ggw. von Piperidin. Aus A. Kryställchen vom F. 196—197°. — *3-[(Chinoxalyl-2)-cyanmethen]-2-oxo-2,3-dihydroindol* (XII),  $C_{18}H_{10}ON_4$ , aus VIII mit Isatin in Methanol in Ggw. von Piperidin, F. 306—308°. — *3-Methylchinoxalyl-2-brenztraubensäureäthylester* (II), aus 2,3-Dimethylchinoxalin analog I. Dunkelgelbe Nadeln aus A., F. 129—130°. *Pikrat*, leuchtend rote Nadeln vom F. 140—141° aus Methanol. *O-Benzoylderiv.*, aus der K-Verb. des Esters mit Benzoylchlorid in Ä.; aus Hexan hellgelbe Prismen vom F. 119—122°. *Oxim*, sechseckige Tafelchen vom F. 181—182° aus Methanol. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, hellgrüne Nadelchen vom F. 179—180° aus Chlf.-Methanol. Die freie *3-Methylchinoxalyl-2-brenztraubensäure*,  $C_{12}H_{10}O_3N_2$ , kryst. in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Zers.-Punkt 223—225°. — *3-Methyl-3'-oxy-2,2'-dichinoxalylmethan*,  $C_{18}H_{14}ON_4$ , aus II mit o-Phenylendiamin. Hellrote Kryställchen vom Zers.-Punkt 355° aus Pyridin. — *3-Methylchinoxalyl-2-acetonitril*,  $C_{11}H_8N_3$ , aus *3-Methylchinoxalyl-2-brenztraubensäureoxim* (Nadelchen vom Zers.-Punkt 197—199°) mit Acetanhydrid. Plättchen aus Lg., F. 131—133°. — *4-Dimethylaminoanil des 3-Methylchinoxalyl-2-glyoxylsäurenitrils*,  $C_{18}H_{17}N_5$ , derbe, weinrote Nadelchen vom F. 183—184°. — *3-Methylchinoxalyl-2-glyoxylsäurenitril-p-toluylylhydrazon*,  $C_{18}H_{15}N_5$ , das Nitril kuppelte mit diazotiertem p-Toluidin viel langsamer als VIII, daher wurde das Rk.-Gemisch 48 Stdn. stehen gelassen. Ausbeute ca. 80%. Aus A. gelbe, verfilzte Nadeln vom F. 223—224°. — *3-Methylchinoxalyl-2-glyoxylsäurenitril-p-methoxyphenylhydrazon*,  $C_{18}H_{15}ON_5$ , gelbe, derbe Nadelchen aus A., F. 204°. —  $\alpha$ -(3-Methylchinoxalyl-2)-zimtsäurenitril,  $C_{18}H_{13}N_3$ , Ausbeute quantitativ. Aus Lg. feine Nadelchen vom F. 138°. —  $\alpha$ -(3-Methylchinoxalyl-2)-p-methoxyzimtsäurenitril,  $C_{19}H_{15}ON_3$ , verfilzte, gelbe Nadelchen aus Lg., F. 143° (Liebig's Ann. Chem. 537. 39—52. 23/12. 1938. Frankfurt a. M., Univ.) HEIMHOLD.

W. Borsche und W. Doeller, Über heterocyclisch substituierte Brenztraubensäureester. IV. Über die Brenztraubensäureester aus 2-Methylbenzoxazol, 2-Methylbenzthiazol



und 1-substituierten 2-Methylbenzimidazolen. (III. vgl. vorst. Ref.) 2-Methylbenzoxazol (I), 2-Methylbenzthiazol (II), 1,2-Dimethylbenzimidazol (IIIa) u. 2-Methyl-1-phenylbenzimidazol (IIIb), deren Methyl- dem des Chinaldins entsprechen, konnten wie dieses mit Oxalester zu Benztraubensäureestern (IV—VIb) kondensiert werden. IV u. V wurden den Umwandlungen unterworfen, die BORSCHÉ u. MANTEUFFEL (C. 1937. I. 2971) mit Chinolyl-2-brenztraubensäureester durchgeführt haben. VIa u. b fielen in zu geringen Ausbeuten an, so daß ihre Rkk. vorläufig nicht untersucht werden konnten. IV u. V entsprechen in ihrem Verh. dem Chinoxalyl-2-brenztraubensäureester eher als dem Chinolyl-2-brenztraubensäureester. So entstanden mit arom. Aldehyden nur in Ggw. prim. Amine Kondensationsprodd., Ketopyrrolidone (VIII), abgesehen von o-Aminobenzaldehyd, mit dem die Chinaldinsäureester VII gebildet wurden. Außerdem ließen sich die Arylhydrazone IX nicht in A., Oxalsäure u. Aldehydarylhydrazone spalten, sondern reagierten in anderer Weise. Das Deriv. von V verfiel dabei einer einfachen Esterverseifung. Benzthiazol-2-aldehyd (X) wurde durch Oxydation von II dargestellt, was bei I nicht gelang. Auch der Abbau des Oxims von V, der über die Säure das Nitril XV ergab, konnte bei IV nicht durchgeführt werden. Die alkal. Verseifung des Oxims von IV lieferte eine Verb., deren Formel auf XIV paßt, deren Konst. jedoch nicht sichergestellt ist. Die Reaktivität des Methylens in XV ermöglichte eine Reihe von Umsetzungen (vgl. Vers.-Teil). Eine Verseifung von XV zur Säure gelang nicht, dagegen ließ sich Benzoxazolyl-2-essigsäure (XVI) aus Benzoxazolyl-2-brenztraubensäure leicht herstellen.



Versuche. Benzoxazolyl-2-brenztraubensäureäthylester (IV), C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus 2-Methylbenzoxazol mit K-Oxalester in Ä.-A.; aus PAc. lange, gelbliche Nadeln vom F. 69°. Oxim aus verd. Aceton Nadelchen vom F. 127—128°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, hellgelbe, verfilzte Nadelchen aus Pyridin, F. 194°. — Benzoxazolyl-2-brenztraubensäure, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, aus IV in A. mit einer Lsg. von K in A. u. Ä.; hellgelbe Nadelchen vom Zers.-Punkt 154° aus verd. Methanol. — Verb. C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus der Säure in 50%ig. Methanol mit Hydroxylaminchlorhydrat in Ggw. von K-Acetat. Dieselbe Verb. entstand aus dem Oxim von IV durch Aufkochen mit NaOH u. Übersättigen der abgekühlten Lsg. mit HCl. Glänzende Plättchen vom F. 199° aus Methanol. — Benzoxazolyl-2-essigsäure (XVI), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, aus Benzoxazolylbrenztraubensäure in NaOH mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Aus Ä. gelbliche Stäbchen vom Zers.-Punkt 116°, aus denen bei der Dest. in 70%ig. Ausbeute 2-Methylbenzoxazol erhalten wurde. — β-(Benzoxazolyl-2)-α,β-dioxopropionsäuremethylesterphenylhydrazon (IX), C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus IV in A. mit einer essigsauren Lsg. von diazotiertem Anilin. Aus verd. A. derbe, gelbe Nadeln vom F. 131—132°. p-Toluylylhydrazon, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Darst. analog dem vorigen mit diazotiertem p-Toluidin. Aus Chlf.-A. dunkelgelbe Nadeln vom F. 165°. — 1-(Toluylyl-4)-2-phenyl-3-(benzoxazolyl-2)-4,5-dioxopyrrolidin (VIII), C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus IV mit Benzaldehyd u. p-Toluidin in A.; hellgelbe Nadelchen aus Nitrobenzol, F. 288—290°. — 1-(Naphthyl-2)-2-phenyl-3-(benzoxazolyl-2)-4,5-dioxopyrrolidin, C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Darst. analog dem vorigen mit β-Naphthylamin. Gelbe Nadeln vom F. 302—305°. — (3-Oxychinolalyl-2)-(benzoxazolyl-2)-methan, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus IV mit o-Phenylendiamin. Dünne Prismen mit schräg abgeschnittenen Enden aus Nitrobenzol, F. ca. 330°. — 3-(Benzoxazolyl-2)-chinolin-2-carbonsäureäthylester (VII), C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus IV mit o-Aminobenzaldehyd. Nadelchen vom F. 144—145°.

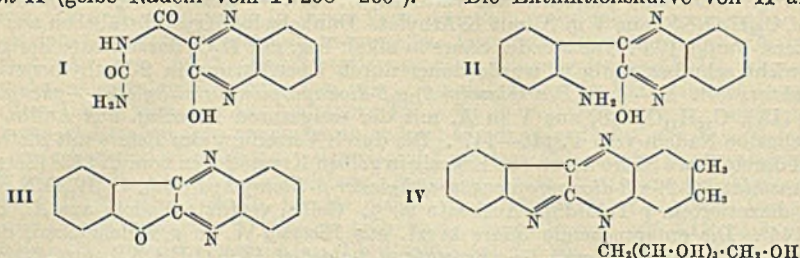


Die Säure aus VII zers. sich bei 174° u. ging dabei in 3-(Benzoxazolyl-2)-chinolin über, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, aus Lg. blaßgelbe Nadeln vom F. 178—179°. Pikrat, gelbe Nadelchen vom F. 203°. — Benzthiazolyl-2-brenztraubensäureäthylester (V), C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS, aus 2-Methylbenzthiazol wie IV. Ausbeute ca. 90%. Aus verd. A. glänzende, gelbe Nadeln vom F. 166°. Pikrat, gelbe Nadeln vom Zers.-Punkt 155—156°. 2,4-Dinitrophenylhydraton, gelbe Plättchen vom F. 194—195°. Chlorhydrat, gelbe Nadeln. Oxim, Ausbeute ca. 90%. Glänzende Blättchen aus verd. A., F. 147°. — Benzthiazolyl-2-brenztraubensäure, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS, aus V in A. mit K-Äthylat. Dunkelgelbe Krystallstäbchen aus verd. A., Zers.-Punkt 173°. Die aus der Säure in alkal. Lsg. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> darstellbare Essigsäure war nicht sehr beständig u. wurde daher durch Überführung in 2-Methylbenzthiazol charakterisiert. — β-(Benzthiazolyl-2)-α,β-dioxopropionsäureäthylester-β-phenylhydraton (IX), C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus V in A. mit der essigsauren Diazolsg. aus Anilin. Aus A. hellgelbe Nadeln vom F. 146—147°. Die durch Verseifung des Esters mit methanol. KOH darstellbare Säure kryst. aus Eisessig in gelben Kryställchen vom F. 243° (Zers.). — β-(Benzthiazolyl-2)-α,β-dioxopropionsäureäthylester-β-4-toluylylhydraton, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus V u. diazotiertem p-Toluidin. Ausbeute 90%. Gelbe, verfilzte Nadeln aus A., F. 143 bis 144°. Die entsprechende Säure kryst. aus Eisessig-W. in grünlichgelben, derben Nadeln vom F. 207° (Zers.). — Benzthiazol-2-aldehyd (X), C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ONS, aus 2-Methylbenzthiazol durch Oxidation mit SeO<sub>2</sub>. Breite, gelblichweiße Nadeln aus PaC.; F. 65°. Oxim, aus Methanol derbe Nadeln vom F. 186—187°. Phenylhydraton, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom F. 204—205°. — 1-(Toluylyl-4)-2-phenyl-3-(benzthiazolyl-2)-4,5-dioxopyrrolidin (VIII), C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, gelbe Nadelchen vom Zers.-Punkt 270—272°. — 1-(Naphthyl-2)-2-phenyl-3-(benzthiazolyl-2)-4,5-dioxopyrrolidin, C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, mkr. kleine gelbe Nadeln vom Zers.-Punkt 286—288°. — (3-Oxychinazolyl-2)-(benzthiazolyl-2)-methan, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>S, aus V mit o-Phenylendiamin. Aus Pyridin eigele Nadeln vom F. 318—320°. — 3-(Benzthiazolyl-2)-chinolin-2-carbonsäureäthylester (VII), C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus V mit o-Aminobenzaldehyd. Aus A. Nadeln vom F. 158—159°. — 3-(Benzthiazolyl-2)-chinolin, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S, aus dem vorigen durch Verseifen u. Hitzezers. der Säure in fast theoret. Ausbeute. Aus Lg. derbe Nadeln vom F. 198—199°. Pikrat, aus A. gelbe Nadelchen vom F. 223—224°. Jodmethylyat, gelbe Stäbchen vom Zers.-Punkt 152 bis 155°. — Benzthiazolyl-2-brenztraubensäureoxim, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus dem Esteroxim mit NaOH. Kryställchen vom Zers.-Punkt ca. 200°. — Benzthiazolyl-2-acetonitril (XV), C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, aus der vorigen mit Acetanhydrid. Gelbe Tafelchen aus Lg., F. 98—100°. — 1-Cyan-1-(benzthiazolyl-2)-aceton, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>S, aus der Oximsäure durch Kochen mit Acetanhydrid. Aus A. rechteckige, schillernde Blättchen vom F. 229°. — 4-Dimethylaminoanil des Benzthiazolyl-2-glyoxylsäurenitrils, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S, aus XV mit p-Nitrosodimethylanilin in Methanol. Aus A. violette Nadelchen vom F. 251—254°. — Benzthiazolyl-2-glyoxylsäurenitril-p-toluylylhydraton, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S, aus XV mit diazotiertem p-Toluidin. Hellbraune, glitzernde Nadelchen vom F. 193—195°. p-Methoxyphenylhydraton, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>S, Darst. analog dem vorigen mit diazotiertem p-Anisidin. Orangefarbene, feine Nadeln vom F. 169—170°. — α-(Benzthiazolyl-2)-zimtsäurenitril, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S, blaßgelbe Nadelchen vom F. 121—122° aus Methanol. — α-(Benzthiazolyl-2)-p-methoxyzimtsäurenitril, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S, gelbe Nadeln vom F. 145°. — α,β-Di-(benzthiazolyl-2)-acrylsäurenitril, C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, rhomb., goldbraune, glänzende Tafelchen vom F. 211—213°. — 3-[(Benzthiazolyl-2)-cyanmethen]-2-oxo-2,3-dihydroindol, C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>S, aus Pyridin mit W. dunkelbraune, verfilzte Nadelchen vom F. ca. 240°. — Beim Vers., XV zu Benzthiazolylessigsäuremethylester zu alkoholisieren, wurde nur 2-Methylbenzthiazol erhalten. — (1-Methylbenzimidazolyl)-2-brenztraubensäureäthylester (VIa), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus 1,2-Dimethylbenzimidazol mit Oxalester in sehr geringer Menge. Glänzende, gelbe Platten aus Lg., F. 154—156°. — (1-Phenylbenzimidazolyl)-2-brenztraubensäureäthylester (VIb), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, die Kondensation von 2-Methyl-1-phenylbenzimidazol mit Oxalester gelang nicht immer. Die Ausbeute war nur wenig befriedigend. Derbe, gelbliche Aggregate vom F. 151—152° aus verd. Methanol. Pikrat, grünstichig gelbe Krystalle vom Zers.-Punkt 185—186°. — 1-Phenyl-2-phthalidenmethenbenzimidazol, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Methyl-1-phenylbenzimidazol mit Phthalsäureanhydrid bei 200°. Gelbe Nadeln vom F. 280—281° aus Methanol. (Liebigs Ann. Chem. 537. 53—66. 23/12. 1938. Frankfurt a. M., Univ.) HEIMHOLD.

Wl. Bednarczyk und L. Marchlewski, Zur Kenntnis der Azine. Aus Alloxan u. o-Phenylendiamin entsteht in mineral-saurer Lsg. Alloxazin, in Abwesenheit von Mineralsäure dagegen die Ureidsäure I (gelbe Nadeln vom F. 238—239°). Die eventuell daraus abzuleitende Annahme, daß Alloxan in neutraler oder saurer Lsg. in verschied.

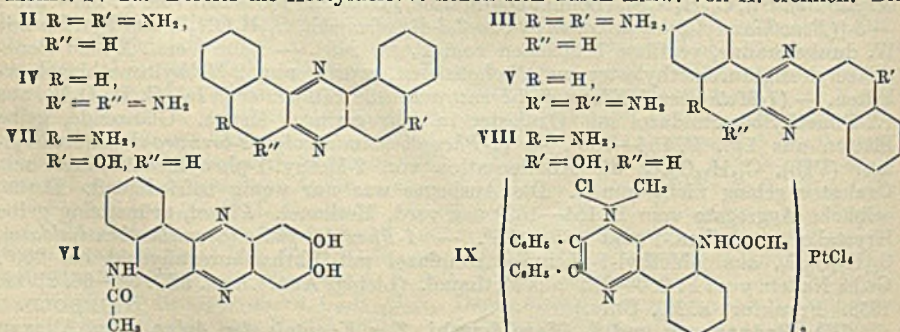


Formen vorliegt, konnte durch Aufnahme der Absorptionsspekttra, die in beiden Fällen nahezu ident. waren, nicht bestätigt werden. — I zeigte in wss. Lsg. eine Absorptionskurve mit 2 Maxima u. 2 Minima, während in alkal. Lsg. nur je 1 Maximum u. 1 Minimum wahrzunehmen waren. — Auch Isatin kommt als Azinbildner in Frage. Bei seiner Umsetzung mit o-Phenylendiamin in wss. Lsg. entstand neben *Indophenazin* (lange gelbe Nadeln oder kurze, breite Prismen vom F. 295—297°) *o-Aminophenylazoxychin-oxalin II* (gelbe Nadeln vom F. 258—260°). — Die Extinktionskurve von II ähnelt



der von I u. weicht von denen des Indophenazins u. Alloxazins stark ab. Dagegen entspricht das Spektr. des *Cumarophenazins* (III) den Spektren der Azine. Durch Kondensation von Ribityl-o-xylylendiamin mit Isatin in Eisessig wurde eine *amorphe, rote Substanz* erhalten, deren Analyse auf die Formel IV stimmt. Ihre Absorptionskurve zeigt einen den Kurven der Azine durchaus analogen Verlauf. Ihre physiol. Eigg. sollen noch untersucht werden. (Biochem. Z. 300. 46—55. 30/12. 1938. Krakau, Jagiell. Univ.)

**S. Mihaéloff**, *Untersuchungen über einige Azinfarbstoffe des Naphthalins*. Es gelang dem Vf., die Acetaminogruppe des aus 4-Acetamino-1,2-naphthylendiamin (I) u. Phenanthrenchinon dargestellten *Acetylaminoozins* (gelbe Nadeln aus Nitrobenzol) mittels starker  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu verseifen. Die *Base* kryst. aus A.-Bzl. in langen, orangefarbenen Nadeln vom F. 309—313°. — Aus I u. Benzil in 50%ig. Essigsäure entstand ein *Acetylaminoozin*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ , das aus A. in feinen, verfilzten, gelben Nadeln vom F. 244—245° krystallisierte. Verseifung ergab die *freie Base*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3$ , die aus Bzl. in langen, citronengelben Nadeln vom F. 235° erhalten wurde. — Durch Einleiten von Luft in die Lsg. von I in 50%ig. Essigsäure in Ggw. von wenig  $\text{FeCl}_3$  wurde I zu einem Gemisch der *Acetylderiv. von 2 isomeren Azinen* der Formeln II u. III oxydiert. Die freien Basen ließen sich durch Behandlung mit A. trennen. Der in größerer Menge gebildeten, in A. unlösl. *Base*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_4$ , schreibt Vf. die symm. Formel II zu. II kryst. aus Nitrobenzol in ziegelroten, mkr. Krystallen. III wurde in für eine eingehendere Unters. zu geringer Menge erhalten. Die Kondensation von I mit 4-Acetamino-1,2-naphthochinon lieferte dasselbe Prod. wie die Oxydation von I, ein Beweis für deren Mechanismus. — Die beiden, durch die Theorie vorausgesehenen Azine bildeten sich auch bei der Kondensation von I mit 3-Acetamino-1,2-naphthochinon. Auch hier schreibt Vf. dem in größerer Menge entstandenen, weniger lösl. Prod. die symm. Konst. IV zu. Bereits die Acetylderiv. ließen sich durch Einw. von A. trennen. Die



Acetylverb. von IV kryst. aus Nitrobenzol in kleinen, etwas dunkler gelben Nadeln als die des Isomeren. 60%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verseifte zu den freien *Basen*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ . IV wurde aus A.-Bzl. in mkr., dunkel orangefarbenen Krystallen erhalten. Die in sehr geringer



Menge gebildete, isomere Base V kryst. in kleinen, orangegelben Nadeln. — Die Kondensation von I mit dem symm. Dioxychinon ergab das Azin VI, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, als strohgelbes, mkr. krystallines Pulver. Das Verseifungsprod. mit 60%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war eine rote, amorphe Substanz. — Das durch Kondensation von I mit Oxy-9-naphthochinon dargestellte Gemisch der acetylierten, isomeren Azine VII u. VIII ließ sich bei der Verseifung mit 10%ig. alkoh. HCl trennen. Das eine Isomere blieb als dunkel orangefarbenes Dichlorhydrat, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub> · 2 HCl, ungelöst, während das andere aus der violetten Lsg. in kleinen violetten Krystallen, ebenfalls als Dichlorhydrat, abgeschieden wurde. — Einige der vorst. beschriebenen Azine vermögen mit Methylsulfat Ammoniumsalze zu bilden. So wird z. B. dem aus dem Benzilderiv. mit Methylsulfat gebildeten Salz, das als orangefarbenes Chloroplatinat analysiert wurde, die Konst. IX zugeschrieben. — Die beschriebenen Azine gaben mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tief gefärbte Lsgg., die beim Verdünnen u. Neutralisieren einen Farbwechsel zeigten, der für die einzelnen Verb. sehr charakterist. ist u. vom Vf. den verschied. Sulfaten zugeschrieben wird. (Vgl. Original.) (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1655—64. Dez. 1938.) HEIMHOLD.

P. A. Levene und C. C. Christman, *Katalytische Reduktion des 2,3,4-Triacetyl- $\alpha$ -methylgalakturonidmethylesters zu Methylgalaktosid*. Im Anschluß an die C. 1938 I. 608 referierte Arbeit berichten Vff. über die Red. des Triacetyl- $\alpha$ -methylgalakturonidmethylesters zu *Methyl-d-galaktosid*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>, wobei zugleich Red. der COOCH<sub>3</sub>-Gruppe u. Entacetylierung erfolgt. (Science [New York] [N. S.] 86. 381. 1937. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) SCHICKE.

Karl Freudenberg und Hans Boppel, *Methylierte Stärke*. (Vgl. C. 1938. II. 695.) Kartoffelstärke sowie Amylose u. Amylopektin werden mit Jodmethyl in einer Lsg. von Natrium in fl. Ammoniak bis zu einem Methoxygeh. von 45,6% methyliert. Alle Prodd. zeigen gleiche Eigenschaften. Bei der Hydrolyse der Methyläther entstehen 3,2—3,4% Tetramethylglucose, 1,8—2,2% Dimethylglucose u. 91% Trimethylglucose. Aus dem Verhältnis von Tetra- zu Dimethylglucose wie 1:1 schließen Vff. auf eine verzweigte Struktur der Stärke. Da im Kontrollvers. 30% der Tetramethylglucose verloren gehen, wird der „Endgruppengeh.“ zu 5% angegeben.

Versuche. *Methylierung* erfolgt wie bei Cellulose durch fünfmalige Behandlung mit CH<sub>3</sub>J in einer Lsg. von Na in fl. Ammoniak bei -60—70°. (Vgl. C. 1939. I. 1369.) *Methylstärke*: 45,53—45,34% OCH<sub>3</sub>, D. +217,8° (Chlf.). *Methylamylopektin*: 45,90% OCH<sub>3</sub>, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +219°; *Methylamylose*: 45,41% OCH<sub>3</sub>, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +217° (Chlf.). *Trennung von Amylose u. Amylopektin* durch Elektrodialyse einer Stärkelsg. in KSCN (vgl. C. 1936. II. 3103). *Endgruppenbestimmung*: Hydrolyse mit kalter konz. HCl, Extraktion der mit BaCO<sub>3</sub> neutralisierten Lsg. mit Chlf. u. Umkrystallisation mit absol. Äthyläther. Glucosidierung durch Kochen mit Methanol + 1% HCl. Dest. im Hochvakuum: Fraktion I = Tri- + Tetramethylmethylglucosid, Kp.<sub>0,03</sub> 98—100°; Fraktion II = Dimethylmethylglucosid, Kp.<sub>0,03</sub> 115—120°. Glucosidierung wird mehrmals wiederholt. *Benzoylierung* der Fraktion I erfolgt nach SCHLUBACH u. KOENIG (C. 1935. I. 901). Trennung der Tetramethylglucose vom Benzoat der Trimethylglucose im Vorlauf der Hochvakuumdest. durch Verseifung mit Natrium, Extraktion mit Petroläther u. mehrmalige Dest. über Natrium. Prüfung auf 2,3,4-Trimethylglucose mit p-Toluolsulfochlorid u. NaJ (vgl. C. 1938. II. 3248) verläuft negativ. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2505—11. 7/12. 1938. Heidelberg, Univ. u. Inst. f. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide.) HUSEMANN.

Leo Lehrman, *Kommentar zur „Abwesenheit von gebundenen Fettsäuren in Stärken von Cerealien“*. Gegenüber SCHOCH (C. 1939. I. 946) wird als diskutierbar angesehen, daß die Fettsäuren als Adsorptionskomplex mit dem Kohlenhydrat vorhanden sein können. (J. Amer. chem. Soc. 61. 212—13. Jan. 1939. New York, Coll. of the City.) BEHRLE.

D. Krüger, *Über die katalytische Acetylierung der Cellulose*. Vgl. der Acidität von Acetylierungsgemischen mittels Amethystviolett (Tetramethylphenosafranin) als Indicator zur Unters. der Beziehung zwischen der Protonenaktivität der Katalysatorsäure u. ihrer katalyt. Wirkung. Der Indicatorumschlag (Rot → Violett → Blau) erfolgte bei denselben Katalysatorkonz. (HClO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>), bei denen die Veresterungswrk. von 0 auf 100% stieg. Danach hängt die Wrkg. des Katalysators nur von seiner Protonenaktivität ab, nicht aber von der Ggw. von Verb., die er mit der Cellulose oder mit dem Essigsäureanhydrid eingeht. — Von allen bekannten Katalysatoren besitzt HClO<sub>4</sub> die größte Protonenaktivität. (Nitrocellulose 9. 175—77. Okt. 1938.) NEUMANN.



**J. Cheymol**, *Saure und fermentative Hydrolyse des Verbenalosids. Verschiedene Ursprünge der im Laufe dieser beiden Reaktionen gebildeten Kohlensäure.* (Vgl. C. 1936. II. 3801. 1939. I. 130.) Die Hydrolyse von *Verbenalosid* (I) mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie mit Emulsin ergibt ähnliche Werte. Bei beiden Rkk. entwickelt sich CO<sub>2</sub>, aber deren Ursprung ist verschieden. Die bei der sauren Hydrolyse gebildete CO<sub>2</sub> stammt von I, dessen Decarboxylierung sich in Abwesenheit von Luft vollziehen kann u. eine längere Erhitzungsdauer erfordert, als sie für die Hydrolyse nötig ist. Bei der Spaltung mit Emulsin vollzieht sich die Bldg. von CO<sub>2</sub> nur in Ggw. von Luft, sie entspricht der Bindung des Luft-O<sub>2</sub> an Verbenalol; diese Wrkg. beruht auf der Oxydase des Fermentkomplexes, den das Emulsin darstellt. Die Hydrolyse durch einige β-Glucosidase enthaltende Fermentprodd. vollzieht sich, je nach dem verwendeten Ferment, in sehr verschied. Geschwindigkeiten. (J. Pharmac. Chim. [8] 27 (130). 105—20. 1/2. 1938. Fac. de Médecine.)

BEHRLE.

**J. Rabaté**, *Biochemische Untersuchung der Salicaceen. Salix caesia Vill.* (Vgl. C. 1937. II. 1020.) Die Blätter von *Salix caesia* Vill. enthalten neben Saccharose u. *Salicosid* das neue Heterosid *Caesiosid*, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>15</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (I), blaßgelbe, geruch- u. geschmacklose Krystalle (aus verd. A.), sehr wenig lösl. in W., wenig lösl. in A., F. 225 bis 230°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -220° (1/10-n. NaOH). I hatte sich amorph nach 4 Jahren Aufbewahrung aus einer 2-mal mit Ä. erschöpften wss. Lsg., von der 500 ccm 400 g frischer Blätter entsprachen, abgeschieden. 2 1/2-std. Erhitzen von I mit 3%/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergibt je 1 Mol *Luteolin*, Glucose u. Xylose. Letztere beiden Zucker entstehen aus I auch mit Rhamnodiastase, sie befinden sich in I wahrscheinlich in Form von Vicianose, so daß I ein *Luteolinvicianosid* darstellen würde. (J. Pharmac. Chim. [8] 28 (130). 478—84. 16/12. 1938.)

BEHRLE.

**J. Rabaté**, *Biochemische Untersuchung der Salicaceen. Salix arbuscula L.* Die Blätter von *Salix arbuscula* L. enthalten neben Saccharose (ca. 0,6%) das neue Heterosid (0,5 g auf 210 g trockene Blätter) *Arbusculosid*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (I), gelbe leicht grünliche Nadeln (aus W.), schm. auf dem bloc MAQUENNE langsam gegen 195°, sofort bei 208°, wenig lösl. in kaltem W., ziemlich leicht lösl. in sd. W. u. kaltem verd. Äthylalkohol. Erhitzen mit verd. HCl liefert je 1 Mol *Myricetin* u. d-Galaktose; I ist also ein *Myricetin-d-galaktosid*. Die Zweige enthalten Saccharose u. ein nicht rein erhaltenes Heterosid, das bei der fermentativen Hydrolyse starken Rosengeruch ergibt. (J. Pharmac. Chim. [8] 28 (130). 443—47. 1/12. 1938. Mus. National d'Histoire Naturelle.)

BEHRLE.

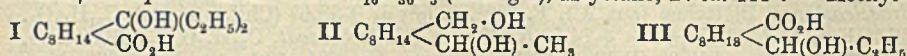
**A. Angeletti und S. Trucco**, *Über die Charakterisierung einiger Genalkaloide.* Es werden die F.-Diagramme der bin. Systeme *Kodein* (I)-*Genkoin* (II) u. *Äthylmorphin* (III)-*Genäthylmorphin* (IV) aufgenommen. Im ersten Fall liegt das Eutektikum bei 145° u. 23% II, im zweiten bei 89° u. 3,5% IV. Für die mkr. Charakterisierung der Genalkaloide durch die Krystallform von Salzen wurden verwendet Pikrin- u. Styphninsäure in 10%/ig. wss. Lösung. 0,5—1 ccm der 0,5%/ig. wss. Lsg. des Genalkaloids wurden mit dem gleichen Vol. der Reagenslg. bis zum Sieden erhitzt. Die beiden anorgan. Säuren ergaben keine ausgeprägten Krystallformen, während die Mikrographien der für I, II, III u. IV charakterist. Krystallformen der Pikrate u. Styphnate wiedergegeben sind. (Atti Accad. Gioenia Sci. naturali Catania [6] 3. 8 Seiten. 1938. Sep.)

BEHRLE.

**J. Vène**, *Synthese und Beitrag zum Studium der monosubstituierten β-Campholide und ihrer Derivate.* Erweiterte Zusammenfassung der C. 1936. II. 1552. 1937. II. 3467. 1939. I. 424 referierten Arbeiten. Nachzutragen ist folgendes: Der Lactonring des β-Methyl- u. β-Äthyl-β-campholids öffnet sich in wss. Lsg. bei 48° mit annähernd gleicher Geschwindigkeit, aber langsamer als der des unsubstituierten β-Campholids, das seinerseits wieder viel langsamer hydrolysiert wird als α-Campholid. In wss.-alkoh. Lsg. bei 60° sind diese Unterschiede abgeschwächt, während sich umgekehrt der Einfl. der Substituenten in den substituierten β-Campholiden bemerkbar macht. Bei 35° u. bei gewöhnlicher Temp. öffnet sich der Lactonring des β-Methyl-β-campholids rascher als der des Äthylderivats. Die Lactonisierungsgeschwindigkeit der β-substituierten β-Oxycampholsäuren ist ebenfalls viel geringer als die der β-Oxycampholsäure selbst (vgl. C. 1937. II. 3467). — Für die Darst. von *Isonitrosocampher*, *Campherchinon* u. *β-Campheraldehydsäure* werden verbesserte Vorschriften mitgeteilt. *β-Campheraldehydsäuremethyl-ester*, Kp.<sub>18</sub> 137—139°, Kp.<sub>22</sub> 144—146°. *Athylester*, Kp.<sub>20</sub> 147—149°. *Benzylester*,



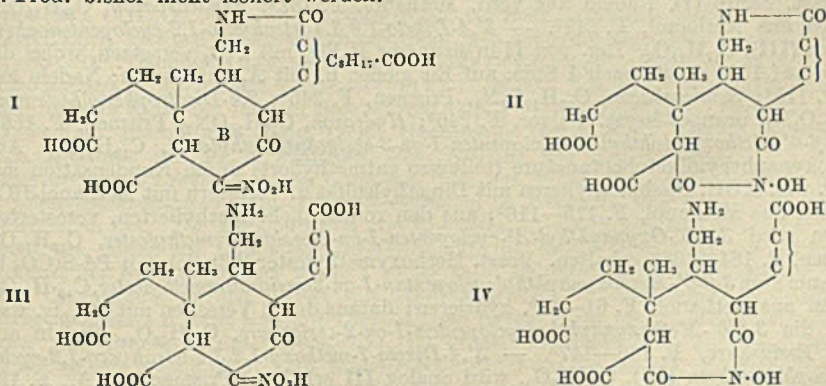
$C_{17}H_{22}O_3$ , Kp.<sub>12</sub> 206—208°, Kp.<sub>20</sub> 220—222°. —  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -campholid,  $C_{11}H_{16}O_2$ , F. 178°, u.  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -campholid, F. 78° (C. 1936. II. 1552) krystallisieren rhomb.-holoedr.; Krystallographie s. Original. Aus den Nebenprodd. von der Darst. des  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -campholids wurde die Säure  $C_{14}H_{20}O_3$  (I) isoliert, Krystalle aus Ä. + Lg., F. 121—122°.  $\beta$ -Propyl- $\beta$ -campholid,  $C_{13}H_{22}O_2$ , aus  $\beta$ -Campheraldehydsäuremethylester u. n.  $C_3H_7 \cdot MgBr$ . Krystalle aus wss. Methanol, F. 41°.  $[\alpha]_D^{15} = -56,1^\circ$ . Als Nebenprodd. entstehen  $\beta$ -Campholid u. die Säure  $C_{16}H_{20}O_3$  (analog I), Krystalle, F. ca. 115°. — Methyl-



u. Äthyl- $\beta$ -campholid werden durch konz.  $H_2SO_4$  bei gewöhnlicher Temp. in Öle von gleicher Zus., aber geringerem Drehungsvermögen, umgewandelt. HBr in Eisessig wirkt langsam ein unter Bldg. von Additionsprodd., die beim Auflösen in Sodalg. rasch wieder in die Campholide übergehen. Durch Na in A. werden die Allyl- $\beta$ -campholide schwerer red. als  $\beta$ -Campholid (vgl. C. 1937. II. 3467). Glykol  $C_{11}H_{20}O_2$  (II), aus Methyl- $\beta$ -campholid u. Na in absol. A.; Krystalle aus Ä. + Lg., F. 108°,  $[\alpha]_D^{13} = +70,4^\circ$  (A., c = 2,4). Die analoge Äthylverb. konnte nicht isoliert werden. — Äthyl- $\beta$ -oxycampholsäure, 1,2,2-Trimethyl-1-[ $\alpha$ -oxypropyl]-cyclopentan-3-carbonsäure (III); vgl. C. 1936. II. 1552), existiert in 2 Formen; man erhält aus Ä. + Lg. Krystalle, F. 73°,  $[\alpha]_D^{18} = +33,3^\circ$  (A., c = 10,44), aus wss. A. Krystalle, F. 87°,  $[\alpha]_D^{18} = +37,6^\circ$  (A., c = 12,5); die 73°-Krystalle gehen beim Aufbewahren an der Luft in die 87°-Krystalle über. Die Ursache der Umwandlung konnte noch nicht aufgeklärt werden. Durch Erhitzen beider Formen über den F. oder durch längeres Erwärmen der 87°-Form auf 60° erhält man eine dritte Form, F. 105°, die an der Luft in die 87°-Form, durch Krystallisation aus Ä. + Lg. in die 73°-Form übergeht. Propyl- $\beta$ -oxycampholsäure,  $C_{13}H_{24}O_3$  (analog III), Krystalle aus Ä. + Lg., F. 112°.  $[\alpha]_D^{13} = +20,4^\circ$  (A., c = 2,3). — Kinetik der Ringöffnung in den verschied. Alkyl- $\beta$ -campholiden u. der Lactonisierung der entsprechenden  $\beta$ -Alkyl- $\beta$ -oxycampholsäuren s. Original. — 1,2,2-Trimethyl-3-carbomethoxy-1-cyanoxymethylcyclopentan (C. 1939. I. 424) kryst. rhomb.-holoedr., die entsprechende Carbäthoxyverb. rhomb.-hemiedr., Cyan- $\beta$ -campholid (C. 1939. I. 424) rhomb.-antihemiedr. (Ann. Chim. [11] 10. 194—279. Sept. 1938. Rennes, Faculté des Sciences.)

OSTERTAG.

Martin Schenck, Zur Kenntnis der Gallensäuren. 54. Mitt. (53. vgl. C. 1938. I. 2727.) Die „ $\alpha$ -Säure“,  $C_{24}H_{32}O_{10}N_2$  (I), wird durch Erhitzen mit 90%ig.  $H_2SO_4$  in die „ $\beta$ -Säure“ (II) umgelagert, u. kann durch Aufspaltung des Lactamringes in „Aminosäure A“ (III) übergeführt werden. Zur Darst. der entsprechenden „Aminosäure B“ (IV) wird entweder der Lactamring von II aufgespalten, oder Ring B von III umgelagert. II reagiert mit alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. unter N-Äbspaltung, doch konnte ein einheitliches Rk.-Prod. bisher nicht isoliert werden.



Versuche. Darst. von IV aus II. 0,5 g II mit 10%ig. HCl kochen, dann alkal. machen u. in schwach essigsaurer Lsg. mit Cu-Acetat fällen. Den Nd. mit  $H_2S$  zerlegen u. Filtrat eindunsten. — Darst. von IV aus III durch Erhitzen mit 90%ig.  $H_2SO_4$  während 15 Minuten. Reinigung von IV wie oben. F. 167° (Zers.). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 253. 244—52. 15/6. 1938. Leipzig, Univ., Veterinär-physiol. Inst., Physiol.-chem. Abt.)

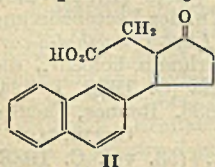
BOHLE.



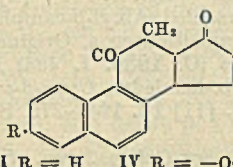
**Erhard Fernholz und Homer E. Stavely, Brassicasterin.** 1. *Empirische Formel und Hydrierung.* Analysen von Derivv. von aus nichtraffiniertem Rapsöl gewonnenem *Brassicasterin* (I) ergaben die Zus. C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O, während WINDAUS u. WELSCH (Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 612) C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O angaben. I ist also isomer mit Stigmasterin, aber nach den Ergebnissen der Hydrierung im C-Skelett davon verschieden. — *Acetat* von I, F. 152°, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -65° (Chlf.). *Brassicasteryl-m-dinitrobenzoat*, C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Platten (aus A.), F. 219°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -28° (Chlf.). Red. von I mit H<sub>2</sub> (+ Pd-Schwarz) in A. ergibt *Brassicastanol*, Blättchen (aus A.), F. 142°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +23,6° (Chlf.); *Acetat*, C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>, Blättchen, F. 143°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +14,5° (Chlf.); *m-Dinitrobenzoat*, C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Blättchen, F. 202°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +13,9° (Bzl.). (J. Amer. chem. Soc. 61. 142—43. Jan. 1939. New Brunswick, N. J., SQUIBB Inst. for Med. Res.)

BEHRLE.

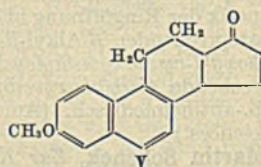
**A. Koebner und Robert Robinson, Untersuchungen über die Synthese von sterinähnlichen Substanzen.** XXII. *Synthese des x-Norequileninmethylesters.* (XXI. vgl. C. 1939. I. 677.) 3-β-Naphthyl-Δ<sup>2</sup>-cyclopenten-1-on-2-essigsäure (I) oder deren *Methylester* wurden zur 3-β-Naphthylcyclopentan-1-on-2-essigsäure (II) hydriert u. diese, am besten mit Phosphorsäureanhydrid in sirupöser Phosphorsäure, zum 3',4-Diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopentenophenanthren (III) kondensiert. III lieferte als Diketon nur ein *Monosemicarbazon*, ein *Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon* u. ein *Monohydrazon*, was auf die Rk.-Fähigkeit der Carbonylgruppe in der 4-Stellung des Phenanthrenringes zurückgeführt wird. Auch die 3-β-6'-Methoxynaphthylcyclopentan-1-on-2-essigsäure konnte mit 20%ig. Ausbeute zum 3',4-Diketo-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopentenophenanthren (IV) kondensiert werden. Das Diketon IV, in dem sich ebenfalls nur eine Carbonylgruppe nachweisen läßt, wurde mit Pt-Pd-Kohle zum Monoketon (V), dem 3',4-Keto-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopentenophenanthren (*x-Norequileninmethylläther*) reduziert.



II



III R = H

IV R = -OCH<sub>3</sub>

V

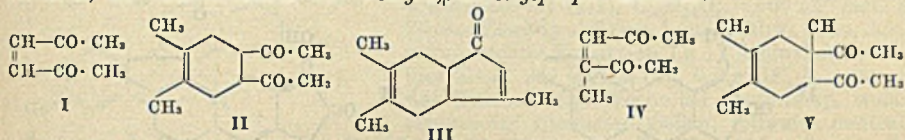
**Versuche.** 3-β-Naphthyl-Δ<sup>2</sup>-cyclopenten-1-on-2-essigsäuremethylester, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, farblose Nadeln aus verd. Methanol, F. 100°; läßt sich mit Pd-SrCO<sub>3</sub> in Methanol zum 3-β-Naphthylcyclopentan-1-on-2-essigsäuremethylester, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, kleine farblose Nadeln aus Methanol, F. 79—80°, hydrieren. — 3-β-Naphthylcyclopentan-1-on-2-essigsäure (II), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, durch Verseifen des Methylesters oder durch Hydrierung der entsprechenden ungesätt. Säure (I), Nadeln aus verd. Methanol, F. 132°; *Semicarbazon*, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ON, Platten aus Methanol, F. 217°. — 3',4-Diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopentenophenanthren (III), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Lsg. von II in sirupöser H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> versetzen, wobei die Temp. auf 100° steigt, nach 1 Stde. auf Eis gießen u. mit Ä. aufnehmen; Nadeln aus A., F. 115°; *Semicarbazon*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Prismen, F. 245°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, oranges kryst. Pulver, F. 240°; *Hydrazon*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, Prismen, F. 156°. — 3-β-6'-Methoxynaphthyl-Δ<sup>2</sup>-cyclopenten-1-on-2-essigsäuremethylester, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>. Aus Methoxynaphthyldiketoheptansäure (teilweise entmethylert) durch Kondensation mit 2%ig. wss. KOH, Nachmethylieren mit Dimethylsulfat u. Verestern mit Methanol-HCl, Prismen aus Methanol, F. 115—116°; aus den rohen, nicht methylierten, veresterten Säuren wird 3-β-6'-Oxynaphthyl-Δ<sup>2</sup>-cyclopenten-1-on-2-essigsäuremethylester, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Prismen, F. 164—165°, erhalten. Vorst. Methoxymethylester läßt sich mit Pd-SrCO<sub>3</sub> in Methanol zum 3-β-6'-Methoxynaphthylcyclopentan-1-on-2-essigsäuremethylester, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Platten aus Methanol, F. 61—62°, hydrieren; daraus durch Verseifen mit 10%ig. wss. KOH die 3-β-6'-Methoxynaphthylcyclopentan-1-on-2-essigsäure, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 146—147°. — 3',4-Diketo-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopentenophenanthren (IV), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, wird analog III erhalten, Prismen aus A., F. 126 bis 127°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, kryst. Pulver, F. 243° (Zers.). — 3'-Keto-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopentenophenanthren (V), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Durch Red. des IV mit Pt-Kohle u. Pd-Chlorid in A. bei Raumtemp. Prismen aus Methanol, F. 116—117°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, rhomb. Platten, F. 246—247° (Zers.). — Der Beweis für die Konst. des III wurde durch die Überführung in *Cyclopentenophenanthren* durch Red. nach CLEMMENSEN u. Dehydrierung mit Pd-Kohle



erbracht. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1994—97. Dez. Oxford, Univ., Dyson Perrins Laboratory.)

WOLZ.

M. W. Goldberg und P. Müller, *Über Steroide und Sexualthormone*. 46. Mitt. *Synthetische Versuche mit  $\alpha,\beta$ -Diacetyläthylen*. (45. vgl. C. 1938. II. 4076.) Zur Synth. von östronähnlichen Verb. wurden 1,4-Diketone bereitet, ausgehend von der Beobachtung, daß *Diacetyläthylen* (I) sich an Diene anlagert u. die so erhältlichen 1,4-Diketone unter W.-Abspaltung in *Ketocyclopentenoderiv.* übergehen. I wurde glatt an Dimethylbutadien unter Bldg. des 1,2-Diacetyl-4,5-dimethylcyclohexen (II) angelagert; II wird als wahrscheinlich ster. einheitliche Verb., mit den beiden Acetylgruppen in trans-Stellung, betrachtet. In Ggw. von Na-Äthylat geht II leicht in das 3,5,6-Trimethyl-4,5,8,9-tetrahydroindon-(I) (III) über. Auf Grund der Additionsfähigkeit des I an Diene wurde  $\alpha,\beta$ -Diacetylpropen (IV) zur Herst. von *Ketocyclopentenoderiv. mit angulärer Methylgruppe* zu bereiten versucht. Durch Dehydrierung von  $\alpha,\beta$ -Diacetylpropen mit SeO<sub>2</sub> konnte ein nicht kryst. Prod. erhalten werden, in dem nach Analyse u. Eigg. IV vorliegt, u. das bei höherer Temp. mit Dimethylbutadien 1,2-Diacetyl-1,4,5-trimethylcyclohexen-(4) (V) bildet; die ster. Einheitlichkeit der Verb. IV u. V ist noch nicht gesichert. Bei der Dehydrierung des Diacetylpropans wurde neben IV noch eine Verb. erhalten, die wahrscheinlich das  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -diacetylpropen darstellt.



Versuche.  $\alpha,\beta$ -Diacetyläthylen (I), vgl. ROBINSON, C. 1935. I. 48, F. 78°. — 1,2-Diacetyl-4,5-dimethylcyclohexen-(4) (II), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Aus I u. Dimethylbutadien in Bzl. durch 6-std. Kochen; farblose Blättchen aus Pentan, F. 36—37°. *Disemicarbazon*, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 214,5° (Zers.). — 3,5,6-Trimethyl-4,7,8,9-tetrahydroindon-(I) (III), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O. II mit Na-Äthylatlg. (0,1-n.) 16 Stdn. kochen, dest. Rk.-Prod. in das *Semicarbazon*, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, F. 222—223° (Zers.), überführen u. dieses mit Oxalsäure zersetzen; Kp.<sub>10</sub> 145°. —  $\alpha,\beta$ -Diacetylisobuttersäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Na- $\alpha$ -Methylacetessigeste mit Chloracetone unter Eiskühlung versetzen, 20 Stdn. bei Raumtemp. stehen lassen u. noch 2 Stdn. erwärmen; Kp.<sub>10</sub> 120—121°. —  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-n-buttersäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Na-Acetestigeste mit Methyl- $\alpha$ -bromäthylketon in Ä. 12 Stdn. kochen; Kp.<sub>10</sub> 121—124°. —  $\Delta^2$ -3,5-Dimethylcyclopenten-1-on-4-carbonsäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Durch W.-Abspaltung aus dem  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-n-buttersäureäthylester nach 4-wöchigem Stehen beim Erwärmen; Kp.<sub>15</sub> 108°. —  $\alpha,\beta$ -Diacetylpropen, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>.  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-n-buttersäureäthylester mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. 1 Stde. kochen, Kp.<sub>11</sub> 73—74°. —  $\alpha,\beta$ -Diacetylpropen (IV), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Wss. Diacetylpropanlg. 2,5 Stdn. mit SeO<sub>2</sub> kochen, dann Lsg. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sättigen u. ausäthern; schwach gelb gefärbtes angenehm riechendes Öl, Kp.<sub>10</sub> 83—84°. Daneben wurde noch ein tief gelbes Öl vom Kp.<sub>15</sub> 135° erhalten, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. — 1,2-Diacetyl-1,4,5-trimethylcyclohexen-(4) (V), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Aus IV u. Dimethylbutadien in Bzl. nach 12 Stdn. bei 150° im Bombenrohr, Kp.<sub>10</sub> 141°. (Helv. chim. Acta 21. 1699 bis 1705. 1/12. 1938. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Organ.-chem. Labor.) WOLZ.

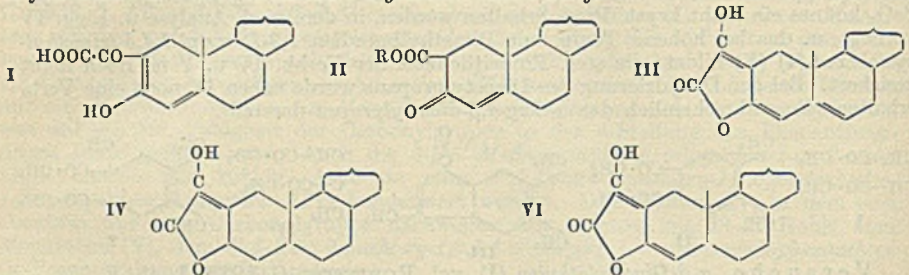
L. Ruzicka und Pl. A. Plattner, *Über Steroide und Sexualthormone*. 47. Mitt. *Kondensation von Cholestenon mit Oxalester*. (46. vgl. vorst. Ref.) Vff. hofften, über den *Cholestenonoxalester* zum  $\Delta^{1,4}$ -Cholestadienon zu gelangen, was sich jedoch nicht verwirklichen ließ. Die Kondensation von Cholestenon mit Oxalester führte über den nicht kryst. Ester zur *Cholestenonoxalosäure* (I), die wegen ihrer tiefroten Färbung mit FeCl<sub>3</sub> als Enol formuliert wird; I bildet beim Erhitzen auf 250° in glatter Rk. wieder Cholestenon zurück, liefert mit Hydrazinhydrat wahrscheinlich *Cholestenonpyrazolcarbonsäure* u. läßt sich mit Diazomethan in den nicht kryst. *Methylester* überführen. Die Bereitung des *Carbonesters* (II) durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem *Äthyl-* oder *Methylester* gelang nicht. Mit Eisessig-HBr gibt I das *Lacton* III, das keine FeCl<sub>3</sub>-Rk. mehr zeigt, sich aber methylieren läßt. Das *Lacton* III kann auch aus dem I-*Methylester* bereitet werden, jedoch nur nach Verseifen des Esters. Bei der Hydrierung des *Lactons* III mit Pd-Schwarz wird die *Tetrahydroverb.* IV erhalten, die sich methylieren

\*) Siehe auch S. 2215, 2223 ff., 2244, 2250. Wuchsstoffe siehe S. 2215, 2221, 2277, 2318.

\*\*) Siehe nur S. 2215, 2232 ff., 2250, 2316, 2318, 2322, 2328.



u. acetylieren läßt, wobei wohl in beiden Fällen die phenol. OH-Gruppe reagiert; IV kann zur *Dicarbonssäure*  $C_{27}H_{46}O_4$  vom F.  $196^\circ$  oxydiert werden. Damit ist die 2-Stellung des Oxalsäurerestes in der I bewiesen. Die Konst. des *Lactons* III wird noch durch die Verschiebung der spez. Drehung von positiv nach negativ bewiesen, wie sie richtungs- u. größenordnungsmäßig auch bei anderen Enolisierungen beobachtet wurde. Die vollständige Enolisierung der Ketogruppe der Oxalsäureseitenkette in *Lacton* III geht aus der Übereinstimmung der Absorption des *Lactons* u. seines *Methyläthers* hervor. Die bei der Hydrierung der I erhaltene *Dihydroverbr.* V lactonisiert ebenfalls unter der Einw. von Eisessig-HBr; das *Lacton* VI wurde durch einen *Methyläther* u. ein *Acetat* charakterisiert. Ferner liefert I in Eisessig mit Brom nach kurzem Erwärmen unter Lactonisierung das *Bromlacton*  $C_{29}H_{41}O_3Br$ , das auch durch direkte Bromierung des *Lactons* III erhalten wird; das *Bromlacton* reagiert mit Diazomethan zu einem nicht kryst. Prod. u. bildet leicht eine *Pyridiniumverbindung*.



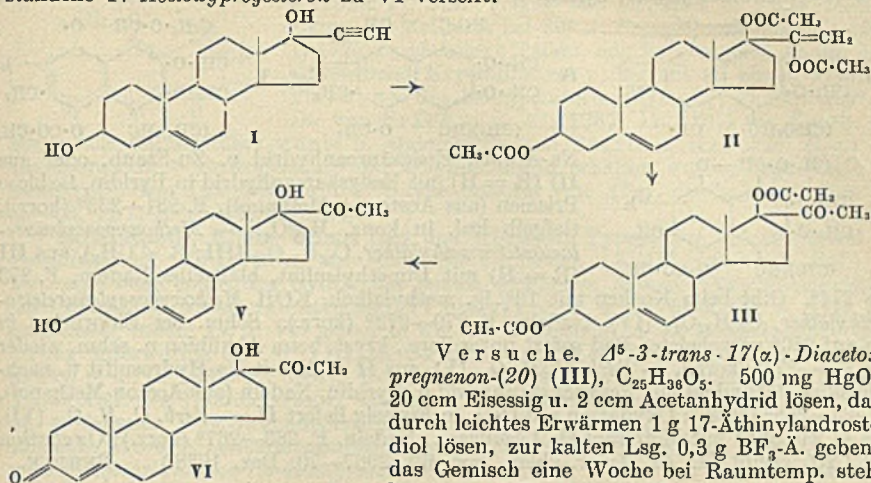
Versuche. *Cholestenonoxalosäure* (I),  $C_{29}H_{44}O_4$ . Den aus Cholestenon u. Oxal-ester mit Na-Alkoholat in absol. A. erhaltenen Ester mit KOH verseifen; umlösen aus Eisessig oder Essigester, F.  $150-151^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +33,6^\circ$  (in Chlf.). — *4,5-(\Delta^1)*-*Cholestenon-2,3-pyrazolcarbonsäure-(\beta)*,  $C_{29}H_{44}O_2N_2$ . Aus I mit Hydrazinhydrat in Eisessig, Pulver, F.  $273-274^\circ$  (Zers.). — *Cholestenonoxalosäurelacton* (III),  $C_{29}H_{42}O_3$ . I in Eisessig mit etwas HBr 1 Min. kochen, gelbe Nadeln aus Methanol, F.  $202^\circ$  (Zers.),  $[\alpha]_D = -177^\circ$  (in Chlf.), Prod. ist sehr autoxydabel; *Methyläther*,  $C_{30}H_{44}O_3$ , F.  $137-138^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -214^\circ$  (in Chlf.). — *Dihydrolacton* V,  $C_{29}H_{44}O_3$ . I wird in Ä. mit Pd-Schwarz hydriert u. mit Eisessig-HBr 1 Min. gekocht; F.  $200^\circ$  (Zers.),  $[\alpha] = +15,4^\circ$  (in Chlf.); *Methyläther*,  $C_{30}H_{46}O_3$ , F.  $137-138^\circ$ ; *Acetat*,  $C_{31}H_{46}O_4$ . — *Tetrahydrolacton* IV,  $C_{29}H_{46}O_4$ . Aus Lacton III mit Pd-Schwarz in A., F.  $242^\circ$  (Zers.),  $[\alpha]_D = -45,8^\circ$  (in Chlf.); *Methyläther*,  $C_{30}H_{48}O_3$ , F.  $133^\circ$ ; *Acetat*,  $C_{21}H_{48}O_4$ , F.  $183^\circ$  (Zers.). — *Bromlacton*, I in Chlf. mit  $Br_2$  in Chlf. versetzen, öliges Bromid mit Eisessig-HBr schwach erwärmen, F.  $194^\circ$  (Zers.); bildet sich auch bei der Bromierung des Lactons III. *Pyridiniumverb.*  $C_{34}H_{46}O_3NBr$ , durch kurzes Kochen mit der 5-fachen Menge Pyridin, F.  $155^\circ$  (Zers.). (Helv. chim. Acta 21. 1717—25. 1/12. 1938. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Organ.-chem. Labor.)

WOLZ.

L. Ruzicka und H. F. Meldahl, *Über Steroide und Sexualhormone*. 48. Mitt. Die Überführung von 17-Äthinylandrostenderivaten in Pregnenderivate. Herstellung des 17-Oxyprogesterons. (47. vgl. vorst. Ref.) Durch Hydratisierung der Acetylengruppe nach NIEUWLAND (C. 1934. II. 417) konnte der Übergang von der Androsten- in die Pregnenreihe verwirklicht werden. Äthinylandrostendiol (I), sein Monoacetat (u. Äthinylandrostendiol-3-acetat-17-benzoat) liefern in Eisessig-Acetanhydrid in Ggw. von Quecksilberoxyd u.  $BF_3$  glatt 3,17-Diacetoxypregnenon (III), das auch aus Äthinylandrostendiol-3,17-diacetat (IV) erhalten wurde. Der Verlauf der Bldg. des III ist demnach so, daß neben der Anlagerung eines Essigsäuremol. an die Acetylengruppe auch die OH-Gruppe in 17-Stellung acetyliert wird (das Gemisch Eisessig- $BF_3$  erwies sich damit als sehr starkes Acetylierungsmittel); die Enolacetatgruppe des nicht isolierten Zwischenprod. II wird bei der Aufarbeitung durch Schütteln mit kalter Sodalsg. verseift. Neben der Bldg. aus IV spricht für die Konst. des III dessen UV-Absorption mit dem Maximum bei  $280\ m\mu$ . III reagiert weder mit GIRARDS-Reagens T noch mit Hydroxylaminacetat; bei der Verseifung mit methanol. KOH wurde 3,17-Dioxy-pregnenon-(20) (V) erhalten. V liefert ein Oxim u. ein 3-Monoacetat; die energ. Acetylierung führte nur zu öligen Produkten. Die Gewinnung des 17-Oxyprogesterons (VI) wurde auf 2 Wegen erreicht: 1. Aus III durch partielle Verseifung zum 17-Monoacetat, u. dessen Oxydation nach OPPENAUER zum 17-Acetoxypregnenon, das zu VI ver-



seift wurde. 2. 17-Äthinylttestosteron wurde nach NIEULAND hydratisiert u. das entstandene 17-Acetoxyprogesteron zu VI verseift.



Versuche.  $\Delta^5$ -3-*trans*-17( $\alpha$ )-Diacetoxy-pregnenon-(20) (III),  $C_{25}H_{36}O_5$ . 500 mg HgO in 20 ccm Eisessig u. 2 ccm Acetanhydrid lösen, darin durch leichtes Erwärmen 1 g 17-Äthinylandrostendiol lösen, zur kalten Lsg. 0,3 g  $BF_3 \cdot \dot{A}$ . geben u. das Gemisch eine Woche bei Raumtemp. stehen lassen; auf Eiswasser gießen, teilweise neutralisieren u. Ä.-Extrakt aus Bzl.-Pentan an  $Al_2O_3$  reinigen; F. 190—192°,  $[\alpha]_D = -54^\circ$

(in Dioxan). Aus 17-Äthinylandrostendiol-3-monoacetat wird bei gleicher Aufarbeitung dasselbe Prod. erhalten; wird vom 17-Äthinylandrostendioldiacetat ausgegangen, so kryst. das Rk.-Prod. auch ohne chromatograph. Reinigung. —  $\Delta^5$ -3-*trans*-17( $\alpha$ )-Dioxy-pregnenon-(20) (V),  $C_{21}H_{32}O_3$ . Aus III durch 3-std. Kochen mit 10%ig. KOH in Methanol, F. 275—277°,  $[\alpha]_D = -110^\circ$  (in Dioxan). Oxim,  $C_{21}H_{33}O_3N$ , F. 243—244° (Zers.). —  $\Delta^5$ -3-*trans*-Acetoxy-17( $\alpha$ )-oxypregnenon-(20),  $C_{22}H_{34}O_4$ . Aus V mit Acetanhydrid in Pyridin bei Raumtemp., F. 270—272°. —  $\Delta^5$ -17-Äthiny-3-*trans*-17( $\alpha$ )-dioxyandrosten-3-acetat-17-benzoat,  $C_{30}H_{40}O_4$ . 17-Äthinylandrostendiol-3-acetat in Pyridin mit Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohr 60 Stdn. auf 100° erwärmen, Rk.-Prod. aus Bzl.-Pentan an  $Al_2O_3$  reinigen; F. 209—211°. Dieses Prod. wurde nach NIEULAND, s. oben, in das  $\Delta^5$ -3-*trans*-17( $\alpha$ )-Dioxypregnenon-(20)-3-acetat-17-benzoat,  $C_{30}H_{38}O_5$ , F. 216—217°, übergeführt. — 17-Acetoxyprogesteron,  $C_{23}H_{32}O_4$ . III mit  $K_2CO_3$  in Methanol partiell verseifen u. das Rohprod. mit Al-tert.-Butylat in Aceton-Bzl. durch 20-std. Kochen oxydieren; F. 198—200°,  $[\alpha] = +68,5^\circ$  (in Dioxan). — 17( $\alpha$ )-Äthinylttestosteronacetat,  $C_{23}H_{30}O_3$ , aus Äthinylttestosteron mit Acetanhydrid in Pyridin durch 48-std. Erwärmen auf 100°, F. 167—168°. — 17-Oxyprogesteron (VI),  $C_{21}H_{30}O_3$ . Äthinylttestosteron wurde nach NIEULAND in das 17-Acetoxyprogesteron übergeführt u. dieses durch 3-std. Kochen mit 10%ig. KOH in Methanol verseift; umkryst. aus Methyläthylketon, F. 284—288°,  $[\alpha]_D = +54^\circ$  (in Dioxan). Oxim,  $C_{21}H_{32}O_3N_2$ , F. 268—270°. — 3-*trans*-17( $\alpha$ )-Diacetoxypregnenon-(20),  $C_{25}H_{38}O_5$ , aus III durch Hydrierung mit Pt.-Oxyd in Eisessig, F. 225,5—227°,  $[\alpha]_D = -4^\circ$  (in Dioxan). (Helv. chim. Acta 21. 1760—70. 1/12. 1938. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Organ.-chem. Labor.) WOLZ.

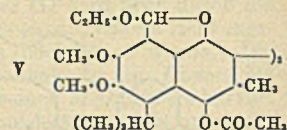
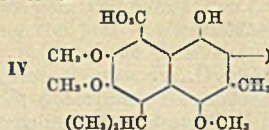
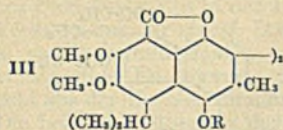
Alberto Ercoli, Über die biologische Umwandlung von Androsten- zu Androstan-derivaten. Vf. beschreibt die direkte biol. Umwandlung des  $\Delta^4$ -Androstendions-(3,17) in Androsteron, die mit einem wie früher (vgl. C. 1938. II. 1415) bereiteten, enzymat. Extrakt von Hengsthoden erreicht wurde. (Ber. dtsch. chem. Ges. 72. 190—91. 11/1. 1939. Mailand, Istituto Sieroterapico Milanese.) HELLMANN.

A. Passynski, Zur Theorie des isoelektrischen Punktes der Proteine. (J. Physik Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 11. 451—60. April 1938. — C. 1939. I. 433.) KLEVER.

Roger Adams, T. A. Geissman und R. C. Morris, Struktur von Gossypol. 16. Reduktionsprodukte von Gossypolontetramethyläther und Gossypolonsäuretetramethyläther. (15. vgl. C. 1938. II. 3821.) Es werden weitere Beweise für die Auffassung von Gossypolonsäuretetramethyläther (I) u. Gossypolontetramethyläther (II) als Chinone beigebracht. — Die Darst. von Gossypolhexamethyläther, Nadeln (aus Lg.), F. 175°, wird verbessert. — Oxygossypolsäurelactontetramethyläther,  $C_{31}H_{31}O_{10}$  (III; R = H), aus I mit

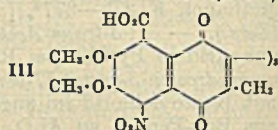
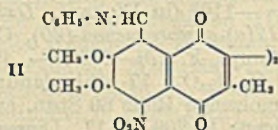
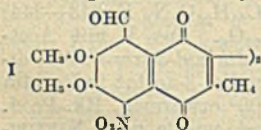


Zn-Staub in Eisessig, kanariengelbe Prismen (aus Eisessig), F. 320°. — *Acetoxygossylsäurelactontetramethyläther*, C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub> (III; R = ·CO·CH<sub>3</sub>), durch Erhitzen von I mit



Na-Acetat, Essigsäureanhydrid u. Zn-Staub, oder aus III (R = H) mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, farblose Prismen (aus Aceton + Methanol), F. 231—233° (korr.), tiefgelb lösl. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *Methoxygossylsäurelactontetramethyläther*, C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub> (III; R = CH<sub>3</sub>), aus III (R = H) mit Dimethylsulfat, blaßgelbe Nadeln, F. 273 bis 274°. Gibt beim Kochen mit 10<sup>0</sup>/<sub>ig</sub> methylalkoh. KOH *Methoxygossylsäuretetramethyläther*, C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>12</sub> (IV), Nadeln, F. 270—272° (korr.). Schm. bei Einbringen in ein auf 250° vorgeheiztes Bad sofort unter Zers., kryst. beim Abkühlen u. schm. wieder bei 273—274° (korr.). — *Verb.* C<sub>45</sub>H<sub>50</sub>O<sub>12</sub> (V), aus II in A. mit Na-Hydrosulfid u. nachfolgendes Behandeln mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin, Nadeln (aus Aceton-Methanol), F. 264—265° (korr.); Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig liefert II. — *Verb.* C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>O<sub>12</sub> (VI), aus II wie oben mit Methanol als Lösungsm., Nadeln, F. 266—267° (korr.); Oxydation mit CrO<sub>3</sub> ergibt II. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2967—70. Dez. 1938.) BEHRLE.

Roger Adams, T. A. Geissman und R. C. Morris, *Struktur von Gossypol*. 17. Nitrierungsprodukte von *Gossypolhexamethyläther*, *Gossypolontetramethyläther* und *Gossypolonsäuretetramethyläther*. (16. vgl. vorst. Ref.) Nitrierung von *Gossypolhexamethyläther* u. von *Gossypolontetramethyläther* mit rauchender HNO<sub>3</sub> (D. 1,50) liefert die *Verb.* C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub> (I), hellgelbe Prismen, hat keinen scharfen F., schwärzt sich bei Einbringen in ein vorgeheiztes Bad bei etwa 220° u. zers. sich bei 257—262° (korr.).

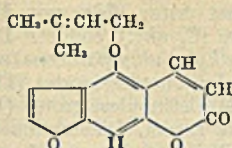


Gibt mit Anilin in sd. Bzl. die *Verb.* C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (II), bräunlich-orangefarbene Prismen, die sich bei ca. 210° schwärzen u. bei ca. 260° verkohlen. Behandlung von *Gossypolonsäuretetramethyläther* mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,50) führt zur *Verb.* C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (III), die auch aus I mit verd. HNO<sub>3</sub> entsteht, hellgelbe Krystalle. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2970—72. Dez. 1938.) BEHRLE.

Roger Adams, Madison Hunt und R. C. Morris, *Struktur von Gossypol*. 18. *Synthese von 1,2-Dimethoxy-3-isopropyl-5-aminobenzol*, einem Spaltprodukt von *Gossypol*. (17. vgl. vorst. Ref.) Zur Erhaltung der Konst. des *Gossypols* wird ein Abbauprod. synthetisiert. — *3-Methoxysalicylsäure*, aus der Na-*Verb.* des Guajacols mit CO<sub>2</sub> bei 115° (8 Stdn.), F. 150° (korr.); *Methylester*, F. 61° (korr.). Daraus mit CH<sub>3</sub>MgCl *Dimethyl-[2-oxy-3-methoxyphenyl]-carbinol*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Nadeln, F. 126° (korr.). Erhitzen auf 195—200° (10 Min.) ergibt *2-Oxy-1-methoxy-3-isopropenylbenzol*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 122 bis 124°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5518, D<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,072, das mit H<sub>2</sub> (+ RANEY-Nickel) in A. red. wird zu *2-Oxy-1-methoxy-3-isopropylbenzol*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>6</sub> 123—125°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5203, D<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,049. — *1,2-Dimethoxy-3-isopropylbenzol*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (I), Kp.<sub>14</sub> 119—121°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5068, D<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,019. Wird mit der berechneten Menge HNO<sub>3</sub> (D. 1,50) in Eisessig nitriert zu *5-Nitro-1,2-dimethoxy-3-isopropylbenzol*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, gelbe Krystalle, F. 53° (korr.). Red. mit H<sub>2</sub> (+ RANEY-Nickel) in A. führt zu *5-Amino-1,2-dimethoxy-3-isopropylbenzol*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Krystalle, F. 75° (korr.), sublimierbar. — *5-Diacetylamino-1,2-dimethoxy-3-isopropylbenzol*, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, Krystalle, F. 86° (korr.). — *5,6(?)-Dinitro-1,2-dimethoxy-3-isopropylbenzol*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus I mit überschüssiger HNO<sub>3</sub>, gelbe Krystalle, F. 106° (korr.). — *5,6(?)-Diamino-1,2-dimethoxy-3-isopropylbenzol*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle, F. 75° (korr.), unbeständig gegen O<sub>2</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2972—74. Dez. 1938. Urbana, Univ. of Illinois.) BEHRLE.

Ernst Späth und Ernst Dobrowolny, *Synthese des Isoimperatorins und des Oxy-peucedanins*. XLIII. Mitt. über natürliche Cumarine. (XLII. vgl. C. 1938. II. 3252.)

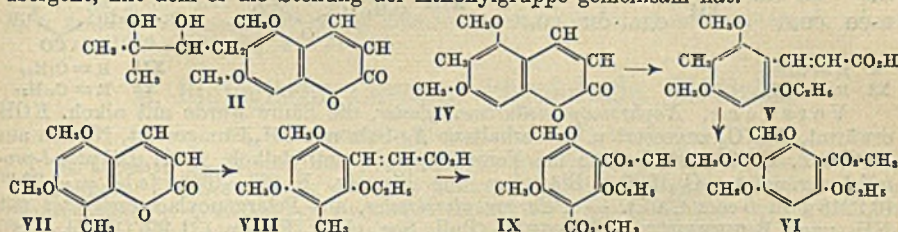




Die Synth. des Isoimperatorins (II, vgl. SPÄTH u. KAHOVEC, C. 1933. II. 2145) gelang aus Bergpalt in 7%<sub>ig</sub>. methylalkoh. Na-Methylat bei 20° + Prenylbromid (vgl. C. 1939. I. 1775); sechseckige Tafeln, aus Bzl.; verliert an der Luft anscheinend Krystallbenzol u. zerfällt zu einem kräidigen Pulver, wie das Isoimperatorin, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>; F. 108—109°. — Da von SPÄTH u. a. (C. 1937. II. 1007) die Synth. des Bergpaltols durchgeführt wurde u. andererseits von SPÄTH u. KAHOVEC (l. c.) aus Isoimperatorin + Benzopersäure das Oxypeucedanin erhalten wurde, liegt somit die Totalsynth. von Isoimperatorin u. Oxypeucedanin vor. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 52—53. 11/1. 1939. Wien, Univ.)

BUSCH.

Ernst Späth, Biman Bihari Dey und Elisabeth Tyray, Die Strukturformel des Toddalolactons. XLIV. Mitt. über natürliche Cumarine. (XLIII. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine neue eindeutige Synth. der beiden möglichen Monoäthylätherdimethylätherphloroglucindicarbonsäuredimethylester VI über IV u. V u. IX über VII u. VIII vorgenommen, indem IV u. VII genau so wie das Toddalolacton der aufspaltenden Äthylisierung unterworfen u. V u. VIII der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> unterzogen wurden (vgl. SPÄTH u. a., C. 1938. II. 3251). Der Dimethylester VI erwies sich als ident. mit dem Abbauprod. des Toddalolactons, wodurch für dieses die Formel II eindeutig erwiesen ist. — Aus den Vers.-Ergebnissen folgt auch die Konst. des l. c. beschriebenen Monoäthylätherphloroglucindicarbonsäurediäthylesters (F. 128—130°), der als 6-Äthoxy-2,4-dioxybenzoldicarbonsäure-1,3-diäthylester aufzufassen ist, da er bei der Methylierung, Verseifung der Estergruppen u. Wiederveresterung mit Diazomethan in den Ester VI übergeht, mit dem er die Stellung der Äthoxylgruppe gemeinsam hat.



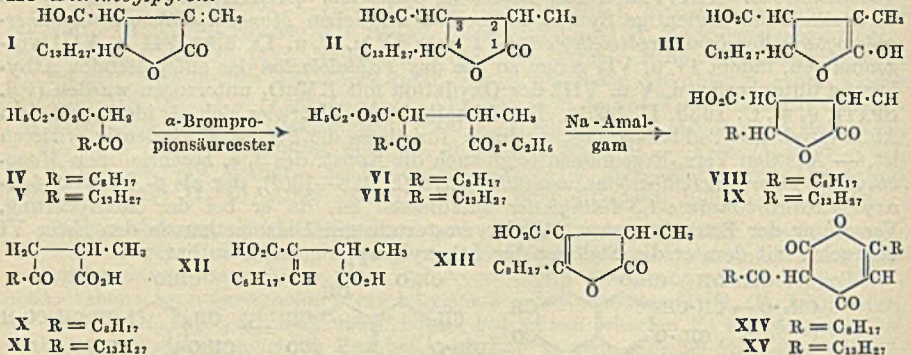
Versuche. 2,4,6-Trioxytolual (C-Methylphloroglucin), Bldg. aus Trotyl (F. 82 bis 83°) mit HCl (D. 1,19) u. Sn. F. 212—214°. — Gibt bei der Kondensation mit Äpfelsäure u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 115° ein Gemisch von 5,7-Dioxy-6-methylcumarin u. 5,7-Dioxy-8-methylcumarin, die mit Diazomethan in 5,7-Dimethoxy-6-methylcumarin (IV); aus W., PAe. u. CH<sub>3</sub>OH unter Druck, F. 132—133° (fast rein) u. 5,7-Dimethoxy-8-methylcumarin (VII), aus CH<sub>3</sub>OH, nach Hochvakuumdest., F. 188—190°, übergeführt wurden (vgl. ROBERTSON, BELL u. a., C. 1936. II. 634 u. 1937. I. 3494). — Verb. IV gibt in 3%<sub>ig</sub>. warmer NaOH + Diäthylsulfat am Rückfluß die 2,4-Dimethoxy-6-äthoxy-3-methylzimtsäure (V), diese in 0,3%<sub>ig</sub>. NaOH mit 2%<sub>ig</sub>. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. bei 50—60° u. Veresterung mit Diazomethan den 2,4-Dimethoxy-6-äthoxybenzoldicarbonsäure-1,3-dimethylester, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (VI), F. 89—90°; ident. mit dem Abbauprod. des Toddalolactons. — Analog wurde Verb. VII aufspaltend äthylirt unter Bldg. von 4,6-Dimethoxy-2-äthoxy-3-methylzimtsäure (VIII) u. mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert zu 4,6-Dimethoxy-2-äthoxybenzoldicarbonsäure-1,3-dimethylester, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (IX); F. 125—126°, der mit dem Abbauprod. von II (F. 90—91°) nicht ident. ist. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 53—56. 11/1. 1939. Wien, Univ., u. Madras, Presidency Coll.)

BUSCH.

Mitizo Asano und Tiaki Azumi, Über die Konstitution der Nephromopsinsäure. II. (I. vgl. C. 1935. II. 864.) Wie früher (l. c.) gezeigt wurde, ist Nephromopsinsäure wohl ein Diastereomeres der Dihydroprotolichesterinsäure. Wird erstere mit alkoh. KOH erhitzt, so daß der Lactonring gespalten wird, u. mit AgNO<sub>3</sub> versetzt, so erhält man ein Ag-Salz, das mit CH<sub>3</sub>J den Methylester der Nephromopsinsäure liefert, der mit dem mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> dargestellten (vgl. l. c.) ident. ist. Verseifung des Esters mit alkoh. KOH liefert jedoch nicht mehr die ursprüngliche Nephromopsinsäure, sondern Dihydro-1-protolichesterinsäure. Da die Dihydroprotolichesterinsäure (II) durch Hydrierung von Protolichesterinsäure (I) entsteht, muß angenommen werden, daß das C<sub>2</sub> der ersteren racemisiert ist; hieraus folgt, daß bei alkal. Verseifung der Lactonring der Nephromopsinsäure zwar geöffnet, das C<sub>2</sub> aber nicht racemisiert wird. Wird jedoch



ihre Methylester mit Alkali behandelt, so wird das C<sub>2</sub> zunächst unter Bldg. von III enolisiert, so daß beim Ansäuern nicht die Nephromopsinsäure (C<sub>2</sub> akt.), sondern Dihydroprotolichestersäure (C<sub>2</sub> racemisiert) entsteht.  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -alkylparaconsäure wurde nach IV—IX synthetisiert. Es wurde zunächst aus Pelargonoylessigester (IV)  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -octylparaconsäure (VIII) dargestellt, u. dann aus Myristinoylessigester (V) in gleicher Weise die  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -tridecylparaconsäure (IX), das racem. Diastereomere der Dihydroprotolichestersäure erhalten. Neben den substituierten Paraconsäuren erstanden bei der Red. von VI u. VII auch die Ketosäure X bzw. Lichesterylsäure (XI). Mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> lieferte der Ester von VIII die ungesätt. Säure XII; dagegen gelang es nicht, durch Erhitzen des Bromids die ungesätt. Lactonsäure XIII zu fassen. Bei der Vakuumdest. von IV oder V wurde im Dest.-Rückstand 6-Octyl-3-pelargonoylpyronon (XIV) oder 6-Tridecyl-3-myristinoylpyronon (XV) aufgefunden; letzteres lieferte mit HJ Ditridecylpyron.



Versuche. *Nephromopsinsäuremethylester*, die Säure wurde mit alkoh. KOH erwärmt, AgNO<sub>3</sub> zugesetzt u. das erhaltene Ag-Salz mit CH<sub>3</sub>J umgesetzt, Nadeln aus Methanol, F. 59—60°; lieferte bei Verseifung mit methylalkoh. KOH *Dihydro-l-protolichestersäure*, C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>, Blättchen aus Eisessig, F. 103—105°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —33,3° (0,2248 g in 5 ccm Chlf.). — *Pelargonoylessigester*, aus Pelargonoylacetessigester mit NH<sub>3</sub> nach BOUVEAULT u. BONGERT (Bull. Soc. chim. France [3] 27 [1902]. 1088) u. aus Pelargonoyläureester u. Essigester (+ Na), Kp.<sub>16</sub> 149—151°, Kp.<sub>2</sub> 115°; aus dem Rückstand der Rektifizierung des Esters 6-Octyl-3-pelargonoylpyronon, C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, Tafeln aus Eisessig, F. 70—71°. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -pelargonoylbernsteinsäureäthylester, aus IV mit  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester (+ Na) in absol. A., Kp.<sub>3</sub> 158—162°. — Red. des vorigen mit Na-Amalgam lieferte  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -ketolaurinsäure, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, Blättchen aus PAe., F. 62—63° (*Semicarbazon*, Prismen aus Methanol, F. 125—126,5°) u.  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -octylparaconsäure, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus verd. A., F. 112—114°; Trennung der Ester durch fraktionierte Destillation. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -nonylidenbersteinsäure, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, aus dem Äthylester der vorigen mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Nadeln aus 60%<sub>ig</sub>. A., F. 132—134°; lieferte mit Br<sub>2</sub> neben einer Spur farblosen Öls Krystalle vom F. 115—120° (aus Eisessig), die wegen ihrer geringen Menge nicht näher untersucht werden konnten (vgl. Liebig's Ann. Chem. 256 [1890]. 102. 108). — *Myristinoylessigester*, aus Pelargonoylessigester bzw. Myristinsäureester wie oben, Kp.<sub>3</sub> 165—170°; aus dem Kolbenrückstand 6-Tridecyl-3-myristinoylpyronon, C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>, Schuppen aus Eisessig, F. 85,5—87°, das mit HJ Ditridecylpyron, C<sub>31</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 65—66°, lieferte. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -myristinoylbernsteinsäureäthylester, aus V wie oben, schwach bräunliches Öl. — Red. des vorigen mit Na-Amalgam lieferte neben Myristinsäure (F. 52—53°) *Lichesterylsäure*, Blättchen aus Eisessig, F. 80—83°, u.  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -tridecylparaconsäure, C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus Eisessig, F. 134—136°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 72. 35—39. 11/1. 1939. Japan, Medical College Kanazawa.)

SCHICKE.

H. Dieterle, Über einen Inhaltsstoff von *Drosera rotundifolia*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1937. I. 1703 referierten Arbeit. (Scientia pharmaz. 9. 121—22. 1938. Beil. zu Wien. pharmaz. Wschr.)

HOTZEL.

Ralph H. Higby, Die bitteren Bestandteile von Nabel- und Valenciaorangen. Unreife Washingtonnabelorangen wurden zur Entfernung der Flavedo geschält, zerkleinert u. das Gemisch von Albedo, Pülpe u. Saft 16 Stdn. mit Bzl. stehen gelassen. Mit PAe. ließ sich aus dem Bzl.-Extrakt ausfällen das *Isolimonin*, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> (I), Platten vom



F. 240—242° (Zers.) aus Aceton + W., Nadeln vom F. 259—261° (Zers.) aus wss.-alkoh. HCl, Platten vom F. 262—264° (Zers.) aus Äthylalkohol. Die verschied. FF. beruhen vielleicht auf verschied. Krystallwassergehalt.  $[\alpha]_D^{22} = -111,5^\circ$  (Aceton). Hat in verd. A. etwa 75% der Bitterkeit einer gleichen Lsg. von Chininsulfat. Ist sehr wahrscheinlich ident. mit dem Isolimonin von KOLLER u. CZERNY (C. 1936. I. 3698. 1937. I. 4376), dem diese jedoch die Zus.  $C_{23}H_{26}O_7$  zuschreiben. I findet sich wohl nicht im ursprünglichen Saft, da dieser nicht bitter schmeckt, sondern im Albedo, dem zentralen fibrovasculären Bündel usw. in nicht bitterer wasserlösl. Form. Bei Zerstörung dieser Gewebe wird diese in den Saft extrahiert, wo sie langsam in die stark bittere Lactonform übergeführt wird. — Das *Citrolimonin* von FEIST u. SCHULTE (C. 1936. I. 3698) wird als ident. angesprochen mit *Limonin* (II), weshalb vorgeschlagen wird, die Bezeichnung Citrolimonin aus der Literatur zu streichen. — 6-st. Kochen von I mit HCl in Aceton ergibt II u. eine mit der *Hexahydrolimoninsäure* von KOLLER u. CZERNY (l. c.) ident. erachtete amorphe Verb., F. 175—177° (korr.),  $[\alpha]_D^{22} = -70^\circ$  (Aceton). — Sowohl aus der Pölpe, wie den Samen von Valenciaorangen ließ sich mit Bzl. I extrahieren, Blättchen (aus A.), F. 292° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22}$  (3 Präpp.) = -106, -108, -114° (Aceton). — Bei Behandlung mit Alkalien liefern I u. II nicht bittere, wasserlösl. Salze mit Alkalien u. alkal. Erden, aus deren Lsgg. sie beim Ansäuern unverändert ausfallen. (J. Amer. chem. Soc. 60. 3013—18. Dez. 1938. Ontario, Cal., Fruit Growers Exchange.)

BEHRLE.

Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. Hrsg. v. E. Mellanby u. Leopold Ruzicka. Bd. 2. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1939. gr. 8°.

2. Bearb. v. Gabriel Bertrand u. a. (XV, 520 S.) M. 33.—; Lw. M. 34.—. Subskr.—

Pr. M. 28.05; Lw. M. 28.90.

L. A. Schmidt, The chemistry of the amino-acids and proteins. London: Bailliere, Tindall & C. 1939. (1031 S.) 8°. 34 s.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

A. Liechti, W. Minder und J. H. Müller, *Strahlenbiologische Versuche mit Drosophilapuppen*. Die Bestrahlung von Drosophilapuppen mit UV-Grenz-, Röntgen- u. (Ra-) Gammastrahlen ergab den typ. sigmoiden Verlauf der Schädigungskurven; bei Röntgenbestrahlung besteht keine Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die theoret. Betrachtung der Resultate scheint für die Gültigkeit der Treffertheorie zu sprechen, ohne daß die Autoren sich dafür entscheiden können. (Strahlentherapie 63. 689—700. 28/12. 1938. Bern, Univ., Röntgeninst.)

E. BECKER.

D. E. Lea, *Eine Theorie der Strahlenwirkung auf biologisches Material, das zur Erholung fähig ist*. Teil II. *Verzögerung der Zellteilung*. (I. vgl. C. 1939. I. 1794.) Die Theorie der Verzögerung der Zellteilung nach Bestrahlung basiert auf der Annahme einer Akkumulationsdosis, deren Wirksamkeit exponentiell abklingt u. nach Unterschreiten eines bestimmten Wertes die Zellteilung nicht mehr behindert. Der Erholungsprozeß nach Bestrahlung ist dann grundsätzlich übereinstimmend mit dem in Teil I über die Abhängigkeit der Strahlungswrkg. von der jeweiligen Intensität Gesagten. Die gegenseitige Abhängigkeit dieser Phänomene wird gezeigt an Verss. mit *Arbaciaeiern* u. Gewebekulturen, wo eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen u. theoret. Werten besteht. Nach der Theorie läßt sich die Änderung der Kernteilungszahlen in Gewebekulturen in den auf die Bestrahlung folgenden Stdn. vorausberechnen unter ausschließlicher Benutzung des 80 Min. nach Bestrahlung experimentell gefundenen Wertes. (Brit. J. Radiol. [N. S.] 11. 554—65. Aug. 1938. Cambridge, Strangeways Labor.)

NOETHLING.

S. Edlbacher und W. Baumann, *Der Hexonbasengehalt des Jensen-Sarkoms und der Nekrose*. (Z. Krebsforsch. 44. 441—47. 1936. Basel, Univ.)

PFLÜCKE.

Leopold Weil und Mary A. Russell, *Proteolytische Wirksamkeit des Plasmas bei Tumor- oder embryonalem Wachstum bei Ratten*. Es werden Mikromethoden beschrieben, mit denen *Peptidase* u. *Proteinase* in einigen Tropfen Blut bestimmt werden können. — Während des Wachstums von Tumoren bleibt die Wirksamkeit der Aminopolypeptidase (Optimum:  $p_H = 7,5$ ) unverändert. Die Proteinase des Plasmas (Optimum:  $p_H = 7$ ) nimmt bei Vorhandensein von Tumoren sowie bei Schwangerschaft dagegen an Wirksamkeit ab, erlangt aber nach Entfernen der Tumoren bzw. Beenden



der Schwangerschaft wieder den n. Wert. (J. biol. Chemistry 126. 245—54. Nov. 1938. Philadelphia, Franklin Inst.)

HESSE.

**A. Abrikossow**, *Der gegenwärtige Stand der Ätiologie und Pathogenese des Krebses*. Übersicht u. krit. Besprechung der derzeitigen Theorien über die Krebsentstehung. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 15. Nr. 4. 511—25. 1937. Moskau.) KLEVER.

**L. Briker** und **L. Timofejewa**, *Zur Frage des Vorhandenseins cancerogener Kohlenhydrate im krebskranken Organismus*. Durch intramuskuläre Einführung einer Öllsg. des Bzl.-Extrakts aus dem Urin Krebskranker an Mäusen u. Ratten ließen sich keinerlei Neubildungen hervorrufen. Der Urin Krebskranker enthält somit keine cancerogene Kohlenhydrate. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 15. Nr. 4. 553—54. 1937. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Ukrain. Inst. f. experimentelle Med. u. onkol. Klinik.)

KLEVER.

**L. M. Ratner** und **L. S. Roffeld**, *Dysoxydative Carbonurie bei Krebskranken*. Es wird eine Meth. zur Best. der Carbonate im Harn beschrieben, die eine Modifikation der BICKELschen Meth. darstellt. Aus der Unters. von 32 zum Teil an Krebs erkrankten Vers.-Personen ergab sich, daß die Carbonurie bei den verschied. Krankheitsformen keinerlei Gesetzmäßigkeiten aufweist. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 15. 548—52. 1937. Jekaterinburg [Swerdlowsk], Physiotherapeut. Inst.)

KLEVER.

**Leonell C. Strong**, *Der synergistische Effekt von Heptylaldehyd und Methylsalicylat auf Mammaspontantumoren der Maus*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. 1938. I. 3785) wurde durch Zusatz von Heptylaldehyd + synthet. Methylsalicylat 3 : 1 zum Futter bei 20 von 45 Mäusen erheblicher Rückgang, bei 12 davon völliges Verschwinden der Spontantumoren erzielt; nur 3 dieser 12 Tiere zeigten längere Zeit nach Vers.-Ende Rezidive. (Yale J. Biol. Med. 11. 207—18. Jan. 1939. Yale Univ., School of Med., Dept. of Anatom.)

SCHLOTTMANN.

**Waro Nakahara** und **Tadashi Fujiwara**, *Krebserzeugung durch intraperitoneale Injektionen*. III. *Dimethylaminoazobenzol*. (II. vgl. C. 1938. I. 2895.) Bei 3 von 57 Ratten traten nach intraperitonealer Injektion von Dimethylaminoazobenzol (wöchentlich 1-mal 0,5—1,0 ccm einer 2,5%ig. Lsg. in Olivenöl; insgesamt 750—860 mg) Hepatome auf. Injektionsstelle u. andere Organe ohne Befund. Präcanceröse Veränderungen der Leber bei diesen u. anderen Tieren werden morpholog. beschrieben. Makro- u. Mikroaufnahmen. (Gann. Japan. J. Cancer Res. 32. 477—84. Dez. 1938. Tokio, Jap. Ges. f. Krebsforsch., Labor. [Nach engl. Ausz. ref.]

SCHLOTTMANN.

**Ivan Bertrand** und **Jean Gruner**, *Versuche über die Wirkung des 1,2-Benzpyrens auf das zentrale Nervensystem*. 12 Kaninchen bekamen 5—15 mg 1,2-Benzpyren in verflüssigtem Lanolin (bzw. Paraffin- oder Vaselineöl) an verschied. Stellen ins Gehirn injiziert. Tumoren wurden in keinem Falle erzielt. Bei einigen Tieren traten zahlreiche ALZHEIMERsche Riesengliazellen auf. (Bull. Ass. franç. Étude Cancer 27 (31.) 697—705. Nov. 1938. Paris, Inst. f. Neurobiologie.)

SCHLOTTMANN.

**J. L. Nicod** und **J. Regamey**, *Der Methylcholanthrenkrebs der Maus*. Unters. über die Wrkg. des Methylcholanthrens bei den verschied. Applikationsformen (Pin selung, Injektion subcutan in Substanz, in Öl gelöst, intramuskulär, intraperitoneal, in Testes, Brusthöhle, Oberschenkel u. Fütterung) u. im Vgl. mit Benzpyren- u. Teerwirkung. Subcutan injiziert ruft Methylcholanthren Sarkome bzw. Epitheliome hervor, u. zwar am leichtesten in Substanz. Bei Hautpinselung wächst die Zahl der Tumoren mit der Konz. der Substanz (in Bzl.), entsprechend nimmt die Latenzzeit ab. Benzpyren erzeugt bei Pinselung eine größere Zahl von Sarkomen, doch wirkt Methylcholanthren wesentlich schneller. (Bull. Ass. franç. Étude Cancer 27. (31.) 706—22. Nov. 1938. Lausanne, Centre anticancér. Romand.)

SCHLOTTMANN.

**Wilton R. Earle** und **Carl Voegtlin**, *Wirkungsweise von Methylcholanthren auf normale Gewebekulturen*. Zusatz von kryst. Methylcholanthren (0,0002—2 mg pro ccm) zu Ratten- u. Mäusefibroblastenkulturen bewirkte Wachstumshemmung u. Degeneration, annähernd proportional der Konz. u. Einw.-Dauer der Substanz. Auch hochgereinigte Präpp. zeigten diesen Effekt. In keinem einzigen Falle waren Anzeichen morpholog. Art für eine Umwandlung der n. Zellen in solche malignen Charakters festzustellen. Wachstumsaktivierung wurde nicht beobachtet. Gleiche Ergebnisse wurden mit 1,2,5,6-Dibenzanthracen erhalten. (Amer. J. Cancer 34. 373—90. Nov. 1938. Nat. Cancer Inst., Publ. Health Serv.)

SCHLOTTMANN.

**P. Valade**, *Die cancerogene Wirksamkeit des Methylcholanthrens im Vergleich zu der des 1,2-Benzpyrens*. 1. Subcutane Injektionen von Methylcholanthren bzw. Benzpyren in Öl erzeugen bei Ratten in 40—60 Tagen polymorphe Bindegewebssarkome;



die optimale Dosis beträgt 3 mg. 2. Bei 6 Hunden waren beide Substanzen (3-mal 2 mg) wirkungslos. 3. Je ein weibliches Kaninchen bekam 2 mg Methylcholanthren bzw. Benzpyren ins Mammagewebe injiziert: kein Tumor. 4. Injektionen von 2—4 mg Benzpyren in die Leber führten bei 5 Kaninchen innerhalb von 4 Monaten nicht zur Tumorbildung. 5. Fütterung von Ratten mit Methylcholanthren (4 Monate 2-mal wöchentlich 0,2 g in Schweineschmalz) hatte keinerlei Läsionen der Magen-Darmschleimhaut zur Folge. (Bull. Ass. franç. Étude Cancer 27. (31.) 723—29. Nov. 1938.) SCHLOTTMANN.

**Leo Loeb, V. Suntzeff und E. L. Burns**, *Wachstumsvorgänge im Mäuseuterus nach Behandlung mit östrogenen Hormonen*. Beschreibung von Veränderungen des Uterusgewebes bei ca. 500 Mäusen, die *Östron*, *Hypophysenvorderlappenextrakt*, *Probluton* bzw. Kombinationen dieser Präpp. in verschied. Konz. injiziert bekamen. Maligne oder präcanceröse Entartung wurde nicht beobachtet. (Amer. J. Cancer 34. 413—27. Nov. 1938. St. Louis, Washington Univ., School of Med.) SCHLOTTMANN.

**J. W. Mu**, *Erhöhte Anfälligkeit des Kaninchens für das Brown-Pearce-Epitheliom durch Behandlung mit östrogenen Substanzen des Schwangerenharns*. Vers. an insgesamt 48 Kaninchen mit BROWN-PEARCE-Epitheliom zeigten, daß Vorbehandlung mit östrogenem Hormon aus Schwangerenharn (3 Wochen lang täglich 60 RE. in Olivenöl subcutan), weitere 6 Wochen nach der Implantation fortgesetzt, ebenso auch letztere Behandlung allein das Wachstum des Tumors beschleunigt u. die Metastasenhäufigkeit von 50% auf über 80% steigert. (Amer. J. Cancer 34. 407—12. Nov. 1938. Peking [Peiping], China, Union Med. Coll., Divis. of Dermatolog.) SCHLOTTMANN.

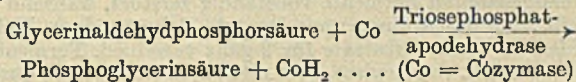
**Paul K. Smith und William U. Gardner**, *Keine carcinogene Wirkung einiger Herzglucoside und Saponine*. Subcutane Injektionen von *Ouabain*, *Cymar*, *Strophanthin-k*, *Strophanthidin*, *Digitoxin*, *Scillaren A*, *Bufofin*, *Cinobufagin*, *Bufofalin*, *Bufofotoin*, *Uzarin*, *Digitarin*, *Sarsasapogenin* (2-mal wöchentlich 0,1 cem einer 1%<sub>ig</sub> Lsg. in Sesamöl bis insgesamt 10 mg) erzeugten bei den überlebenden Mäusen keinerlei maligne Tumoren. Das Cyclopentenophenanthrenskelett als solches ist demnach nicht der Träger der carcinogenen Wrkg. mancher Sexualhormone. (Yale J. Biol. Med. 11. 187—88. Jan. 1939. Yale Univ., School of Med., Dept. of Pharmacol.) SCHLOTTMANN.

Sisinio Zuech, Sul valore di alcune prove biologiche nella diagnosi del cancro degli organi genitali femminili. Padova: tip. Stediv. 1938. (87 S.) 8<sup>o</sup>.

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

\* **Robert H. Clark**, *Enzymaktivatoren*. Vf. zeigt an einigen Beispielen, daß sich die Wirkstoffe (Hormone, Vitamine, Bios, Auxine, Wachstumsregulatoren usw.) durch die Aktivierung von Enzymen manifestieren. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III. [3] 32. 1—8. Mai 1938. Vancouver, B. C., Univ. of British Columbia.) HESSE.

**Erich Adler und Gunnar Günther**, *Über die Komponenten der Dehydrasesysteme*. XX. Zur Kenntnis der enzymatischen Triosephosphorsäuredehydrierung. (XIX. vgl. C. 1938. I. 4668.) Vff. untersuchen das Syst. der Triosephosphorsäuredehydrierung (Donatorsyst.):



Als Apodehydrase dienten durch Acetonfällung gewonnene Enzympräpp. aus Gehirn (frei von Glycerophosphatapodehydrase) u. aus Hefe. Die durch die Gleichung ausgedrückte Rk. verläuft nicht vollständig u. liefert nur einen Bruchteil von  $\text{CoH}_2$ . Da es nicht gelingt, durch Zugabe von Phosphoglycerinsäure die gebildete  $\text{CoH}_2$  zu reoxydieren, kann es sich nicht um eine einfache Gleichgewichtsrk. handeln. Es wird die Abhängigkeit des Hydrierungsgrades der Cozymase von den verschied. Faktoren geprüft. Mit steigender Cozymasemenge wächst die absol. Menge der gebildeten  $\text{CoH}_2$ , der prozentuale Hydrierungsgrad nimmt jedoch ab. Änderung der Enzymkonz. bewirkt bei Gehirnenzym eine Änderung der Hydrierungsgeschwindigkeit, bei Hefeenzym wächst jedoch der Anteil der gebildeten  $\text{CoH}_2$ ; aus diesem Umstande schließen Vff., daß außer der Apodehydrase noch eine andere im Enzympräp. enthaltene Komponente an der Rk. beteiligt ist. Mit steigendem  $p_H$  wird der Anteil der hydrierten Cozymase größer. Mit Phosphationen tritt bei Gehirnenzym nur eine Hemmung der Hydrierungsgeschwindigkeit, mit Hefeenzym aber auch eine Erniedrigung des Hydrierungsgrades ein. Bei



Hefeenzym bewirkt Adenosindiphosphorsäure (I) Einstellung eines neuen Gleichgewichts mit erhöhter Konz. an  $\text{CoH}_2$  (weitere Steigerung durch Zusatz von Manganosalz, nicht aber Magnesiumsalz), das heißt die Hydrierung der Cozymase ist mit einer Phosphorylierung gekoppelt. Bei Gehirnenzym ist I ohne Einfluß. Daraus wird geschlossen, daß es sich bei der Gleichgewichtsrk. mit Gehirnenzym um die reine, nicht mit Phosphatumsatz gekoppelte Dehydrierung des Trioseesters handelt. In Ggw. von Arseniat verläuft die in der Gleichung angegebene Rk. vollständig von links nach rechts. Fluorid bewirkt nur eine geringe Vergrößerung der gebildeten  $\text{CoH}_2$ , Jodacetat erwies sich als starkes Gift sowohl für die tier. als auch für die Hefeapodehydrase. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 253. 143—58. 13/5. 1938.) ALBERS.

**Emil Abderhalden, Rudolf Abderhalden, Hans Weidle, Edmund Baertich und Werner Morneweg**, Über das Verhalten von Tetrapeptiden gegenüber Erepsin und Trypsin, an deren Aufbau Glykokoll (2 Mol)  $\text{l}(+)$ -Alanin (1 Mol) und  $\text{l}(-)$ -Tyrosin (1 Mol) beteiligt sind. Beschreibung der Darst. von  $\text{l}$ -Alanyl-glycyl-glycyl- $\text{l}$ -tyrosin,  $\text{l}$ -Tyrosyl- $\text{l}$ -alanyl-glycyl-glycyl- $\text{l}$ -tyrosin, Glycyl- $\text{l}$ -alanyl-glycyl- $\text{l}$ -tyrosin,  $\text{l}$ -Alanyl-glycyl- $\text{l}$ -tyrosyl-glycyl- $\text{l}$ -alanyl- $\text{l}$ -alanyl- $\text{l}$ -tyrosyl-glycyl- $\text{l}$ -tyrosin,  $\text{l}$ -Alanyl- $\text{l}$ -tyrosyl-glycyl-glycyl- $\text{l}$ -tyrosin, Glycyl- $\text{l}$ -tyrosyl-glycyl- $\text{l}$ -tyrosin u.  $\text{l}$ -Tyrosyl- $\text{l}$ -tyrosin. Alle genannten Tetra- u. Tripeptide wurden von Erepsin u. Trypsin hydrolysiert. N-Carboxypolypeptide wurden nur von Carboxypeptidase, nicht jedoch von Aminopolypeptidase oder Acylase gespalten. (Fermentforsch. [N. F.] 16. 98—124. 3/12. 1938. Halle a. S., Univ., Physiol. Inst.)

ABDERHALDEN.

**Emil Abderhalden und Horst Hanson**, Über das Vorkommen von Polypeptidasen in der Linse, in der Hornhaut, im Glaskörper und im Kammerwasser des Auges. Linse u. Hornhaut enthalten Aminopolypeptidasen, dagegen keine Proteinasen, Carboxypeptidasen oder Acylasen. Phosphat hemmt die Polypeptidasenwrkg., Mg-Ion verstärkt sie. Glaskörper u. Kammerwasser enthalten keine Polypeptidasen. (Fermentforsch. [N. F.] 16. 67—80. 3/12. 1938. Halle a. S., Univ., Physiol. Inst.)

ABDERHALDEN.

**Emil Abderhalden und Rudolf Abderhalden**, Weitere Untersuchungen über die Spezifität von Polypeptidasen. Unters. über die Einw. von Trypsinkinase, Erepsin u. Serum auf Peptide, an der Aminogruppe oder an der Carboxylgruppe besetzte Polypeptide u. N-methylierte Polypeptide. Im Gegensatz zu M. J. JOHNSON wurde gefunden, daß Aminopolypeptidase N-methylierte Peptide nicht zu hydrolysieren vermag. (Fermentforsch. [N. F.] 16. 62—66. 3/12. 1938. Halle a. S., Univ., Physiol. Inst.)

ABDERHALDEN.

**Emil Abderhalden und Horst Hanson**, Studien über Carboxypolypeptidase und Acylase. Ein nach ANSON u. MIRSKY gewonnenes Fermentpräp. zeigte qualitativ ähnliche Wirkungen wie gereinigtes Trypsin u. Pankreatinauszüge. Nach Erwärmen auf  $56^\circ$  besaß die Fermentlsg. nur noch Acylase- u. Carboxypolypeptidasewirkung. Zusatz von Serum bzw. Plasma hemmte die Acylasewrkg. nicht. (Fermentforsch. [N. F.] 16. 37—47. 3/12. 1938. Halle a. S., Univ., Physiol. Inst.)

ABDERHALDEN.

**Emil Abderhalden und Rudolf Abderhalden**, Über Acylase. Ein nach ANSON hergestelltes „Procarboxypeptidase“ Präp. zeigte Proteinase-, Aminopolypeptidase-, Dipeptidase-, Carboxypeptidase- u. Acylasewirkung. Durch Formalinzusatz wird die Aktivität der 4 erstgenannten Fermente vollständig zerstört, während die der Acylase voll erhalten bleibt. An der Aminogruppe besetzte Polypeptide u. Halogenacylamino-säuren u. -peptide sind somit Substrate für 2 ganz verschied. Fermente. Chloracetyltyrosin ist nur zum Nachw. von Acylase, aber nicht zum Nachw. von Carboxypeptidasen geeignet. Chloracetylaminosäuren werden schneller bzw. stärker als Bromacetylaminosäuren, u. diese wieder schneller als Jodacetylaminosäuren hydrolysiert. Der Angriff der Acylase dürfte an der freien Carboxylgruppe erfolgen. — Jodacetyl-d,l-leucin (F. 140—141°), Jodacetyl-d,l-alanin (F. 166°), Jodacetyl- $\text{l}$ -tyrosin (F. 166—167°). Beschreibung der Darst. von Acylase-Carboxypeptidase- u. Acylasetrockenpräparaten. (Fermentforsch. [N. F.] 16. 48—61. 3/12. 1938. Halle a. S., Univ., Physiol. Inst.)

ABDERHALDEN.

**J. G. Boswell und G. C. Whiting**, Studie über das Polyphenoloxydasesystem in Kartoffelknollen. Vff. wenden die manometr. Meth. von WARBURG auf Gewebeschnitte von Kartoffeln, Äpfeln, Karotten usw. an. — Bei Atmung von Kartoffelstücken wird festgestellt, daß das Brenzcatechin oxydierende Syst. besteht aus: Oxydase, Phenolverb. u. Dehydrase; dieses ist für  $\frac{2}{3}$  des gesamten respirator. Gaswechsels verantwortlich. Für dieses Syst. wie für ein weiteres, das restliche Drittel betreffende Syst. ist der Respirationsquotient = 1,0. — Die oxydierte Phenolverb. reagiert mit einem  $\text{H}_2$ .



Donator unter Bldg. einer Substanz, welche mit großer Leichtigkeit CO<sub>2</sub> abspaltet. (Ann. Botany [N. S.] 2. 847—63. Okt. 1938. Sheffield, Univ.) HESSE.

**Osamu Kawasaki**, *Studien über Tyrosinase*. III. *Die Wirkung des Zusatzes von verschiedenen Salzen auf Kartoffeltyrosinase*. (II. vgl. NOBUTANI, C. 1936. II. 3553.) Untersucht wurde Tyrosinase, die gereinigt war durch Fällen mit A., Adsorption an Tonerde C<sub>γ</sub>, Elektrodialyse. Enzymbest. nach GRAUBARD u. NELSON; C. 1936. I. 3350. Das Enzym ist wirksam zwischen p<sub>H</sub> = 4 u. 11, mit Optimum zwischen 7 u. 9; Optimaltemp.: 35—40°. — KCN, AgNO<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, KMnO<sub>4</sub> hemmen; FeSO<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> · FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aktivieren, u. zwar hauptsächlich im sauren Gebiet. KCN hemmt nur bei alkal. Reaktion. MnCl<sub>2</sub> hemmt maximal bei p<sub>H</sub> = 7,38 u. <sup>1</sup>/<sub>400</sub>-mol. Konz. unabhängig von Menge u. Reinheitsgrad des Enzyms. (J. Biochemistry 28. 383—403. Nov. 1938. Tokyo, Imp. Univ. [Orig.: engl.]) HESSE.

**Mark H. Adams und J. M. Nelson**, *Die Verwendung von zugesetztem Protein bei der Bestimmung der Wirksamkeit von Tyrosinase*. Durch Zusatz von kleinen Mengen Protein (Gelatine, Eialbumin usw.) wird die Wirksamkeit der Tyrosinase in hochgereinigten Präparaten wesentlich vor Zerstörung geschützt. Denn entsprechend wird der Ansatz für die Meth. von GRAUBARD u. NELSON (C. 1936. I. 3350) zur manometr. Best. der Tyrosinase in WARBURG-Gefäßen abgeändert. Es werden verwendet: in 8 cem Gesamtflüssigkeit: 4 mg p-Kresol (zugesetzt aus seitlichem Ansatz bei Nullzeit), 2 cem Citrat-Phosphatpuffer (p<sub>H</sub> = 7,0 im Rk.-Gemisch), 1 cem einer wss. Lsg. von Gelatine enthaltend 5 mg Gelatine, 1 cem Enzymlsg. u. W. ad 8 cem. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2472—74. 8/10. 1938.) HESSE.

**Mark H. Adams und J. M. Nelson**, *Über die Natur des Enzyms Tyrosinase*. (Vgl. auch vorst. Ref.) In den Tyrosinasepräpp. aus Champignon (*Psalliota campestris*) kann durch Adsorption an Kaolin u. Tonerde das Verhältnis der Wirkungen gegen Brenzcatechin u. gegen p-Kresol geändert werden. Durch eine partielle Adsorption können Restlsgg. erhalten werden, welche reich an Brenzcatechinoxidase u. arm an p-Kresoloxydase sind. In den aus den Adsorbaten erhaltenen Elutionen ist das Verhältnis der Wirkungen gegen Kresol u. Brenzcatechin größer als in den ursprünglichen Lösungen. Die beiden Wirkungen sind voneinander unabhängig. Die Wrkg. gegen p-Kresol zeigt die im allg. bei Enzymen beobachteten Eig.: Temp.-Empfindlichkeit, Inaktivierung durch Säure, Fällbarkeit mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nichtpassieren von semipermeablen Membranen. — Bei anderen Materialien (*Lactarius piperatus*; *Calvatia cyathiformis*) konnte das Verhältnis der beiden Wirkungen nicht beeinflusst werden. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2474—78. 8/10. 1938. Columbia Univ.) HESSE.

**Tsutomu Ebihara**, *Über Ascorbinsäureoxydase*. I. *Verteilung der Ascorbinsäureoxydase in den Pflanzen*. Vi. gibt eine Arbeitsmeth. zur Best. von Ascorbinsäureoxydase in pflanzlichen Geweben. Die größte Menge des Enzyms wurde in der äußeren Haut von *Cucurbita* gefunden. Dann folgt *Cucumis* (andere Pflanzen s. Original). — In tier. Geweben ist das Enzym nicht vorhanden. (J. Biochemistry 28. 415—20. Nov. 1938. Tokio, Kitasato-Inst. [Orig.: dtsh.]) HESSE.

**J. P. Spruyt und G. M. D. Vogelsang**, *Über Ascorbinsäure-(Vitamin-C-) Oxydase*. II. (Vgl. C. 1938. II. 1428.) In Fortsetzung der früheren Unterss. wurde nun die Oxydasewirksamkeit von 25 ind. Früchten bestimmt. Durch Best. des Cu-Geh. einer Anzahl dieser Prodd. wurde gefunden, daß dieser u. die Oxydasewirksamkeit nicht parallel gehen u. diese keinesfalls ausschließlich als eine Cu-Wrkg. anzusehen ist. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 23. 424—32. 1938. Batavia, School Med., Dep. Chem.) SCHWAIBOLD.

**H. v. Euler und G. Günther**, *Diaphorase*. (Vgl. C. 1938. II. 2127.) Die Diaphorase (I) wird sowohl aus Oberhefe, als auch aus Unterhefe dargestellt: 50 g Hefe + 25 cem W. + 4 cem 4-n. NH<sub>3</sub> werden mit Toluol behandelt u. bei p<sub>H</sub> = 7,5—8,5 48 Stdn. bei Zimmertemp. autolysiert, dann zentrifugiert u. I im Zentrifugat mit <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Vol. gesätt. Ammoniumsulfatlsg. gefällt u. abzentrifugiert, schließlich in verd. Ammoniak gelöst u. zentrifugiert. Durch zweimaliges Wiederholen dieses Verf. werden die Flavinenzyme entfernt. — Als Maß für I gilt die Anfangsgeschwindigkeit der Rk.: Dihydrocozymase + Methylenblau = Cozymase + Leukomethylenblau. Der Unterschied der I-Wrkg. der beiden Hefetypen war gering; bei Oberhefe war die Wrkg. der I etwas stärker. Die I dehydriert nur Dihydrocozymase (Co<sup>1</sup>H<sub>2</sub>), nicht Dihydrocodehydrase (Co<sup>2</sup>H<sub>2</sub>); Desaminocozymase wird ebenfalls, jedoch langsamer dehydriert. Es bleibt noch unentschieden, ob die Unterschiede der Stabilität der verschied. Präpp.



auf Verunreinigungen oder auf dem Vorhandensein verschied. Diaphorase beruhen. (Naturwiss. 26. 676—77. 14/10. 1938.)

ALBERS.

**Heinz Holter** und **William L. Doyle**, *Untersuchungen über enzymatische Histochemie*. 28. *Enzymatische Untersuchungen an Protozoen*. Unter möglichster Berücksichtigung der in den Objekten gelegenen Fehlerquellen u. mit geringen Abwandlungen der an andern Objekten (vor allem Echinodermeneiern) erprobten und früher beschriebenen Methoden wurden Peptidase (I), Amylase (II) u. Katalase (III) von 3 Protozoen [*Amoeba proteus* (A.), *Paramecium caudatum* (P.) u. *Frontonia* sp. (F.)] untersucht. I von A. hat  $pH$ -Optimum bei 7,4 (Substrat Alanylglycin); I von P. wird durch  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mol.  $ZnSO_4$  u. durch KCN in hoher Konz. ( $10^{-3}$  mol.) gehemmt, durch KCN in niederer Konz. ( $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  mol.) aktiviert. II von A. u. P. wird durch NaCl aktiviert, das  $pH$ -Optimum liegt bei 6,0. Bei A. ist die Wrkg. von I u. II der Enzymkonz. im untersuchten Bereich recht gut proportional. Die Unters. einzelner Tiere der 3 Arten auf ihren Geh. an I, II u. III ergab starke Schwankungen sowohl zwischen den verschied. Kulturen als auch zwischen den Einzelindividuen. Im Enzymgeh. pro Tier bestehen zwischen den 3 Arten starke Unterschiede, die den morpholog. Größenunterschieden jedoch nicht parallel gehen. (J. cellul. comparat. Physiol. 12. 295—308. 20/12. 1938. Kopenhagen, CARLSBERG Labor.)

E. BECKER.

**N. K. Iyengar**, **K. B. Sehra**, **B. Mukerji** und **R. N. Chopra**, *Cholinesterase in Cobragift*. Übersicht über neuere Arbeiten (vgl. auch C. 1939. I. 487). Es wird nachgewiesen, daß im Gift der Cobra eine Cholinesterase existiert, auf deren Ggw. möglicherweise bestimmte tox. Effekte dieses Giftes beruhen. (Current Sci. 7. 51—53. Aug. 1938. Calcutta, All-India Inst. of Hygiene and Public Health.)

HESE.

**Masaru Kaiju**, *Über die Arginasewirkung bei Kaninchen mit gestörter Leberfunktion*. (Vgl. auch C. 1939. I. 972.) Stört man bei Kaninchen die Leberfunktion durch Vergiften (mit Phosphorolivenöl,  $CHCl_3$ -Olivenöl oder  $CCl_4$ ) oder durch Unterbinden des Gallenganges, so wird die Wrkg. der Arginase der Leber herabgesetzt, die Arginase in Niere u. Lunge bleibt unverändert, die Arginase von Milz, Blut u. Galle wird erhöht. (J. Biochemistry 28. 405—14. Nov. 1938. Kyoto, Kaiserl. Univ. [Orig.: dtsh.])

HESE.

**Hans von Euler** und **Harry Hellström**, *Zur Kenntnis der Enzymsysteme der Atmung in Muskel, Jenseinsarkom, Lunge und Milz*. (Vgl. C. 1938. II. 1789.) Vff. vergleichen das Syst. Diaphorase (I)-Cytochrom (II)-Cytochromoxydase (III) in verschied. Geweben. I wird im THUNBERG-Vers., II spektrophotometr. an dem Verbrauch an Cytochrom u. das gesamte Syst. spektrophotometr. an dem Verbrauch an Dihydrocozymase gemessen. In der im Vgl. zu Muskel auffallend geringen Konz. an III u. des gesamten Cytochromsyst. sehen Vff. die Ursache für die Anomalie des oxydativen Kohlenhydratstoffwechsels in Sarkomen bzw. Tumoren. Die Verss. über die Succinodehydrase ergeben eine Steigerung der Aktivität nach der Red. mit Na-Hydrosulfit, eine Verminderung der Aktivität nach der Oxydation des Enzyms mit Ferrizyankalium. NaSH — im THUNBERG-Vers. direkt angewandt — wirkt hemmend, ebenso Jodessigsäure. Daraus wird geschlossen, daß die Succinodehydrase in ihrem prosthetischen Teil eine oder mehrere SH-Gruppen enthält als Träger ihrer dehydrierenden Eigw. u. ihrer Wechselwrkg. mit Cytochrom. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 255. 159—68. 6/10. 1938.)

ALBERS.

**Fr. Chrometzka** und **Fr. Erlemann**, *Blutdiastase*. Es wird eine verbesserte Blutdiastasebest. angegeben, welche erstmalig konstante u. engbegrenzte Normwerte gibt. Bei Diabetes, Lebererkrankungen, Basedow, Neurosen, Carcinom u. Infektionskrankheiten ist der Diastasewert des Blutes erhöht. (Klin. Wschr. 17. 1673—78. 26/11. 1938. Kiel, Medizin. Klinik.)

KANITZ.

**E. Navratil**, *Die Beeinflussung der Serumcholinesterase durch die Geburt*. (Arch. Gynäkol. 168. 178—90. 17/1. 1939. Wien, Univ., Physiol. Inst.)

PFLÜCKE.

**Werner Funk**, *Gärungshemmende Stoffe des Blutes. Vergleichende Untersuchungen über gärungshemmende Stoffe in Blutkörperchen und Blutsrum, insbesondere beim Carcinom*. Blutsrum bzw. -plasma fördert, Gesamtblut u. Erythrocyten hemmen die Hefegärung. Bei Carcinom, Urämie u. im Stadium der Präurämie ist in allen Einzelbestandteilen des Blutes ein gärungshemmender Stoff vorhanden. Dieser dürfte zu einer Körperklasse gehören, die die gleiche Grundstruktur besitzt wie die Sterine u. ihre Abkömmlinge. (Fermentforsch. [N. F.] 16. 1—13. 3/12. 1938. Frankfurt a. M., Univ.-Inst. für Animalische Physiologie.)

ABDERHALDEN.

**L. Rabinowitch** und **A. M. Wynne**, *Studien über Pankreasamylase*. III. Die Aktivierung des gewaschenen Enzyms durch Blutsrum und andere Substanzen. (II. vgl.



WEINSTEIN u. WYNNE, C. 1936. I. 4023.) Die Aktivierung gewaschener Pankreaslipase durch Blutsrum sowie durch das Dialysat von gekochtem Enzym ist weitgehend von deren Pufferungsfähigkeit abhängig. Ähnliche Aktivierungen erzielt man mit Phosphatpuffer oder Aminosäuren (z. B. Phenylalanin, Glutaminsäure). Nimmt man den Aminosäuren ihren amphoterer Charakter, so verlieren sie die aktivierende Wirkung. Die Streitfrage, ob es ein Coenzym der Lipase gibt, ist also für diese Substanzen dahin zu entscheiden, daß man hier nicht berechtigt ist, von einem Coenzym zu sprechen; die Wirkungen sind nicht spezif. u. nicht unerlässlich. (J. biol. Chemistry 126. 109—15. Nov. 1938. Toronto, Canada, Univ. of Toronto.) HESSE.

Emil Abderhalden, *Studien über das Hungerstadium an Hand der A.-R.* Bei hungernden Tieren (Hunde, Kaninchen) treten im Harn Proteinasen auf, die das Eiweiß zahlreicher Organe (Muskel, Leber, Gehirn, Nieren, Lunge, Darm, Erythrocyten u. innersekretor. Drüsen) abzubauen vermögen. (Fermentforsch. [N. F.] 16. 95—97. 3/12. 1938. Halle a. S., Univ., Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden und Wolf Herre, *Weitere Studien über die Verwendbarkeit der Abwehrproteinase-reaktion bei Fragen der Vererbung.* Umfangreiche Unterss. an Schafen u. Schweinen zeigten erneut, daß sich mittels der A.-R. die Zugehörigkeit der einzelnen Tiere zu bestimmten Rassen u. bei Bastarden das Überwiegen des mütterlichen oder väterlichen Einfl. nachweisen läßt. (Fermentforsch. [N. F.] 16. 125—68. 3/12. 1938. Halle, Univ., Physiolog. Inst.) ABDERHALDEN.

Guido Herrmann, *Studien über die Einwirkung von ultravioletten und Röntgenstrahlen auf den Menschen mittels der Abderhaldenschen Reaktion.* Nach Röntgen- bzw. UV-Bestrahlung treten im Harn Proteinasen auf, die in spezif. Weise nur das von den Strahlen getroffene Gewebseiweiß abbauen. (Fermentforsch. [N. F.] 16. 81—94. 3/12. 1938. Halle a. S., Univ., Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

### E<sub>3</sub>, Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Carlo Callerio, *Das Verhalten von Keimen gegen Sulfamidpräparate in vitro.* Auf Agarnährböden, die Benzylaminophenylsulfamid oder p-Aminophenylsulfamid enthielten, wurden Kulturen von Streptococcus haemolyticus u. von B. typhi angelegt. Die Entw. des Streptococcus ging nur sehr langsam u. in kleinen Kolonien vor sich. Die Kokken waren 2—3-mal größer als n. u. bildeten lange Ketten. Die morpholog. Veränderungen waren der Konz. des Mittels im Agar direkt proportional. — Die Typhusbacillen entwickelten sich ebenfalls nur spärlich u. langsam. Sie bildeten lange, verschlungene Fäden, waren an den Enden ellipsenförmig umgebogen u. fast immer stark vergrößert. Andere Keime waren kurz, stark verdickt u. ähnelten in ihrem Aussehen den Erythrocyten. Noch verschied. andere Formen wurden beobachtet; alle waren aber weit größer als normal. Die Sulfamide wirken also direkt auf die Keime ein. (Biochim. Terap. sperm. 25. 441—44. 31/10. 1938. Mailand, Italien. Pharmazeut. A.-G., Forschungslabor.) GEHRKE.

Misao Aoki, *Serologische Studien über das Cholesterin und das Lecithin.* I. Mitt. *Über die Antikörperbildung durch Cholesterin und Lecithin.* Unter entsprechenden Vers.-Bedingungen bilden Cholesterin u. Lecithin auch ohne artfremdes Eiweiß als Schlepper Antikörper, die durch die Präcipitin- u. Komplementbindungsreaktion deutlich nachweisbar sind. Beide Antikörper reagieren spezifisch. Zusatz eines anderen Lipoides verstärkt bei beiden Immunsera Präcipitin- u. Komplementbindungsreaktion. Beide Antisera reagieren auch mit dem A.-Extrakt des Rinderherzens, der Leber u. des Hodens. Weder Cholesterin- noch Lecithinimmunisierung vermehren die FORSMANschen Antikörper u. den Hämolysintiter für Ziegenblut. (Okayama-Igakkaï-Zasshi [Mitt. med. Ges. Okayama] 50. 2015—16. Okt. 1938. Okayama, Hyg. Inst. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) MAHN.

Misao Aoki, *Serologische Studien über das Cholesterin und das Lecithin.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) An Meerschweinchen wurde die Spezifität der aus reinem Cholesterin bzw. Lecithin gebildeten Antikörper durch Anaphylaxieverss. untersucht. Beim Meerschweinchen, das vorher mit dem durch Adsorbin resorbierten Cholesterin oder Lecithin sensibilisiert wurde, kann akt. Anaphylaxie erzeugt werden. Beim Meerschweinchen, das gegen Cholesterin oder Lecithin überempfindlich ist, läßt sich durch die Reinjektion von gemischtem Antigen von Cholesterin u. Lecithin die stärkste anaphylakt. Erscheinung auslösen. Anticholesterin- u. Antilecithin serum lösen beim Meerschweinchen inverse Anaphylaxie aus. Passive Anaphylaxie durch Lipoidantikörper erweist sich meist negativ. Beim durch Cholesterin oder Lecithin immunisierten Meerschweinchen



kann ein antianaphylakt. Zustand erzeugt werden. Dagegen läßt sich dieser Zustand nicht beim cholesterininmunisierten Tiere durch Lecithin bzw. beim lecithininmunisierten Tiere durch Cholesterin erzielen. (Okayama-Igakkaï-Zasshi [Mitt. med. Ges. Okayama] 50. 2055—56. [Nach dtsh. Ausz. ref.] MAHN.

**J. M. Watt**, *Pflanzen und Vergiftungen beim Menschen mit kurzer Berücksichtigung der Pflanzenallergie*. Kurzer Überblick über die wichtigsten südafrikan. Giftpflanzen, die heufiebererzeugenden Pollenarten u. andere, allerg. Rkk. erzeugende Pflanzen. (South African J. Sci. 33. 702—07. 6 Seiten. 1937. Johannesburg, Univ. of the Witwatersrand.) LINSER.

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

**Y. V. S. Rau** und **V. Ranganathan**, *Nichtproteinstickstoff einiger Pflanzen*. Vff. geben Analysentabellen über die N-Verteilung in 4 Salatpflanzen. Die Werte für nichtbas. Nichtamino-N lagen sehr hoch, was auf einen hohen Prolin- u. Oxyprolin-geh. schließen läßt. Diese nichtbas. Fraktion ergibt bei der Hydrolyse mit 25% Alkali NH<sub>3</sub>, wonach es sich um Substanzen noch unbekannter Zus. handeln muß, die in die Best. der N-Verteilung nach VAN SLYKE Irrtümer bringen können. (Current Sci. 6. 609—10. Juni 1938.) HAEVECKER.

**C. Jelleff Carr** und **John C. Krantz jr.**, *Zuckeralkohole*. 14. *Die Isolierung von Polygalit aus Polygala senega und die physikochemischen und biologischen Eigenschaften von Polygalit*. (Vgl. C. 1939. I. 2023.) Extraktion sowohl der oberird. Teile wie der getrockneten Wurzeln von Polygala senega mit A. liefert Polygalit (I), der zu etwa 2% in der frischen blühenden Pflanze vorkommt. I hat einen angenehmen süßen Geschmack; die relative Süßigkeit ist 75, Saccharose = 100 gesetzt, *d-Mannit* hat 57. Die Dissoziation von Borsäure wird durch I nicht beeinflusst. I wird im tier. Körper nicht als Kohlenhydrat ausgenutzt; einige Bakterien bilden daraus Säuren u. Gas. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 318—22. 1938. Maryland, Univ.) BEHRLE.

**J. Rabaté**, *Untersuchung der ätherischen Öle von Lippia adoensis Hochst.* An verschied. Proben von Lippia adoensis Hochst (Verbenaceae) wurde in den Blüten ein hoher Geh. an *l-Campher* (bis zu 5,8 g pro 1000 g trockene Blüten), sehr viel weniger in den Blättern festgestellt, während ROVESTI (Ann. Chim. applicata 17 [1927]. 553) darin *d-Campher* gefunden hatte. (J. Pharmac. Chim. [8] 28 (130). 437—42. 1/12. 1938. Mus. National d'Histoire Naturelle.) BEHRLE.

**Wilhelm Menke**, *Über den Feinbau der Chloroplasten*. Die Lipoidmoll. sind in Chloroplasten in Richtung der opt. Achse, also senkrecht zu den Eiweißschichten angeordnet. Nach Extraktion der Lipoide bleibt negative Formdoppelbrechung übrig. Im wasserfreien Zustand überwiegt bei Chloroplasten die Eigendoppelbrechung der Lipoide; mit ihrer Entfernung kehrt sich das Vorzeichen um. (Kolloid-Z. 85. 256—59. Nov./Dez. 1938.) LINSER.

**Wayne A. Sisson**, *Röntgenstrahlenbeugungsanalyse und ihre Anwendung zur Untersuchung von Pflanzenbestandteilen*. Röntgenograph. Unters. junger Baumwollfasern haben gezeigt, daß diese aus mehreren amorphen u. mehreren kristallinen Bestandteilen (z. B. Wachs, Pektinsäure) bestehen, welche sich durch Extraktionen mit geeigneten Lösungsmitteln abtrennen lassen u. durch ihr Röntgendiagramm gekennzeichnet sind. Vollständig extrahierte Faser gibt das Cellulosediagramm. Die unbehandelte getrocknete Faser gibt ein Röntgendiagramm, das wahrscheinlich von Zuckern herrührt. Auch eine quantitative Abschätzung einzelner pflanzlicher Bestandteile ist röntgenograph. an Hand von Vgl.-Mischungen möglich, z. B. eine Best. von 2—3% Cellulose neben Lignin, wenn dessen Hauptmenge vorher extrahiert wurde. In wachsenden Fasern läßt sich Cellulose im Röntgendiagramm erst etwa am 30. Tage erkennen, wenn der Geh. bereits 35% beträgt. Das Diagramm des Wachsbestandteils dagegen, welches schon in den ersten Tagen zu erkennen ist, verschwindet erst, wenn die Konz. unter 3—4% gesunken ist. Nach Abtrennung aller anderen Bestandteile ist Cellulose jedoch schon am 6. Wachstumsstabe röntgenograph. zu erkennen. Die Struktur der einmal gebildeten Cellulose ändert sich nicht mehr. 3000 Jahre alte Baumwollfasern aus ägypt. Gräbern weisen noch dieselbe Krystallstruktur auf. — Unters. an *Valonia* haben gezeigt, daß nicht nur in der Zellwand, sondern auch im Cytoplasma kryst. Cellulose vorhanden ist. Röntgenograph. läßt sich ferner auch die Parallelorientierung der Cellulosekrystallite gut erfassen, die sich z. B. mit zunehmender Reife der Baumwollfasern erst ausbildet u. in verschied. anderen Pflanzen von sehr verschied. Grade ist. Während die Struktur der Cellulosekrystallite im wesentlichen



bekannt ist, weiß man über ihre Größe u. Gestalt noch nichts Exaktes. Interessant ist der Einzelbefund, daß in *Halicystis* nicht die gewöhnliche native Cellulose, sondern Hydratecellulose vorliegt, welche bisher in keiner Pflanze gefunden wurde. (Contr. Boyce Thompson Inst. 9. 381—95. Juli/Sept. 1938. Yonkers, N. Y., Boyce Thompson Inst. Plant Res.) HALLE.

**Max Fontaine**, *Histochemische Untersuchungen über den Ligninkomplex*. In verholzenden Membranen lassen sich die Komponenten *A*, *B*, *C*, *D* u. *E* (mit p-Phenyldiamin, Diphenylaminsulfat, Indol, Thiophen u. Amylalkohol Jodgrün-Rk. von MÄULE) nachweisen. Durch Behandlung mit NaOCl erfährt der lignifizierende Komplex fortschreitende Vereinfachung, wobei zunächst die Komponenten *D* u. *E* verschwinden, während später *C* u. *B* die Rkk. mit Indol u. Amylalkohol nicht mehr geben. Nach 42 Stdn. ist das modifizierte *B* u. die Komponente *A* nicht mehr vorhanden. Das Lignin von im W. gewachsener *Veronica anagallis* ist komplizierterer Natur als jenes an der Luft gewachsener Pflanzen. (Rev. gén. Bot. 50. 636—48. Nov. 1938.) LINSER.

**Basile J. Luyet** und **Gregory Thoennes**, *Das Überleben von Pflanzenzellen, die in flüssige Luft getaucht worden waren*. Plasmolytierte Epidermiszellen vermögen das Eintauchen in fl. Luft zu überleben, wenn man sie unter den Bedingungen einfriert, die auch ein Gelatinegel vor der Krystallisation schützen, nämlich 1. nach Dehydratation, 2. durch schnelles Abkühlen u. 3. durch schnelles Erwärmen beim Auftauen. (Science [New York] [N. S.] 88. 284—85. 23/9. 1938. St. Louis, Univ.) LINSER.

**Akira Yuasa**, *Bemerkungen über den Einfluß von Alkohol und Essigsäure auf die Spermatogenese von Isoetes japonica* Al. Br. Alkohol beschleunigt in geringen Konz. (0,5—5%) die Spermatogenese, während Essigsäure hemmt. Nach der Behandlung geht die Spermatogenese n. vor sich, die aus den Mikrosporen austretenden Spermatozoiden bleiben ungeschädigt. (Japan. J. Bot. 9. 297—301. 1938. [Orig.: engl.] LINSER.

**Hideo Nagasima**, *Die Schwankungen des Chlorophyll- und Carotinoidgehaltes in den Blättern der Reis-, Gersten- und Weizenpflanzen*. Durch quantitative spektroskop. Best. der nach der Meth. von WILLSTÄTTER-STOLL in der Modifikation von SCHERTZ hergestellten Extrakte ergab sich, daß die Kurve der Carotinoide zwei Maxima aufweist, das erste in der Zeit des stärksten Wachstums, das zweite im Stadium der generativen Vermehrung. Chlorophyll zeigt nur das erste der beiden Maxima deutlich, das zweite nur undeutlich. (Japan. J. Bot. 9. 277—96. 1938. [Orig.: engl.] LINSER.

**Annie M. Hurd-Karrer**, *Beziehungen des Schwefels zur Selenaufnahme durch Pflanzen*. Die Se-Aufnahme ist der Se-Konz. direkt u. der Sulfatkonz. indirekt proportional. S vermindert die Se-Aufnahme zwar bis zu etwa 10%, verhindert sie jedoch niemals ganz. In Ggw. hoher S-Mengen verträgt die Pflanze einen Se-Geh. von 700p. p.m., in Ggw. von wenig S jedoch nur  $\frac{1}{3}$  dieser Menge ohne Schädigung (Weizen). S wird stärker aufgenommen als Se: ein Se/S-Verhältnis von 1:4 in der Nährlsg. hat ein solches von 1:9 in der Pflanze zur Folge. Bei jungen Pflanzen übte das Sulfat seine schützende Wrkg. gegenüber Se stärker aus als bei älteren Pflanzen. (Amer. J. Bot. 25. 666—75. Nov. 1938. Washington, U. S. Dept. of Agric.) LINSER.

**Jackson B. Hester**, *Die Assimilation der Nährstoffe durch die Tomatenpflanze*. Tomatensamen enthalten 0,28% (Trockensubstanzbasis) CaO, 0,68% MgO, 6,93% N, 1,57% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,12% K<sub>2</sub>O, 0,07% Fe u. 0,016% Mn; Setzlinge dagegen 4,99% CaO, 1,11% MgO, 7,31% N, 1,31% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5,59% K<sub>2</sub>O, 0,04% Fe u. 0,015% Mn. Die reife Pflanze enthielt von denselben Stoffen folgende Mengen: 4,82, 0,71, 1,82, 0,70, 4,39, 0,12 bzw. 0,010%, die reife Frucht dagegen 0,39, 0,43, 4,20, 0,98, 5,75, 0,08 bzw. 0,041%. Von dem zugeführten CaO wurden entfernt: durch die Grünmasse 100 pounds/acre, 160 lb/acre, durch die Früchte 6 pounds/acre. Die entsprechenden Zahlen für MgO (40 zugeführt) lauten 15 u. 6, für N (75 zugeführt) 38 u. 60, für P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (120 zugeführt) 15 u. 14 u. für K<sub>2</sub>O (105 zugeführt) 92 u. 82. (Amer. Fertilizer 89. Nr. 10. 5—7. 12/11. 1938. Riverton, N. J., Campbell Soup Farms.) LINSER.

\* **Josef Babička**, *Über Pflanzenhormone*. Kurze Übersicht. (Mladá Farmac. 6. 51—54. 1938. Beil. zu Časopis českoslov. Lékárnictva.) KAUTZ.

**Helmut Schander**, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Jugendchlorose der gelben Lupine von Außensfaktoren in der Wasserkultur*. II. Die Wirkung der Reaktion und Salzkonzentration der Nährlösung. (I. vgl. C. 1939. I. 1385.) Es wird die Abhängigkeit der Jugendchlorose von *Lupinus luteus* von Salzkonz. u. Rk. in Phosphatpuffergemischen untersucht u. eine W.-Kulturmeth. ausgearbeitet. Die optimale Wasserstoffionenz., bei der keine Chlorose auftritt, liegt bei  $p_H = 4,8—5,0$ . Dieser Bereich



ist um so enger begrenzt, je höher die Gesamtkonz. der Salze ist. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 11 (56). 278—83. 1938. Müncheberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Züchtungs-forschung.)  
W. SCHULTZE.

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

**Tokuharu Ishihara**, *Beitrag zur Kenntnis der Fischgalle. Die Galle des „Akô“-Fisches (Sebastes Matsubarae, Hilgendorf)*. Die Galle des „Akô“-Fisches besteht hauptsächlich aus *Taurochenodesoxycholsäure* u. daneben aus geringer Menge von *Taurocholsäure* (120 ccm Galle ergeben 2,9 g Ba-Salz der *Chenodesoxycholsäure* u. 0,08 g *Cholsäure*). (Arb. med. Fak. Okayama 5. 535—37. Juli 1938. Okayama, Biochem. Inst. [Orig.: dtseh.]) MAHN.

**Tai Sikk Sihn und Kenzin Maeda**, *Beitrag zur Kenntnis der Fischgalle. Die Galle des „Nibe“-Fisches (Nibe Mitsukurii)*. Die Galle (280 ccm) des „Nibe“-Fisches enthält ca. 0,02 g Cholesterin, 0,15 g *Chenodesoxycholsäure* u. 5,2 g *Cholsäure*. Die beiden Gallensäuren sind höchstwahrscheinlich an Taurin gekuppelt. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 542—44. 1938. Okayama, Biochem. Inst. [Orig.: dtseh.]) MAHN.

**Tokuharu Ishihara und Tanenao Mori**, *Beiträge zur Kenntnis der Vogelgalle. Die Galle der Wildente (Mareca penelope), der Hausente (Anas domestica) und des Trutthahns (Meleagris gallopavo)*. Verschied. VogelgalLEN wurden untersucht:

Vogelart	Gallenmenge ccm	Gallensäure	
		Chenodesoxycholsäure (Ba-Salz)	Cholsäure
		g	g
Wildente . . . . .	150	2,0	0,45
Hausente . . . . .	300	15,5	0,40
Trutthahn . . . . .	800	39,0	1,50

Da aus allen GalLEN nach Hydrolyse Taurin gewonnen wurde, müssen diese Gallensäuren an Taurin gekuppelt vorkommen. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 538—41. 1938. Okayama, Biochem. Inst. [Orig.: dtseh.]) MAHN.

**Yasuo Kihara**, *Desoxycholsäure aus Fuchsgalle (Vulpes)*. Die Frage, ob die Beschaffenheit der tier. Nahrung die Zus. der Galle aus den verschied. Gallensäurearten qualitativ beeinflusst, ist noch ungeklärt. *Desoxycholsäure* wurde bisher, meistens gemeinsam mit *Cholsäure*, nur in der Galle der typ. Pflanzenfresser, wie Rind, Hase, Kaninchen, Ziege, Antilope, Känguruh, aufgefunden. Ausnahmsweise tritt sie auch in der Galle des Menschen auf, der nicht zu den typ. Pflanzenfressern gerechnet werden darf. Die Fuchsarten gehören zur Klasse der Fleischfresser, können aber auch gemischt ernährt werden. — Vf. hat aus der Galle des gemischt ernährten Silberfuchses außer *Cholsäure* in ziemlich großen Mengen *Desoxycholsäure* isoliert (5:1). *Cholsäure* u. *Desoxycholsäure* wurden durch Entmischungsmethoden mit verschied. Lösungsmitteln bzw. durch Ba-Salzfällung isoliert u. durch Farbrkk. sowie Misch-F. der freien Säuren u. ihrer Methylester identifiziert. (J. Biochemistry 27. 363—66. 1938. Tokio, Physiol.-Chem. Labor. d. „Nippon“ Med. Hochschule. [Orig.: dtseh.]) HELLMANN.

**Taneao Mori und Toshizo Kimura**, *Über die Gallensäure der Affengalle (Pithecus Cyclopis)*. Die qualitative Zus. der Gallensäuren ist je nach der Tierespecies verschieden. Nach Unters. von C. SCHOTTEN (C. 1886. 344. 1887. 641), LASSAR-COHN (C. 1894. 525), WIELAND u. REVERY (C. 1924. II. 2765) u. WIELAND u. JACOBI (C. 1926. I. 959) enthält die Galle des Menschen *Cholsäure*, *Desoxycholsäure*, *Chenodesoxycholsäure* u. *Lithocholsäure*. — Vff. haben nun die Galle von Affen, die bekanntlich zu den Anthropoiden gehören, untersucht u. gefunden, daß die Galle von *Pithecus cyclopis* hauptsächlich aus *Glykocholsäure*, *Margarinyglykocholeinsäure* u. *Glykochenodesoxycholsäure* besteht. — Die Gallensäuren wurden durch Entmischungsmethoden mit verschied. Lösungsmitteln bzw. durch Bariumsalzfällung isoliert u. durch Misch-F. u. Farbrkk. identifiziert. (J. Biochemistry 27. 381—85. 1938. Okayama, Physiol.-Chem. Inst. [Orig.: dtseh.]) HELLMANN.

**Giovanni Frada**, *Über den Gehalt des Liquor cerebrospinalis an Harnsäure*. Die Best. des Geh. des Liquor an Harnsäure nach der Meth. von BROCHNER-MORTENSEN ergab bei 9 Patienten mit verschied. Leiden ein Mittel von 0,89 mg-%; Höchstwert 1,2 mg-%, Minimum 0,7 mg-%. (Biochim. Terap. sperim. 25. 464—66. 31/10. 1938. Palermo, Univ.) GEHRKE.



**Börje Uhnöo**, *Über die Lipoidsubstanzen der Magenmucosa. Cephalin (I)* bildet nach WADSWORTH u. Mitarbeiter (vgl. C. 1932. I. 1114) mit  $\text{CaCl}_2$  eine schwerlös. Ca-Verb. u. es entsteht freie HCl. Zur Prüfung der Frage, ob die HCl-Sekretion des Magens vielleicht auf dieser oder einer ähnlichen Rk. beruht, wird die Magenmucosa auf das Vork. von I u. anderen Lipoiden untersucht. 3 kg Mucosa werden zuerst mit 3 l Aceton getrocknet u. diese Lsg. verworfen, dann 2 mal mit je 3 l Aceton, einmal mit 2 l u. einmal mit 3 l Ä. extrahiert u. schließlich mit A. ausgekocht. Der *Acetonextrakt* wird zur Trockne gedampft u. die äthylätherlös. Anteile des Rückstandes mit dem Ä.-Extrakt (Ä.-E.) vereinigt. — Aus dem *Alkoholextrakt* fällt beim Stehen ein Nd. aus, der aus Eisessig u.  $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$  umkryst. wird u. hauptsächlich aus *Cerebrosiden* besteht (Gewicht 0,81 g). Die A.-Mutterlaugen geben beim Einengen einen zweiten äthylätherlös. Nd., der mit Ä.-E. vereinigt wird. Die davon befreite Lsg. liefert nach Eindampfen einen Rückstand, der nach wiederholtem Umfällen aus Ä.-Aceton u. Ä.-A. u. Reinigung nach CHANNON u. FOSTER (vgl. C. 1934. II. 2842) mehrere, hauptsächlich aus *Lecithin* bestehende Phosphatidfraktionen liefert. — Der *Atherextrakt* gibt nach Einengen u. Fälln mit A. einen wachsartigen, hauptsächlich aus I bestehenden Nd., daneben eine weitere lecithinreiche Phosphatidfraktion. — Sphingomyelin konnte in der Mucosa nicht nachgewiesen werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 256. 104—10. 3/12. 1938. Upsala, Univ., Med.-chem. Inst.) BOHLE.

**R. W. Gerard** und **N. Tupikova**, *Kreatin in Nerven, Muskeln und Hirn*. In den untersuchten Geweben wurden 3 Kreatinfraktionen getrennt, durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Kreatinin überführt u. dieses mit alkal. Pikrinsäurelsg. colorimetr. bestimmt. Die Trennung der beiden lösl. Fraktionen erfolgte nach ihrer Extraktion mit Trichloressigsäure durch Neutralisation in etwa 60%<sub>ig.</sub> alkoh. Lsg. mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; in Lsg. bleibt das freie (I), in den Nd. geht das gebundene Kreatin = Phosphokreatin (II). Unlös. in den Gewebstrümmern bleibt eine Fraktion „restliches Chromogen“ (III), die zwar dieselben Farbreaktionen gibt wie Kreatin, deren Identität aber nicht feststeht. — Der Kreatingeh. des Nerven (ischiadicus von Rana) zeigt starke jahreszeitliche Schwankungen, doch bleibt das Verhältnis I:II:III konstant (40:40:20). Tetanisierung u.  $\text{O}_2$ -Mangel führen zu einem Verlust von II. Es wird die Wrkg. einer größeren Zahl von Giften, Erregungstoffen usw. auf den II-Geh. des Nerven untersucht u. die Ergebnisse im Hinblick auf die physiol. Bedeutung von II besprochen. Im Muskel (sartorius von Rana) sind im Mittel 495 mg-% Kreatin enthalten (I 44%, II 52%, III 4%). Bei langdauerndem  $\text{O}_2$ -Mangel wird  $\frac{2}{3}$  von II zers., durch  $\text{CO}_2$  in 30 Min.  $\frac{1}{2}$  (reversibel); ähnlich wirkt  $\text{CO}$ .  $\text{H}_2\text{S}$  verursacht einen irreversiblen Verlust von  $\frac{4}{5}$  des II. Methylenblau u. Metadinitrobenzol vermindern die jeweils vorhandene Menge II auf  $\frac{1}{2}$ .  $\text{Ca}^{++}$  vermindert II auf  $\frac{1}{3}$ , dabei diffundiert Kreatin als I weg;  $\text{K}^+$  u.  $\text{Na}^+$  vermehren den II-Wert gegenüber dem in Ringerlösung. Das Hirn (Ratte, Hund, Kalb) hat hohen Kreatingeh.; die Autoren stehen ihren eigenen Einzelwerten jedoch etwas skept. gegenüber. (J. cellul. comparat. Physiol. 12. 325—60. 20/12. 1938. Univ. of Chicago, Dep. of Physiology.) E. BECKER.

**S. E. Epelbaum**, **B. I. Khaikina** und **E. B. Svirskaja**, *Der Einfluß des Alters auf die Phosphorverbindungen im Gehirn*. (Bull. Biol. Méd. exp. URSS 3. 509—11. Mai 1937. Kiew. — C. 1937. I. 3167.) KLEVER.

**H. Lampert**, *Die kolloidchemische Seite des Alterns und ihre Bedeutung für die Entstehung und Behandlung einiger Krankheiten*. Allg. Ausführungen unter bes. Berücksichtigung der Embolie, Steinbldg. u. Arthritis deformans. (Z. Altersforsch. 1. 96 bis 114. Nov. 1938. Frankfurt a. M., Univ.-Inst. f. physikal. Therapie, u. Bad Homburg, Univ.-Inst. f. Quellenforsch. u. Bäderlehre, Klin. Abt.) ABDERHALDEN.

**Rudolf Bucher**, *Zur Blutplasmakolloidität des alternden und greisen Organismus*. (Vgl. C. 1937. II. 2028.) Übersicht an Hand der in der Literatur niedergelegten Unters.-Ergebnisse. (Z. Altersforsch. 1. 121—29. Nov. 1938. Basel.) ABDERHALDEN.

\* **L. Ruzicka**, *Allgemeiner Bericht über die Hormone*. Übersicht über Isolierung u. Konst.-Ermittlung der Hormone mit bes. Berücksichtigung der Sexualhormone u. Nebennierenrindensstoffe. Ausführliche Diskussion. (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 6. 255—334. 1938.) HEUSNER.

**James H. Hutton**, *Praktische Hormontherapie*. Zusammenfassung. (J. Amer. Inst. Homeopathy 31. 389—94. 1938. Chicago.) H. DANNENBAUM.

**Ernest Laqueur**, *Biologie der Sexualhormone*. Zusammenfassender Vortrag über Wrkg. der Sexualhormone u. ihre Entstehung im Organismus. (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 6. 335—417. 1938.) HEUSNER.



**J. Morató-Manaro, A. S. Albrieux und W. Buño, Wirkung der Sexualhormone auf den Hahnenkamm.** Untersucht wird die Einw. der verschied. Sexualhormone auf Kamm u. Hoden 3 Monate alter weißer Leghornhähne. Die Hormone wurden in öliger Lsg. in den Kamm eingegeben. 4 Hähne erhielten 43 750 IE. *Östron* (pro Hahn) in 7 Tagen. Durchschnittliche Kammabnahme 23,54%. Hoden zeigt Atrophie des Samenkanälchenepithels u. Verminderung der Spermatogenese. *Progesteron* ohne Wirkung. 12,5 mg *Androsteron* in 10 Tagen bewirken Kammwachstum von 99,34%. Völlige Atrophie des Hodenkanälchenepithels, keine Anzeichen von Spermatogenese. Vff. nehmen an, daß diese von den reinen Hormonen verursachten Veränderungen auf Hemmung der Hypophyse beruhen. (Klin. Wschr. 17. 784—85. 28/5. 1938. Montevideo, Inst. für Endokrinologie.) HEUSNER.

**Vera Dantchakoff, Die Rolle der Hormone in der Offenbarung der sexuellen Instinkte.** Noch ungeborene weibliche Meerschweinchen lassen sich durch rechtzeitige *Testosteron*zufuhr derart verwandeln, daß zum Ovar u. zum ganz oder noch teilweise vorhandenen weiblichen Sexualtrakt noch eine Anzahl typ., männlicher Sexualorgane hinzutritt (z. B. Penis, Samenblasen, Vas deferens u. a., jedoch keine Hoden). Ein solches Weibchen zeigt jedoch bei vollendetem Wachstum nur dann ein psych. männchenhaftes Gebaren, wenn ihm zusätzlich weiteres männliches Sexualhormon injiziert wird. Entsprechendes kann man an Hähnchen beobachten, die noch im Ei Follikelhormon erhielten u. dann später somat. wie psych. sich weibchenartig verhielten. Eine direkte u. vollständige Relation zwischen der Dosierung der Hormone u. ihrer Wrkg. besteht bei derartigen Verss. jedoch nicht. — Die Rolle der Hormone im embryonal maskulinisierten Tier ist nach Ansicht der Vff. eine ähnliche wie beim jungen männlichen Tier: Entw. u. Erhaltung eines — bis auf den fehlenden Hoden — vollkommenen Genitalapparates. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 945—47. 1938.) DANN.

**A. Peralta Ramos und E. O. Colombo, Biologische Versuche mit Testosteronpropionat.** Vff. glauben, daß die Physiologie der Hypophyse bei beiden Geschlechtern gleich ist. Der scheinbare hypophysäre *Cyclus* beim Weibchen entsteht durch die in wechselnden Mengen produzierten Eierstockhormone, die das konstant ausgeschiedene *Prolan* biol. neutralisieren. Das Männchen besitzt keinen testikulären u. damit auch keinen hypophysären Rhythmus. In der Annahme, daß *Testosteron* die Sekretion der Hypophyse nicht hemmt, untersuchen Vff. seinen Einfl. auf die Schwangerschaft. *Testosteronpropionat*, in täglichen Dosen von 20 mg, hält beim Kaninchen nur die Entw. des Fötus, nicht aber die des übrigen Eies, auf. Diese direkte Wrkg. des *Testosterons* auf die Frucht, im Gegensatz zur Wrkg. des *Östrons* auf die Hüllen erklären Vff. durch eine biol. Neutralisation des *Östrons* durch *Testosteron*. (Dtsch. med. Wschr. 65. 132—33. 27/1. 1939. Buenos Aires, Hospital Rivadavia, Maternität.) HEUSNER.

**Vladimir Korenchevsky, Kathleen Hall, Roy Burbank und Alison Ross, Die mannigfaltige Wirksamkeit des Testosterondipropionats im Vergleich mit der des Testosteronpropionats an gonadektomierten Ratten.** Die mannigfaltigen Effekte der beiden Stoffe sind bei männlichen u. weiblichen Ratten im allg. ähnlich; es gibt aber einige bedeutsame Unterschiede. Der Effekt an männlichen Sexualorganen mit geringen Dosen des *Dipropionats* (II) ist schwächer als mit gleichen Dosen des *Propionats* (I); bei größeren Dosen wird der Unterschied geringer. Im Gegensatz zu I läßt II den Effekt an männlichen Sexualorganen bis wenigstens 10 Tage nach der letzten Injektion andauern. II kann allein — ohne vorherige Reizung mit *Östron* — progressive Veränderungen an Uterus u. Vagina hervorrufen, die den bei der Schwangerschaft gefundenen mehr ähneln als die durch I bewirkten. II hat sehr deutliche bisexuelle Eigg.; es kann als „bisexuelles Hormon mit vorwiegend männlichen Eigg.“ bezeichnet werden. Es beeinflußt die Thymusdrüse, Nebennieren, Leber, Niere, Herz, Fettablagerung u. Gewicht bei beiden Geschlechtern; aber meistens waren die Effekte bei den weiblichen Tieren weniger ausgeprägt u. weniger konstant. *Testosteron*- u. *Östradioldipropionat* haben kooperative u. antagonist. Eigg. an Sexual- u. Nichtsexualorganen. — Ausführliche Tabellen im Text. (Biochemical J. 33. 36—43. Jan. 1939. London, Lister Inst.) HELLMANN.

**Adolf Stimpel, Das männliche Keimdrüsenhormon in der Behandlung der Prostatahypertrophie.** Zusammenfassend wird der Hormontherapie nur dann eine Bedeutung zugesprochen, wenn sie im Primärstadium einsetzt, was nur selten zutrifft. Lediglich eine allg. stimulierende Wrkg. rechtfertigt auch in späteren Abschnitten der Erkrankung bisweilen eine Hormonbehandlung der Prostatahypertrophie. (Fortschr. d. Therap. 14.



566—71. Nov. 1938. Berlin, ROBERT-KOCH-Krankenhaus, III. Chirurg. Univ.-Klinik.) H. DANNENBAUM.

**Frederick M. Offenkrantz**, *Schwankungen des Serumcholesterins während des Menstruationscyclus*. (Mitbearbeitet von **Anne M. Staniel**.) Bei 16 Frauen werden während eines vollständigen Menstruationscyclus je 8 Bestimmungen des Cholesterins (I) des Serums ausgeführt. Die einzelnen Zahlen schwanken stark. In allen Fällen erreicht aber das Gesamt-I ein ausgesprochenes Minimum beim Einsetzen, ein Maximum am Ende der Menses. Diese Maximalwerte sinken bald wieder ab, steigen bis zur Mitte des Cyclus langsam an, um dann auf die niedrigen prämenstruellen Werte zu sinken. Der prozentuale Anteil des freien I ist zu Beginn der Blutung hoch, nach Beendigung stark erniedrigt. Während die Werte für Gesamt-I sehr starke individuelle Schwankungen zeigen, liegt der Anteil des freien I stets zwischen 22,09 u. 32,9% des Gesamtcholesterins. (Amer. J. clin. Pathol. 8. 536—46. 1938. Newark, N. J., Newark City Hospital.) BOHLE.

**J. D. Jacobs** und **Ernst Laqueur**, *Die Isolierung eines Ketolactons aus dem Harn trächtiger Stuten*. Im Hinblick auf Veröffentlichungen von **HEARD** (vgl. C. 1939. I. 451) u. **MARKER** (vgl. C. 1939. I. 962) berichten Vff. über die Isolierung eines gesätt. Ketolactons (I) von der Formel  $C_{18}H_{26}O_3$  aus der nichtphenol. Fraktion des Harns trächtiger Stuten. Die Struktur von I steht noch nicht fest. Die zugehörige Säure (II),  $C_{19}H_{28}O_4$ , wurde durch Verseifung mit alkoh. Pottasche erhalten. I gibt in der **LIEBERMANN-BURCHARDT**schen Rk. nur eine schwach gelbe Farbe; leicht veresterbare Hydroxylgruppen waren nicht nachweisbar; Behandlung mit Chromsäure veränderte I nicht. Aus der Tatsache, daß I mit **GIRARD**-Reagens u. Semicarbazid reagierte, sowie aus der Titration mit Hydroxylamin folgt, daß es 1 Carbonylgruppe enthält, die aber nicht mit Na-Amalgam red. werden konnte. Da das Spektr. keine selektive Absorption zwischen 2200 u. 3000 Å zeigt, besitzt I wahrscheinlich kein Syst. konjugierter Doppelbindungen. Opt. Drehung in Dioxan  $[\alpha]_D = +94,5^\circ$ . F.  $252^\circ$  (korr.). — Semicarbazon, F. ungefähr  $310^\circ$ . (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58. 77—82. 1/1. 1939. Amsterdam, Univ., Pharmaco-therapeut. Labor.) HELLMANN.

**Robert B. Wilson**, **Lawrence M. Randall** und **Arnold E. Osterberg**, *Studien über Pregnandiol*. Vff. bestimmen die Menge Pregnandiol, die während der Gelbkörperphase im Frauenharn ausgeschieden wird, nach der Meth. **VENNING** (C. 1938. II. 3560) als Na-Pregnandiolglucuronid. Untersucht wurden n., sowie schwangere Frauen mit dem Ziel, die Pregnandiolbest. zu einer Schwangerschaftsrk. auszubauen. Bei abnorm niedrigen Pregnandiolwerten muß die Gebärmutter-schleimhaut mkr. untersucht werden. Ist sie nicht differenziert, so funktioniert das Corpus luteum ungenügend, wobei die Blutung an u. für sich von einer n. Menstruation nicht zu unterscheiden ist. Da zu wenig Fälle untersucht wurden, u. diese außerdem noch in bezug auf Menge u. Ausscheidungs-dauer stark schwankende Werte lieferten, betrachten Vff. die Zahlen als vorläufige. Werden, bei sonst regelmäßiger Menstruation, trotz nicht eingetretener Periode die n. Pregnandiolwerte gefunden, so besteht wahrscheinlich Schwangerschaft. Die Wahrscheinlichkeit steigt, wenn die Pregnandiolmenge sehr groß ist. Nach der Geburt verschwand in einigen Fällen das Pregnandiol nicht völlig aus dem Harn. Vff. glauben, daß dem Corpus luteum auch nach der Entbindung eine gewisse Rolle zukommt, die möglicherweise mit der Lactation oder einem Wiederherst.-Prozeß im Zusammenhang steht. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. 37. 59—74. Jan. 1939. Rochester. Minn., Mayo Foundation, Departm. of Obstetrics and Gynecology, Mayo Clinic, Section on Obstetrics and Gynecology and Section on Clinical Biochemistry.) HEUSNER.

**R. B. Wilson** und **L. M. Randall**, *Studien über Pregnandiol*. II. *Die Ausscheidung von Pregnandiol bei normaler Schwangerschaft*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Pregnandiol aus der gesamten, von einer Schwangeren innerhalb 24 Stdn. ausgeschiedenen Harnmenge wurde nach **VENNING** bestimmt. Aus 47 Fällen ergaben sich folgende Durchschnittszahlen: Zwischen dem 1. u. 4. Monat der Schwangerschaft 5—10 mg Pregnandiol, zwischen dem 4. u. 5. Monat plötzliches Ansteigen auf 25 mg, bis zum 9. Monat stetiges Ansteigen auf 53,8 mg. Auch die Östronausscheidung steigt nach **SMITH** (C. 1937. I. 4113) während der Schwangerschaft stark an, u. zwar gleicht die Kurve der der Pregnandiolausscheidung. Vff. vermuten, daß Pregnandiol u. Östron der gleichen Quelle entstammen. Bis zum 3. oder 4. Monat würde dies das Corpus luteum sein, dessen Rolle dann, was auch aus dem Sprung in der Pregnandiolausscheidung hervorgeht, vielleicht von der Placenta übernommen wird. Vff. erblicken eine Stütze ihrer Auffassung darin, daß Entfernung des Corpus luteum nach dem 4. Monat die Schwanger-



schaft häufig nicht unterbricht. (Proc. Staff Meetings Mayo Clinic 13. 813—16. 21/12. 1938.)

HEUSNER.

**R. B. Wilson und L. M. Randall**, *Studien über Pregnandiol*. III. *Die Pregnandiol-ausscheidung in der Diagnose der frühen Schwangerschaft*. (II. vgl. vorst. Ref.) Es werden 3 Fälle beschrieben, bei denen eine Schwangerschaftsdiagnose schwierig war. Die Pregnandiolbest. ergab für einen Fall Schwangerschaft u. für die beiden anderen Nicht-gravidität. Diese Diagnosen erwiesen sich als richtig. In allen Fällen hatte die FRIEDMANN-Rk. falsche Resultate ergeben. (Proc. Staff Meetings Mayo Clinic 14. 8—10. 4/1. 1939.)

HEUSNER.

**Bernhard Zondek**, *Anwendung des Follikelhormons durch die Haut*. Wird Östron (I) oder Östradiolbenzoat (II) in öliker Lsg. oder als Salbe in die Haut eingerieben, so braucht man zur Östruserzeugung 7-mal soviel wie bei subcutaner Injektion. Beim Einreiben der Hormone in organ. Lösungsmitteln (Bzl., Ä., A.) gelöst, kommt man dagegen mit der gleichen Menge aus. Der *antimaskuline Effekt* wurde durch Behandeln von 5 Wochen alten Ratten mit 500 ME. I oder II 2-mal wöchentlich festgestellt. Beim Einreiben in benzol. Lsg. ergab sich Atrophie u. Wanderung der Hoden vom Hodensack in die Bauchhöhle. Beim Einreiben in öliker Lsg. gab es nur Hodenatrophie u. bei Injektion einen Zwischenzustand. Unters. der *Wachstumsbeeinträchtigung* von Ratten ergab bei Einreiben in benzol. Lsg. u. bei subcutaner Injektion in öliker Lsg. (je 500 ME. I, 2-mal wöchentlich für die Dauer von 9 Monaten) gleiche Werte. Einreiben in öliker Lsg. ohne Wirkung. 4 Wochen alte Rattenweibchen erhielten 500 ME. II nach Art des vorigen Versuches. Ein percutan mit der benzol. Lsg. behandeltes Tier zeigte einen Hypophysentumor. Im *klin. Vers.* konnte durch Einreiben von I in alkoh. Lsg. u. anschließender Injektion von Progesteron (wird schlecht durch die Haut absorbiert) in Fällen von prim. u. sek. Amenorrhoe Menstruation hervorgerufen werden. (Lancet 234. 1107—10. 14/5. 1938. Jerusalem, ROTHSCHILD-HADASSAH Hospital, Gynecological and Obstetrical Department.)

HEUSNER.

**W. Rieckhof**, *Zur Frage der wehenauslösenden Wirkung des Follikelhormons bei der Frau*. Frauen, die am Ende der Gravidität stehen oder übertragen haben, werden in 20 Fällen 200 000 i. BE., in 5 Fällen 250 000 i. BE. *Uden* in einer einmaligen intramuskulären Injektion verabfolgt. Nur bei 6 von diesen 25 Frauen treten wenige Stdn. nach der Injektion Geburtswehen auf. Es scheint danach sehr zweifelhaft, ob dem Follikelhormon eine sichere wehenauslösende Wrkg. zukommt. (Zbl. Gynäkol. 62. 2768—71. 10/12. 1938. Berlin, Univ.-Frauenklinik.)

BOHLE.

**Henri Bierry und Bernard Gouzon**, *Spektroskopischer Nachweis von Brunsthormonen im Schwangerenharn*. Fügt man zu einem gemäß früheren Veröffentlichungen der gleichen Autoren (vgl. C. 1938. I. 3935) bereiteten *Schnellextrakt* aus Schwangerenharn (Chlf.-Lsg., 10—15 cem = 1 Vol.) eine Mischung von konz. Schwefelsäure ( $\frac{1}{3}$  Vol.) u. Eisessig ( $\frac{2}{3}$  Vol.), so färbt sich nach 3—4 Stdn. die zu unterst abgesetzte Säureschicht intensiv gelb an u. zeigt, mit Licht < 3650 Å belichtet, eine lebhaft fluorescenz von Orange, Gelb u. etwas Grün mit einem Maximum bei 5753 Å. Die Rk. ist spezif. für Östron u. stark verschied. vom Verh. anderer Steroide, sofern die obige Säuremischung benutzt wird; bei Verwendung reiner  $H_2SO_4$  zeigen auch andere Steroide eine ähnliche Fluorescenz (Orange, Gelb) wie Östron. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 943—44. 1938.)

H. DANNENBAUM.

**W. Schramm**, *Die Trächtigkeitsteststellung bei der Stute durch eine biologische und eine chemische Methode*. Vf. hat im Laufe von 6 Jahren 2 Rkk. zur Trächtigkeitsteststellung bei Stuten erprobt. Bei Verimpfung von Stutenharn bzw. von Blutserum an Mäuse nach ASCHHEIM-ZONDEK (C. 1928. I. 1075) war die Diagnose in 98% der Fälle richtig. Der chem. Trächtigkeitstest nach der Meth. CUBONI (C. 1934. I. 3359), der auf einer Best. des Östrons im Harn beruht, arbeitet vom 120. Trächtigkeitstag an mit 94% Sicherheit. (Z. Infektionskrankh., parasit. Krankh. Hyg. Haustiere 54. 57—76. 5/12. 1938. Hannover, Landesbauernschaft Hann.-Braunschweig, Tiergesundheitsamt.)

HEUSNER.

**E. C. Dodds**, *Die künstlichen Hormone*. Bericht über die synthet. östruserzeugenden Stoffe. Anschließend eingehende Diskussion. (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 6. 447—75. 1938.)

HEUSNER.

**A. M. Mac Donald und J. M. Robson**, *Der Aufbau der Vaginalschleimhaut durch den synthetischen Brunststoff Triphenyläthylen*. Der Einfl. von Triphenyläthylen (I), allein u. in Kombination mit Progesteron (II) u. Testosteronpropionat (III), auf die Vagina kastrierter Mäuse wurde untersucht. Die Effekte glichen den mit natürlichen



Brunststoffen erzeugten. Aufbau der Vaginalschleimhaut wurde bei 12% der nur mit I behandelten Tiere beobachtet, bei 46% der mit I u. II behandelten u. bei 79% der mit I u. III behandelten. Ähnliche Resultate zeitigten die Verss. an Meerschweinchen. Einzelheiten über Dosierungen u. Sektionsbefunde s. Original. (J. Pathol. Bacteriology 48. 95—98. Jan. 1939. Edinburgh, Univ., Departm. of Pathol. and Pharmakol.) HEUSN.

**Edilio Luigi Custo**, *Anderung der Wirkung der elektrischen Reizung der Hypophyse auf den Geschlechtsapparat unreifer Kaninchen durch sympathicotytische Mittel.* — *Piperidinmethylbenzodioxan (933 F) und Atropin.* Bei geschlechtsunreifen weiblichen Kaninchen fand Vf. eine beschleunigte Entw. zur sexuellen Frühreife, wenn bei der elektr. Reizung der Hypophyse das parasymph. Syst. blockiert ist, also unter der Wrkg. von Atropin. Die Blockade des sympath. Syst. nach Behandlung mit 933 F beeinflußt die Wrkg. der elektr. Reizung nicht. Vf. schreibt dem parasymph. Syst. einen regulierenden u. hemmenden Einfl. beim Zustandekommen der sexuellen Frühreife zu. (Arch. Ist. biochim. ital. 10. 109—28. 1938. Genua, Univ., Physiol. Inst.) GEHR.

**Ladislau Miklós**, *Neue Beiträge zur Wirkung des gonadotropen Hormons.* Geschlechtsreifen Mäusen u. Kaninchen wird Schwangerenharn verabfolgt, um dadurch das Ovarium zu erhöhter Follikel- u. Corpus luteum-Hormonbildung anzuregen; dann wird die weitere Hormonproduktion durch Ovarialexstirpation aufgehoben. Die unter der Hormonbehandlung verdickten, hyperäm. Uterushörner gehen nach der Kastration in wenigen Tagen wieder in einen schlaffen, gestreckten, anäm. Zustand über. Behandelt man die Tiere aber nach der Ovarialexstirpation mit einem Gonadotroppräp., das frei von Follikelhormon ist (*Luteoantin* oder *Luteocrescin*), so verbleibt die Uterusmuskulatur in dem durch die vorausgegangene Follikel- oder Corpus luteum-Hormonwrkg. hervorgerufenen angeschwollenen Zustand, bei der Schleimhaut bildet sich nur das Epithel zurück, während das Bindegewebe von dem der Proliferations- bzw. Sekretionsphase nur wenig abweicht. Wie lange sich dieser Zustand aufrecht erhalten läßt, ist noch nicht bekannt, bisher wurden die Tiere nicht länger als 8—9 Tage nach Ovarialexstirpation beobachtet. Jedenfalls geht aus diesen Unters. hervor, daß die Gonadotrophormone oder ein darin enthaltener Faktor unmittelbar auf die Gebärmutter wirken können. (Zbl. Gynäkol. 62. 2745—50. 10/12. 1938. Budapest, Kgl. ung. Pázmány-Peter-Univ., II. Frauenklinik.) BOHLE.

**Knud Sand und P. Plum**, *Testishormonausscheidung im Harn während der Behandlung von Dystrophia adiposo-genitalis mit gonadotropem Hormon.* Krankengeschichte von 3 Fällen erfolgreich mit Physex Leo u. Thyreoidin behandelter Kranker. In 2 Fällen konnte außerdem vermehrte Ausscheidung von männlichem Sexualhormon im Harn nachgewiesen werden. Gesamtdosierung des gonadotropen Hormons (Physex): ca. 5000—6000 ME. mit täglichen Zulagen von 200—450 Thyreoidineinheiten. (Endokrinologie 20. 333—43. 1938. Kopenhagen, Reichshospital, Univ., Gerichtsmedizin. Institut.) H. DANNENBAUM.

**E. Guyénot und K. Ponce**, *Antihormonale Immunisierung und ihre Spezifität.* Meerschweinchen, die nach längerer Behandlung mit gonadotropen Extrakten aus Hypophysenvorderlappen von Rindern gegen dies Hormon immun geworden sind, sprechen nicht mehr auf Extrakte aus Schafshypophysen, wohl aber noch auf solche von Schwein, Pferd oder Mensch an. Ähnliches gilt für das thyreotrope Hormon, doch sind die Ergebnisse mit Menschen- u. Pferdehypophyse hier nicht eindeutig, da nur geringe Mengen Material zur Verfügung standen. Ein Meerschweinchen, das 50 Tage lang mit einem Extrakt aus Rindermuskeln vorbehandelt war, reagierte n. auf Rinderhypophysenextrakte, obwohl das Serum des Meerschweinchens mit Muskelextrakt Präzipitink. gab. Danach scheint es, daß eine entstehende Immunisierung nicht unspezif. Eiweißstoffen (Albuminen), sondern den Hormonen des Hypophysenvorderlappens selbst zuzuschreiben ist. (Arch. Sci. physiques natur. [5] 20 (143). Suppl. C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève 55. 21—23. März/April 1938. Geneve, Univ., Station de Zoologie expér.) BOHLE.

**Leo Loeb und R. M. Simpson**, *Einfluß von Alter und Hormonen auf das Stroma von Schild- und Brustdrüse beim Meerschweinchen.* (Vgl. C. 1939. I. 1388.) Die bei Meerschweinchen mit zunehmendem Alter steigende Ablagerung von Kollagen im Stroma von Schild- u. Brustdrüse läßt sich durch Behandlung mit Hypophysenvorderlappenhormon aufhalten u. verzögern. In der Schilddrüse erfolgt eine teilweise Auflockerung des Stromas, an der Brustdrüse beobachtet man nach Implantation von Stücken von Rinderhypophysen, die mit Formalin oder Harnstoff u. Glycerin vorbehandelt sind, eine Umwandlung des dichten, fibrös-hyalinen in lockeres, fibroblast.,



fibrilläres Stroma. Die Wrkg. der Hormone beruht wohl auf einer Steigerung der Zirkulation, einer Stimulierung des epithelialen Parenchyms u. einer direkten Beeinflussung des Stromas. (Science [New York] [N. S.] **88**. 433—34. 4/11. 1938. St. Louis, Washington Univ. School of Med., Oscar Johnson Inst., Labor. of Research Pathol.)

BOHLE.

**K. J. Anselmino und E. Rhoden**, *Über die Hemmung der Ausschüttung des Fettstoffwechselformons und des Kohlenhydratstoffwechselformons des Hypophysenvorderlappens bei kombinierter Zufuhr von Fett und Zucker.* (Z. ges. exp. Med. **98**. 762—68. 1936. Düsseldorf, Medizin. Akad., Frauenklinik.)

PFLÜCKE.

**B. v. Issekutz und F. Verzár**, *Die Rolle des Hypophysenvorderlappens und der Nebenniere bei der Fettwanderung.* Im Gegensatz zu n. Tieren kommt bei hypophysektomierten Ratten nach Vergiftung mit P oder  $\text{CCl}_4$  keine oder nur eine geringe Fettwanderung in die Leber u. damit auch keine Fettleber zustande. Der Fettgeh. der Leber beträgt bei n. Tieren 4,7% (bzw. 20,4% bezogen auf Trockengewicht), nach Behandlung mit  $\text{CCl}_4$  9,6% (bzw. 35,9%), bei hypophysektomierten Ratten 5,17% (bzw. 19,7%) u. nach  $\text{CCl}_4$ -Vergiftung 5,87% (bzw. 24,5%). Dagegen tritt auch bei hypophysektomierten Ratten Fettwanderung ein, wenn die Tiere außer  $\text{CCl}_4$  Nebennierenrindenhormon erhalten (7,56 bzw. 32,1%). Ähnliche Werte ergeben sich nach Vergiftung mit P. Die Hypophyse regelt danach den Fettstoffwechsel in den untersuchten Fällen über die Nebennierenrinde u. das Ausbleiben der Fettwanderung nach Hypophysektomie ist durch den Ausfall der atrophierten Nebennierenrinde bedingt. — Überraschenderweise führt  $\text{CCl}_4$ - oder P-Vergiftung nach unvollständiger Exstirpation der Hypophyse zu außerordentlich starken Fettlebern. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **240**. 624—35. 10/8. 1938. Basel, Univ., Physiol. Inst.)

BOHLE.

**O. Fitz Gerald, L. Laszt und F. Verzár**, *Die selektive Zuckerresorption nach Hypophysenexstirpation und ihre Beeinflussung durch das Hormon der Nebennierenrinde.* Die selektive Glucoseresorption ist nach Hypophysektomie bei der Ratte stark herabgesetzt. Das Verhältnis Glucoseresorption zu Xyloeresorption beträgt bei n. Tieren etwa 4,0, bei hypophysektomierten etwa 2,6. Werden die hypophysektomierten Ratten mit Nebennierenrindenhormon behandelt, so steigt der Quotient wieder auf 3,5 an. Die Wrkg. der Hypophyse auf die Zuckerresorption, die wahrscheinlich auf einer Beeinflussung der Phosphorylierungsvorgänge beruht, scheint danach über die Nebennierenrinde zu verlaufen. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **240**. 619—23. 10/8. 1938. Basel, Univ., Physiol. Inst.)

BOHLE.

**M. Hayashi**, *Über den Einfluß von verschiedenen Innersekretionsorganen, insbesondere deren Korrelation, auf den Zuckerstoffwechsel und die Zuckerausscheidungsschwelle.* III. Mitt. *Einfluß der Schilddrüse und die Korrelation zwischen Schilddrüsenhormon und Hypophysenvorderlappenhormon (Prolan).* (II. vgl. C. 1938. II. 4085.) (Folia endocrinol. japon. **14**. 23—24. 20/7. 1938. Kyoto, Japan, Kaiserl. Univ., I. Med. Klinik. [Nach dtsh. Ausz. ref.]

H. DANNENBAUM.

**M. Hayashi**, *Über den Einfluß von verschiedenen Innersekretionsorganen, insbesondere deren Korrelation, auf den Zuckerstoffwechsel und die Zuckerausscheidungsschwelle.* IV. Mitt. *Über den Einfluß von Rinde und Mark der Nebenniere, zugleich über die Korrelation zwischen Prolan und Hoden.* (Folia endocrinol. japon. **14**. 24—25. 20/7. 1938. Kyoto, Japan, Kaiserl. Univ., I. Medizin. Klin. [Nach dtsh. Ausz. ref.]

H. DANN.

**M. Hayashi**, *Über den Einfluß von verschiedenen Innersekretionsorganen, insbesondere deren Korrelation, auf den Zuckerstoffwechsel und die Zuckerausscheidungsschwelle.* V. Mitt. *Über den Einfluß der Milz, zugleich über die gegenseitige Beeinflussung von Milz und sogenanntes Hypophysenvorderlappenhormon (Prolan).* Aus den vorausgehenden I.—IV. Mitt., die dem Einfl. endokriner Organe auf den Zuckerstoffwechsel gewidmet sind, u. der vorliegenden V. Mitt., die die Rolle der Milz im Zuckerstoffwechsel prüft, zieht der Vf. folgende Schlüsse: Der Umfang des Zuckerstoffwechsels entspricht der Aktivität der Keimdrüsen; die Utilisation des Zuckers steigt mit sinkender Schilddrüsen-tätigkeit u. wird von der Nebennierenrinde gefördert, vom Mark aber gehemmt. Die Milz steigert die Zuckerutilisation u. wirkt umgekehrt wie die Schilddrüse. Im Prolan des Schwangerenharns glaubt der Vf. eine den Zuckerstoffwechsel hemmende Substanz gefunden zu haben, die die Vermittlung der Milz braucht; auch enthält das Prolan eine blutzuckersenkende Komponente. Bei den Vers.-Tieren (Kaninchen) bewegten sich die Höhe der alimentären Hyperglykämie u. der Zuckerausscheidungsschwelle stets gleichsinnig. (Folia endocrinol. japon. **14**. 25—26. 20/7. 1938. Kyoto, Japan, Kaiserl. Univ., I. Medizin. Klin. [Nach dtsh. Ausz. ref.]

H. DANNENBAUM.



**Norbert Neymann**, *Quantitative chemische Untersuchungen über den Cholesteringehalt fetaler Nebennieren.* (Arch. Gynäkol. **168**. 79—83. 17/1. 1939. Düsseldorf, Patholog. Inst.) PFLÜCKE.

**W. M. Parkins, W. W. Swingle, A. R. Taylor und H. W. Hays**, *Wirkung von Nebennierenrindenhormon auf den Kreislaufkollaps des Adrenalinshoks.* (Vgl. C. 1939. I. 161.) Der durch intravenöse Injektion großer Dosen Adrenalin ausgelöste Shock läßt sich durch Nebennierenrindensextrakt aufheben. Die tödliche Adrenalinmenge liegt bei n. Hunden bei etwa 0,73 mg/kg Körpergewicht, doch werden die Tiere durch Behandlung mit subletalen Dosen gegen nachfolgende Injektion höherer Dosen resistent. Adrenalin ruft keine merklichen Veränderungen der Serumelektrolyte, Blutkonz. oder des W.-Haushaltes des Körpers hervor, führt aber zu einer schweren Störung des Tonus der Kapillaren, die durch Cortin rückgängig gemacht wird. (Amer. J. Physiol. **123**. 668—76. 1/9. 1938. Princeton Univ., Biol. Labor.) BOHLE.

**L. Laszt**, *Die Resorption der Aminosäuren aus dem Darm nach Nebennierenexstirpation.* Die Resorptionsgeschwindigkeiten der 5 Aminosäuren Glykokoll, Serin, Alanin, Isoleucin u. Valin bei n. u. nebennierenlosen Ratten werden untersucht. Nach Nebennierenrindensexstirpation ist die Resorption von Glykokoll, die bei n. Tieren den bei weitem höchsten Wert besitzt, auf etwa die Hälfte, die der anderen Aminosäuren nur unwesentlich herabgesetzt. Die Resorption der Aminosäuren scheint, ebenso wie die der Zucker, durch das Hormon der Nebennierenrinde selektiv gesteuert zu werden. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **240**. 636—41. 10/8. 1938. Basel, Univ., Physiol. Inst.) BOHLE.

**Hans Joachim Kummer**, *Die morphologischen Frühveränderungen an der Schilddrüse nach einer einmaligen Injektion von thyretropem Hormon.* Nach einer einmaligen intraperitonealen Injektion von 20 ME. (= 2 mg) thyretropem Hormon zeigen sich nach 2 Stdn. angedeutete, nach 4 Stdn. deutliche Erhöhungen des Schilddrüsenfollikulepithels. *Histolog.* wird die Celloidineinbettung empfohlen, da Gelatineeinbettung zu künstlichen, das Ergebnis störenden Strukturen im Bilde führt. (Endokrinologie **20**. 326—33. 1938.) H. DANNENBAUM.

**F. Leuthardt**, *Chemie der Pankreasssekretion.* Vortrag auf der Tagung der Schweizer. Gesellschaft für Gastroenterologie 1938, Zürich. Kurze Besprechung der Pankreasfermente unter n. u. patholog. Verhältnissen. (Arch. Verdauungskrankh. **63**. 335—42. Nov. 1938.) ABDERHALDEN.

**Luigi Liaci**, *Der Einfluß des Eserins auf die äußere Sekretion des Pankreas.* Bei Verss. an Fistelhunden ergab sich, daß Eserininjektionen in Dosen von 0,01—0,18 mg/kg die Menge des sezernierten Pankreassaftes bis auf das 3-fache des Normalen steigern, daß jedoch höhere Dosen die Sekretion hemmen, 0,3 mg/kg z. B. auf  $\frac{1}{3}$ . Die Wirkg. kommt durch Vagusreizung zustande u. wird noch durch die vermehrte Sekretinbdg. gefördert. Der so gewonnene Pankreassaft war zur Eiweißverdauung ohne vorherige Aktivierung befähigt. (Biochim. Terap. sperim. **25**. 445—55. 31/10. 1938. Bari, Univ., Pharmakol. Inst.) GEHRKE.

**D. A. Scott und A. M. Fisher**, *Die Darstellung von Insulin.* (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. V [3] **32**. 59—63. 1938.) KANITZ.

**Peter Heinbecker, Michael Somogyi und T. E. Weichselbaum**, *Die Wirkung der Nahrung auf das Verhalten gegenüber Insulin bei normalen und hypophysektomierten Hunden.* (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **36**. 804—05. 1937. St. Louis, Jewish Hospital and Washington, Univ., Depart. of Surgery.) KANITZ.

**Jane A. Russell**, *Die Wirkung von Insulin und Hypophysenvorderlappenextrakt bei normalen und hypophysektomierten Ratten.* (Amer. J. Physiol. **124**. 774—90. Dez. 1938. Berkeley, Univ. of California, Inst. of Experimental Biology.) KANITZ.

**Anast. A. Christomanos**, *Zur Insulinwirkung auf den Stoffwechsel der Leber.* Die Leber wirkt schützend auf den Organismus, indem sie das Insulin nicht in den großen Kreislauf herausläßt. Die Hyperglykämie u. die Glykogenolyse sowie die Veränderungen des Fettgeh. in der Leber werden entweder prim. durch das Insulin oder sek. durch seine Abbauprod. in der Leber bedingt. (Praktika **13**. 685—88. Okt./Nov. 1938. Athen, Univ., Pharmakolog. Inst. [Orig.: dtsh.; Ausz.: griech.]) KANITZ.

**Arthur Mirsky**, *Der Einfluß von Insulin auf den Eiweißstoffwechsel nephrektomierter Hunde.* (Amer. J. Physiol. **124**. 569—75. Dez. 1938. Cincinnati, O., The Jewish Hospital, Departm. of Metabolism and Endocrinology.) KANITZ.

**Ruth Lohmanu**, *Zur Wirkung des Insulins auf die Zuckerverwertung im Glykogenzerfall. Gasstoffwechselversuche.* Bei bestimmten Störungen des Kohlenhydratstoff-



wechsels, die zur Symptomengruppe des Glykogenzerfalls gehören, ist Insulin nicht imstande, die Störung der Zuckerverbrennung zu beheben oder zu bessern. (Z. klin. Med. 135. 505—508. 20/1. 1939. Berlin, II. Medizin. Klinik der Charité.) KANITZ.

**C. Beamer** und **G. S. Eadie**, *Die Rolle von Epinephrin bei mangelhafter Reaktion auf Insulin bei der Diphtherieintoxikation.* (Amer. J. Physiol. 122. 627—30. 1/6. 1938. Durham, N. C., Univ. Departm. of Physiology and Pharmacology.) KANITZ.

**Hiroshi Sato**, **Takeo Muto** und **Minoru Hatano**, *Wie wirkt Atropin auf die Epinephrinsekretion nach Morphin oder Insulin?* (Tohoku J. exp. Med. 34. 393—402. 15/11. 1938. Sendai, Tohoku Imperial Univ., Physiological Labor. [Orig.: engl.] KAN.

**Samuel Koppelman**, *Die Wirkung großer Dosen von Insulin auf die Bluthydratation beim Menschen.* (Amer. J. med. Sci. 197. 78—85. 1938. Philadelphia, General Hospital Depart. of Psychiatry.) KANITZ.

**Alexander Marble**, *Insulinresistenz.* (Arch. intern. Med. 62. 432—46. Sept. 1938. Boston, New England, Deaconess Hospital.) KANITZ.

**C. Brentano**, *Die Thyroxinvergiftung als Beispiel für insulinresistenten Glykogenzerfall.* Bei der Thyroxinvergiftung ist nicht nur die Kreatinuric resistent gegen Insulin, sondern auch der Glykogenzerfall. (Z. klin. Med. 135. 495—508. 20/1. 1939. Berlin, Charité, II. Medizin. Klinik.) KANITZ.

**W. M. Ford Robertson** und **G. L. Ashford**, *Insulintherapie; ungewöhnliche hypoglykämische Folgen bei zwei psychotischen Patienten, mit Beobachtungen am Blutzuckerspiegel.* (J. Mental Sci. 85. 106—114. Jan. 1939. Glasgow, West of Scotland Neuro-Psychiatric Research Inst.) KANITZ.

**D. V. Conwell** und **C. J. Kurth**, *Insulintherapie bei Geisteskrankheiten.* (Endocrinology 23. 767—78. Dez. 1938. Halstead, Kans., Hertzler Clinic.) KANITZ.

**G. Donalies**, *Zur Insulintherapie der Schizophrenie. Über einige neuere Arbeiten aus der psychiatrischen Literatur.* (Med. Welt 13. 11—12. 7/1. 1939. Eberswalde, Brandenburg. Landesanstalt.) PFLÜCKE.

**Russell Fraser** und **Douglas A. Stanley**, *Die Unterbrechung des Comas bei der Insulinshocktherapie.* (Lancet 236. 140—43. 21/1. 1939. London, Maudsley Hospital.) KANITZ.

**Stephen A. Mac Keith** und **A. Meyer**, *Ein Todesfall während der Insulinbehandlung der Schizophrenie; mit pathologischem Befund.* (J. Mental Sci. 85. 96—105. Jan. 1939. Hatton, Mental Hospital and London, County Hospitals.) KANITZ.

**E. Je. Gorodetzki**, *Verstärkung der Insulinwirkung durch Magnesiumsulfat.* Die Verss. an Kaninchen zeigten eine beträchtliche Verstärkung der Insulinwrkg. durch MgSO<sub>4</sub>-Injektion (20%<sub>ig</sub> Lsg.). Auch die Behandlung von Diabetikern mit Insulin u. Injektion von 5 ccm einer 20%<sub>ig</sub> MgSO<sub>4</sub>-Lsg. zeigte eine verstärkte u. nachhaltigere Wirkung. (Sowjetruss. ärztl. Z. [russ.: Ssowetski wratschebny Shurnal] 41. 1485—90. Okt. 1937. Odessa, Medizin. Inst.) KLEVER.

**A. M. Fisher** und **D. A. Scott**, *Aschengehalt von Nickelinsulinkristallen.* Nickelinsulinkristalle enthalten etwa 0,41% Nickel. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. V. [3] 32. 55—57. 1938.) KANITZ.

**G. B. Robson** und **H. Gray**, *Protamininsulin.* (Endocrinology 23. 800—02. Dez. 1938. San Francisco, Cal., Stanford Univ.) KANITZ.

**Fritz Neuhoff** und **Sam Rabinovitch**, *Protaminzinkinsulin. Klinische Beobachtungen und vergleichende Analyse der Blutzuckerkurven nach Protaminzinkinsulin und gewöhnlichem Insulin.* (Arch. intern. Med. 62. 447—60. Sept. 1938. St. Louis, Univ., Departm. of Medecine.) KANITZ.

**Kempson Maddox** und **Madeleine Scott**, *Die ambulatorische Behandlung von Diabetikern mit Protaminzinkinsulin.* (Med. J. Austral. 25. II. 983—96. 10/12. 1938. Sydney, Univ., Departm. of Medicine.) KANITZ.

**K. Lissák**, *Eine adrenalinartige Substanz aus postganglionen sympathischen Nervenfasern.* Durch Extraktion mit bicarbonatfreier RINGER-Lsg. läßt sich eine Substanz isolieren, die in ihren Eigg. sehr dem Sympathin u. Adrenalin ähnelt. Sie dialysiert leicht durch Cellophanmembranen, ist oxydierbar u. durch Erhitzen schnell zerstörbar. (Science [New York] [N. S.] 88. 434. 4/11. 1938. Harvard Med. School, Dep. of Physiol.) BOHLE.

**Knut Sjöberg**, *Veränderungen im Gehalt des Bluts an Phosphorverbindungen, Phosphatase und Cholesterin im Zusammenhang mit dem Partus beim Rinde.* (Skand. Arch. Physiol. 81. 51—64. Jan. 1939. Stockholm, Veterinärhochsch., Physiol.-chem. Inst.) PFLÜCKE.



**Hellmuth Winkler und Friedrich Hebler**, *Untersuchungen über die Aceton- und Milchsäurekonzentration im Blut während der Geburt und ihre Bedeutung für die Motorik des Uterus.* (Arch. Gynäkol. 168. 64—78. 17/1. 1939. Marburg a. Lahn, Univ.-Frauenklinik.) PFLÜCKE.

**Knut Sjöberg**, *Der Gehalt des Bluts an Phosphorverbindungen und Cholesterin bei der puerperalen Hämoglobinämie des Rindes.* (Skand. Arch. Physiol. 81. 42—50. Jan. 1939. Stockholm, Veterinärhochsch., Physiol.-chem. Inst.) PFLÜCKE.

**G. A. Rajewskaja**, *Rolle der Phosphatämie bei Niereninsuffizienz.* Bei Niereninsuffizienz tritt in der Regel eine Erhöhung des Geh. an anorgan. Phosphor im Blut auf. Diese Erscheinung ist mit einer Erhöhung des Reststickstoffs im Blut, mit einer Verstärkung der Xanthoproteinrk. u. anderer Rkk. des Reststickstoffs verbunden. In den meisten Fällen tritt gleichzeitig eine Erniedrigung der Alkaliereserve des Blutes auf. Eine sehr starke Erhöhung des anorgan. P besitzt eine ungünstige prognost. Bedeutung. Es empfiehlt sich in diesen Fällen eine Erniedrigung der P-Zufuhr durch die Nahrung. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medicina] 15. 618—21. 1937. Moskau, I. Medizin. Inst.) KLEVER.

**S. M. Leites und A. I. Odinow**, *Der humorale Faktor im Regulationsmechanismus der Ketonämie.* (Vgl. C. 1939. I. 1588.) Während des Anstieges u. auf dem Höhepunkt der alimentären Hyperketonämie (Na-Butyratinjektion) entnommenes Plasma eines Hundes bewirkt bei Ratten u. noch besser bei Kaninchen nach subcutaner Injektion eine stärkere Zunahme der Ketonkörper im Blut, als Plasma, das im Nüchternzustand u. während des Absinkens der Hyperketonämie entnommen wird. Ein ketogenes Plasma verliert aber beim Vorliegen einer durch enterale Fettbelastung oder i. v. Injektion einer ketoplast. Substanz erzeugten Hyperketonämie seine Eigg. u. bewirkt sogar einen antiketogenen Effekt. Es handelt sich um Wirkungen des „Fettstoffwechselformons“ der Hypophyse von ANSELMINO u. HOFFMANN. (Bull. Biol. Méd. exp. URSS 5. 103—6. Febr. 1938. Charkow.) BERSIN.

**L. M. Golber und E. A. Feldmann**, *Über Ketonämie bei Hemiplegikern.* (Vgl. C. 1938. II. 3267.) In Übereinstimmung mit der von LEIBOWITSCH beobachteten biochem. Asymmetrie in der Zus. des bei Hemiplegikern von der gesunden u. gelähmten Seite abströmenden Blutes wurde gefunden, daß in dem von der gelähmten Extremität rückströmenden Blut der Ketonkörpergeh. um ca. 7,39 mg-% erhöht ist (verminderte Oxydation infolge Erniedrigung des *Glutathiongehaltes*?). (Bull. Biol. Méd. exp. URSS 5. 107—8. Febr. 1938. Charkow, Ukrain. Inst. f. ärztl. Fortbildung.) BERSIN.

**B. S. Bunina und A. B. Silberstein**, *Die ketonämische Reaktion bei experimentellen Lungenkollaps.* Bei langwährender Einschränkung der Atemfunktion der Lunge durch Anlegen eines einseitigen künstlichen Pneumothorax (Kaninchen) wurde nach Na-Butyratinjektionen eine verminderte Ketonämie infolge Störung der Ketonkörperbldg. beobachtet. Der Geh. an  $\beta$ -Oxybuttersäure u. Acetessigsäure in der kollabierten u. der nicht komprimierten Lunge zeigte keinen wesentlichen Unterschied. (Bull. Biol. Méd. exp. URSS 5. 109—11. Febr. 1938. Charkow.) BERSIN.

**Paul Giraud und Vidal**, *Die Faeces der mit angesäuertem Vollmilchpulver ernährten Kinder. Eine Untersuchung der Fettresorption.* Die Ausnutzung des Fettes war bei Verabreichung dieses Prod. sehr befriedigend u. der Ausnutzungskoeff. lag höher als 94%; dies ist mit Rücksicht auf den hohen Fettgeh. dieses Prod. als bes. günstig anzusehen. (Nourrisson 27. 1—15. Jan. 1939.) SCHWAIBOLD.

**I. Javicoli**, *Mais und Ernährung.* Bei 3 Versuchspersonen wurde täglich die N-Bilanz bestimmt, nachdem in der gewöhnlichen Nahrung die Summe der Kohlenhydrate durch eine entsprechende Menge Polenta aus Maismehl ersetzt war. Dieser Ersatz gelang vollkommen u. hatte den Vorteil, daß es zu einer größeren N-Assimilation kam, die N-Bilanz positiv wurde u. das Körpergewicht anstieg. Anschließend wurde nur die Polentadiät verabreicht. Nunmehr wurde trotz erhöhter Proteinassimilation die Bilanz negativ, es kam zu mehr oder minder schweren Verdauungsstörungen u. zu Abnahme des Körpergewichtes. (Quad. Nutriz. 5. 289—310. Okt. 1938. Padua, Univ., Biol.-chem. Inst.) GEHRKE.

**S. Cerquiglini**, *Über den Aufbaunährwert von Brot, welches Weizenkeime enthält.* Ratten wurden durch mehrfachen Fasten in der Entw. gehemmt. Bei diesen Tieren wurde nach Wiederaufnahme der Fütterung die Gewichtszunahme durch Brot, welches 5% Weizenkeime enthielt, stärker gefördert als durch die gleichen Mengen von Brot ohne Weizenkeime. (Quad. Nutriz. 5. 355—64. Okt. 1938. Rom, Univ., Inst. f. biol. Chemie.) GEHRKE.



**Anneliese Panhuysen**, *Keimlingsbrot*. Bei 3 Monate dauernder Zufuhr eines Keimkraftbrottes in einer Menge von täglich 20 g bei Kindern wurde festgestellt, daß offenbar dadurch eine Steigerung der Widerstandsfähigkeit gegenüber den üblichen Infektionen herbeigeführt wurde. (Dtsch. med. Wschr. **64**. 1766—68. 2/12. 1938. Frankfurt a. M., Stadtgesundheitsamt.) SCHWAIBOLD.

**Wilhelm Heupke** und **L. Hauer**, *Die Verdaulichkeit ungekochter Stärke*. In Stoffwechselferss. wurde festgestellt, daß ungekochte Stärke aus Haferflocken, Bananen u. Weizen im Darm des Menschen so gut wie ohne Rest verdaut wird, da die Faeces nicht mehr reduzierende Substanz enthält als nach Darmprobekost; bei Kartoffelstärke ist dagegen der Red.-Wert erheblich höher. (Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankh. **1**. 89—94. 1938. Frankfurt a. M., Univ., Med. Poliklinik.) SCHWAIBOLD.

\* **H. Schroeder**, *Grundsätzliches zur Frage unseres Vitaminbedarfes*. Vf. gibt eine zusammenfassende Begründung für seine Annahme, daß der Bedarf des Menschen bei etwa 50 mg täglich liegt. (Münch. med. Wschr. **86**. 133—35. 27/1. 1939. München, Univ., I. Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

**Donald Vickery**, *Vitamine in der Kinderernährung*. Übersichtsbericht mit Angaben über die einfachsten Mittel zur sicheren Versorgung mit den wichtigsten Vitaminen. (Med. J. Austral. **25**. II. 225—28. 13/8. 1938. Sydney.) SCHWAIBOLD.

**Martin G. Vorhaus**, *Die Vitamine in Hinsicht auf Magendarmkrankheiten*. Übersichtsbericht (Kennzeichnung. Ursache u. Wirkungen der Hypovitaminosen). (Amer. J. digest. Diseases **5**. 405—08. Sept. 1938.) SCHWAIBOLD.

**Joseph Laval**, *Vitamintherapie in der ophthalmologischen Praxis*. Übersichtsbericht: Vitamine A, B, C u. D. (Amer. J. Ophthalmol. [3] **22**. 33—37. Jan. 1939.) SCHWAIBOLD.

**G. H. McIntyre**, *Nyctalopia und Email*. Vitamin A findet Eingang in die Keramik. Ein Mangel an Vitamin A macht sich durch Farben- u. Lichtblindheit sowie Ermüdung der Augen bemerkbar. Bei Arbeitern, die durch Farbvgl. die Auswahl der emaillierten Stücke, die zu einem Aggregat zusammenmontiert werden sollen, vornehmen, ist bes. auf den Geh. an Vitamin A der Nahrung zu achten. In einem Werk konnte der durchschnittliche Ausschuß von 1,7 auf 0,2% durch zweckmäßige ärztliche Überwachung der Arbeiter herabgedrückt werden. (Enamelist **16**. Nr. 3. 9. Dez. 1938. Cleveland, O., Ferro Enamel Corp.) NEELS.

**E. Schneider** und **M. Widder**, *Das Verhalten des Vitamin A- und des Carotin-spiegels im menschlichen Blutserum bei verschiedenen Hauterkrankungen*. (Vgl. C. 1937. I. 3819.) In Unterss. an 290 Hautkranken wurden Carotin- u. Vitamin-A-Werte gefunden, die im Mittel um 29 bzw. 35% niedriger waren als diejenigen von n. Personen. Bei Lupuspatienten war der A-Geh. bei n. Carotinwert abnorm niedrig (Leberschädigung?), ebenso bei Patienten mit alter Lues (infolge Leberschädigung durch Wismutzufuhr?). Alle Werte waren im allg. relativ hoch (gute Ernährung u. günstige Jahreszeit). (Arch. Dermatol. Syphilis **178**. 168—76. 20/10. 1938. Köln, Univ., Hautklinik.) SCHWAIBOLD.

**Vittorio Erspamer**, *Über die Erzeugung von Gallensteinen durch Vitamin-A-Mangel beim Meerschweinchen*. Bei den Vers.-Tieren wurden organ, Fremdkörper in den Gallenwegen gefunden, die frei von Cholesterin u. nur aus Gewebstrümmern u. dgl. zusammengesetzt waren. Der Entstehungsmechanismus dieser nur mit Vorbehalt als „Steine“ zu bezeichnenden Prodd. wurde auf Grund histolog. Unterss. aufgeklärt (degenerative Vorgänge im Bereich der Epithelien der Gallenwege usw.). Vitamin A spielt demnach auch bei der Erhaltung der anatom. Unversehrtheit der Gallenepithelien eine wichtige Rolle. (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. klin. Med. **302**. 766—83. 14/11. 1938. Pavia, Univ., Inst. f. vergleichende Anatomie.) SCHWAIBOLD.

**J. D. King**, **W. Lewinsky** und **D. Stewart**, *Degenerative Veränderungen in den Achsenzylindern der Zahnerven infolge von Vitamin-A- und Carotin-Mangelfuttergemischen*. Bei Ratten mit A-Mangelernährung wurden deutliche u. charakterist. Veränderungen dieser Nerven gefunden, die im einzelnen beschrieben worden. (J. Physiology **93**. 206—14. 1938. Sheffield, Univ., Field Laborr.) SCHWAIBOLD.

**Raoul Lecoq** und **Roger Duffau**, *Die Vorgänge bei der Muskelintoxikation im Verlauf der vollständigen B-Avitaminose und der experimentellen Mineralgleichgewichtsstörung*. (Vgl. C. 1937. I. 3012.) Bei der B-Avitaminose der Taube konnte immer eine deutliche Anreicherung der Muskeln an Milchsäure festgestellt werden, sowohl bei glucosereichen, wie bei saccharosereichen Futtergemischen; die Vermehrung der Orthophosphate u. des Gesamt-P ist noch stärker. Bei gestörtem Mineralgleichgewicht



durch Zulagen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tritt eine deutliche Vermehrung der reduzierenden Stoffe im Muskel ein, dagegen keine solche der Milchsäure u. der Phosphate. Die die Polyneuritis begleitenden Intoxikationen sind demnach sehr komplexe Vorgänge. (Bull. Sci. pharmacol. 45 (40), 493—98. Dez. 1938. Saint-Germain-en-Laye, Hösp.) SCHWAIBOLD.

**Wolf v. Drigalski**, *Zerstörung von parenteral zugeführtem Vitamin B<sub>1</sub>, zugleich ein Beitrag zur Frage einer Vitamin-B<sub>1</sub>-Belastung.* (Vgl. C. 1934. I. 1667.) Während bei erstmaliger B<sub>1</sub>-Belastung (parenteral) die Ausscheidung im Harn hauptsächlich in in der 1. u. 2. Stde. erfolgt, ist diese bei länger dauernder Belastung verzögert. Weiter wurde gefunden, daß bei mehrtägiger Belastung die Ausscheidung nie 50% der Belastungsdosis übersteigt u. mit der Dauer der Belastung geringer wird (zunehmende Zerstörung im Organismus). Die Möglichkeit einer „Belastungsmethodik“ u. die Best. des B<sub>1</sub>-Bedarfs ist demnach auf diesem Wege unmöglich. (Klin. Wschr. 18. 99—100. 21/1. 1939. Halle, Univ., Med. Poliklinik.) SCHWAIBOLD.

**K. Voit** und **R. Arnold**, *Untersuchungen über den Einfluß von B<sub>1</sub> auf die Säurewerte des Magens.* Weder bei n. noch bei kranken Personen konnte ein Einfl. des B<sub>1</sub> (7 Tage lang 5 mg B<sub>1</sub> täglich intravenös, oder intramuskulär) auf die Säuresekretion des Magens festgestellt werden. (Klin. Wschr. 18. 98—99. 21/1. 1939. Solingen, Städt. Krankenanstalten.) SCHWAIBOLD.

**Gaetano Ortoleva**, *Die Wirkung des Vitamins B<sub>1</sub> auf den Blutzuckerspiegel des Kaninchens.* Bei intramuskulären Injektionen von Vitamin B<sub>1</sub> (Benerva Roche u. Betaxin Bayer) findet Vf., daß kleine Dosen, bes. aber 0,75 mg/kg, blutzuckersenkend wirken, während Dosen von 2—5 mg/kg Hyperglykämie erzeugen. (Biochim. Terap. sperim. 25. 511—14. 30/11. 1938. Palermo, Univ., Inst. f. klin. Med.) GEHRKE.

**Cecil C. Dustin**, **Henry Weyler** und **C. P. Roberts**, *Elektrokardiographische Veränderungen bei Vitamin-B<sub>1</sub>-Mangel.* Bei 6 Fällen mit B<sub>1</sub>-Mangelsymptomen wurden neben Herzvergrößerungen auch Veränderungen des Elektrokardiogramms festgestellt, die beschrieben werden. Durch B<sub>1</sub>-Therapie konnten diese Veränderungen rasch gebessert u. in einem Teil der Fälle auch die Herzgröße verringert werden. (New England J. Med. 220. 15—21. 5/1. 1939. Providence, Rhode Island Hosp.) SCHWAIBOLD.

**Emil Abderhalden** und **Rudolf Abderhalden**, *Die Heilung der B<sub>1</sub>-Avitaminose bei der Taube durch Zufuhr der Thiazol- und Pyrimidinkomponente des Aneurins.* An B<sub>1</sub>-Avitaminose leidende Tauben werden durch gleichzeitige perorale oder parenterale Zufuhr von 4-Methyl-5-oxäthylthiazol u. 2-Methyl-4-amino-5-oxymethylpyrimidin bzw. 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidinhydrobromid vollständig geheilt. Die Minimaldosis, deren Größe von der Schwere des Krankheitsbildes abhängig ist, liegt zwischen einer Thiazol- u. Pyrimidinmenge, die bei einer 100%ig. Synth. zu Vitamin B<sub>1</sub> einer Aneurinmenge von 2—4 mg entsprechen würde. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 240. 746—52. 28/9. 1938. Halle a. S., Univ., Physiol. Inst.) ABDERH.

**H. Schroeder** und **H. Liebich**, *Experimentelle Untersuchungen über die Resorption des Vitamins B<sub>1</sub> durch den Dünn- und Dickdarm.* In Verss. an Kranken mit einem Anus praeter naturalis wurde durch Best. der Leerausscheidung u. der Ausscheidung nach Vitaminbelastung festgestellt, daß eine erhebliche B<sub>1</sub>-Resorption durch die unteren Dickdarmabschnitte nicht erfolgt, wohl aber durch den Dünndarm. Das gleiche gilt wahrscheinlich auch für Vitamin C. (Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankh. 1. 201—04. 1939. München, Univ., I. Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

**H. G. K. Westenbrink** und **J. Goudsmit**, *Untersuchungen über die Beziehung zwischen Aufnahme und Ausscheidung von Aneurin bei normalen Personen und schwangeren Frauen.* (Vgl. C. 1938. I. 640.) Mit Hilfe eines neuen Fluorometers konnte die Aneurinbest. im Harn empfindlicher u. rascher gestaltet werden; 6 ccm oder weniger genügen nun für die Bestimmung. In vergleichenden u. Belastungsverss. an einer Reihe n. männlicher u. weiblicher Personen wurde gefunden, daß bei einer Ausscheidung von 100  $\gamma$  Aneurin täglich offenbar Sättigung vorliegt. Bei intramuskulärer Zufuhr ist die Ausscheidung anfänglich etwas höher als bei Zufuhr gleicher Mengen per os. Aneurin wird im Darm kaum merklich zerstört u. ist bei solchen Verss. per os zu geben. Von Personen mit guter Ernährung wird erheblich weniger Aneurin ausgeschieden als von solchen mit geringwertiger. Schwangere Frauen schieden im Mittel erheblich weniger Aneurin aus als n. u. waren weit davon entfernt, gesätt. zu sein, bes. diejenigen mit krankhaften Erscheinungen. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 23. 79—96. 1938. Amsterdam, Univ., Labor. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

**J. A. Wiegand**, *Die Vitamin-B<sub>1</sub>- (= Aneurin-) Bestimmung mittels der Thiochrommethode.* Besprechung der alten biol. u. chem. Methoden, sowie Beschreibung der



Thiochrommeth. (Adsorption, Oxydation, Fluorometer, Messung u. Berechnung, Kontrolle der Fluorometerrohren, Spezifität der Rk.). Vf. untersuchte den Einfl. des Lichtes, des  $p_H$  auf die Adsorption von Aneurin u. der Menge Frankonit bzgl. des Ausfalles der Best., da bei Unterss. von Naturprodd. Schwierigkeiten auftraten. Die eingehenden Unterss. ergaben, daß die Menge des verwendeten Frankonits von bes. Bedeutung ist, da dieser einen Teil des Aneurins adsorbiert hält; zur Erzielung konstanter Werte wird die Verwendung von jeweils 50 mg Frankonit vorgeschlagen. Trotzdem traten bei den verschied. Naturprodd. bei Aneurinzusätzen für jedes Prod. konstant verschied. hohe Werte auf, deren Ursache nicht festgestellt werden konnte. Es erscheint daher erforderlich, für jedes Prod. (Mehl, Milch usw.) zu bestimmen, wie groß der Fluorometerausschlag je  $\gamma$  Aneurin ist. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 23. 281—311. 1938. Amsterdam, Univ., Labor. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

**J. A. Wiegand**, *Aneurinbestimmungen in Milch und Milchpulvern*. Auf Grund der in der vorst. referierten Arbeit erhaltenen Ergebnisse wurde eine Best.-Meth. für Milch ausgearbeitet, wobei bes. die Menge des Blutlaugensalzes u. die Art der Entfernung des Frankonits aus der Fl. festgelegt wurde. Nach dieser Meth. liegt der Aneurin Geh. der Marktmilch im wesentlichen zwischen 160 u. 250  $\gamma$  je Liter; er wird durch Kochen oder Pasteurisieren wenig vermindert u. zeigt im Laufe des Jahres offenbar keine allzu großen Schwankungen. Auch für Milchpulver wird eine Bearbeitungsmeth. angegeben; der Geh. eines Magermilchpulvers war etwa 200  $\gamma$ , berechnet auf den Liter Frischmilch. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 23. 312—30. 1938.) SCHWAIBOLD.

**J. A. Wiegand**, *Aneurinbestimmung in Getreidearten und Kartoffeln*. (Vgl. vorst. Reff.) Auf Grund der in den vorhergehenden Arbeiten gemachten Feststellungen wurde eine Best.-Meth. für Getreide u. Kartoffeln ausgearbeitet, wobei die Isolierung durch mehrmalige Extraktion mit W. bei  $p_H = 3$  durchgeführt u. die Best. nach Adsorption an Frankonit vorgenommen wird. Es zeigte sich, daß bei verschied. Prodd. jeweils ein anderer Ausschlag je  $\gamma$  Aneurin erhalten wird (Verss. mit Aneurinzusätzen), so daß man den Ausschlag je  $\gamma$  Aneurin in jedem Prod. u. sogar z. B. in jedem bestimmten Muster eines Prod. gesondert bestimmen muß. Nach diesem Verf. werden in verschied. Weizensorten 3,2—5,5  $\gamma$  Aneurin je g gefunden, in stark mit Teilen aus der Aleuronschicht vermischem Mehl 46  $\gamma$  je g, in grobem Gries 14  $\gamma$ , in feinstem Mehl noch 1,7  $\gamma$  usw.; in Brot fand Vf. 1,4—2,3  $\gamma$  je g, in Roggen etwa 3  $\gamma$ , in Gerste etwa 4,5  $\gamma$ , in Mais etwa 4  $\gamma$  je g u. in Kartoffeln 50—100  $\gamma$  je 100 g. In diesen Prodd. war offenbar kein Aneurinphosphat enthalten; ob Carboxylase enthalten ist, wurde nicht untersucht. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 23. 331—58. 1938.) SCHWAIBOLD.

**E. Adler und H. von Euler**, *Lactoflavin in Fischeugen*. (Vgl. C. 1935. II. 2835.) Es war zu entscheiden, ob das Lactoflavin (I) in den Fischeugen als solches oder mit Phosphorsäure verestert vorkommt. Dazu wurde das Auge eines Dorsches sofort nach dem Töten des Tieres in fester  $CO_2$  gefroren, die abgetrennte Netzhaut u. das Pigmentepithel mit Eiswasser extrahiert u. aus dem Extrakt I mit Benzylalkohol ausgeschüttelt (vgl. EMMERIE, C. 1938. II. 2957.) Vff. nehmen danach an, daß das mit der Nahrung aufgenommene Flavinphosphat zur Ablage im Auge desphosphoryliert wird. Das Vork. des freien Flavins im Auge deutet darauf hin, daß es hier nicht als Redoxkatalysator wirkt, sondern an den Sehprozessen teilnimmt, wozu es durch seine photochem. Eig. befähigt erscheint. (Nature [London] 141. 790—91. 30/4. 1938.) ALBERS.

**W. H. Sebrell und R. E. Butler**, *Riboflavinmangel beim Menschen*. (Vorl. Mitt.) In Verss. an 18 weiblichen Personen traten bei bestimmter Ernährung, die angegeben wird, bei 10 nach 94—130 Tagen patholog. Erscheinungen an den Lippen (Cheilosis) auf, die gekennzeichnet werden; da diese durch Zulagen von kryst. Riboflavin geheilt werden konnten (nicht jedoch durch Nicotinsäure), werden sie als Riboflavinmangelerscheinungen angesehen. (Publ. Health Rep. 53. 2282—84. 30/12. 1938. Washington, Nation. Inst. Health.) SCHWAIBOLD.

**L. Randoim, Giroud und Ratsimamanga**, *Der Reichtum der chlorophyllhaltigen Gewebe an Ascorbinsäure*. (Vgl. C. 1938. II. 2611; vgl. auch C. 1935. I. 3687.) Die Feststellung bei Löwenzahn, daß die chlorophyllfreien Teile der Pflanze wesentlich weniger C als die chlorophyllhaltigen enthalten oder frei davon sind, wurde in Verss. an Meerschweinchen auch bei einer Reihe anderer Pflanzen gemacht. Eine Ausnahme bildet der Salat, bei dem alle Blätter fast gleichviel C enthalten. Die Befunde bei den Tieren werden ausführlich beschrieben. (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. Aliment. ration. Homme 26. 309—27. 1938.) SCHWAIBOLD.



**J. P. Spruyt**, *Der Vitamin-C-Gehalt indischer Früchte. III. Bestimmt nach der Fermentmethode.* (II. vgl. C. 1938. I. 3793.) Weitere 40 ind. Früchte wurden untersucht; von diesen wiesen ind. Stachelbeeren mit etwa 5 mg/g den höchsten Ascorbinsäuregeh. auf. Der Kélorextrakt (*Moringa oleifera*, Lam), von dem 0,5 ccm mindestens 2 mg Ascorbinsäure zu oxydieren vermag, erwies sich beim Aufbewahren unter Toluol in der Kälte 12 Monate haltbar. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 23. 433—39. 1938. Batavia, School Med., Dep. Chem.) SCHWAIBOLD.

**A. Cimmino**, *Das Vitamin C in der Milch von Frauen, Kühen und anderen Säugtieren.* Der Geh. an Ascorbinsäure, bestimmt nach TILLMANS, beträgt in frischgemolkener Milch bei Frauen 27 mg, bei Kühen 20, bei Ziegen 45, bei der Eselin 72 bei der Stute 95 mg je Liter. Dehydroascorbinsäure ist in frischgemolkener Milch prakt. nicht vorhanden. Pasteurisierung von 30 Min. bei 63° bewirkt im Meiereibetrieb eine Abnahme des Ascorbinsäuregeh. um 35%, im Labor. um 17%, Behandlung im siedenden W.-Bad von 10 Min. Dauer eine Verminderung um 30%, Erwärmung bis zum Sieden um 3—4%. Jede dieser Behandlungen verursacht eine leichte Zunahme des Geh. an Dehydroascorbinsäure, deren Konz. aber immer sehr gering bleibt. Bei Temp. von 5° oder bei Raumtemp. von bis zu 25° hält sich die Ascorbinsäure in gekochter Milch besser als in roher, in dieser besser als in pasteurisierter. Der Geh. an Dehydroascorbinsäure bleibt dabei prakt. unverändert. Pasteurisierte Milch enthält bei Abgabe an den Verbraucher im Mittel 5—6 mg Ascorbinsäure je Liter. (Quad. Nutriz. 5. 239 bis 288. Okt. 1938. Neapel, Univ., Labor. f. biol. Chemie.) GEHRKE.

**Giuseppe Stella**, *Der Gehalt der pasteurisierten Milch an Ascorbinsäure im Augenblick des Verbrauchs.* Der Geh. der in den Läden Mailands verkauften pasteurisierten Milch beträgt im Mittel 5,65 mg je Liter. Erhitzt man diese 2 Min. auf 40, 60 u. 100°, so sinkt der Geh. auf 4,02, 3,70, 2,89 mg je Liter. Wird die Milch 16 Stdn. bei 4° aufbewahrt, so ist ihr Geh. im Mittel 4,89 mg je Liter. Bei dieser Milch sinkt der Geh. bei gleichem Erwärmen wie zuvor auf 3,51, 3,23, 2,55 mg je Liter. — Vf. regt auf Grund dieser Befunde eine bessere Organisation der Milchversorgung u. eine Belehrung des Publikums an. (Quad. Nutriz. 5. 311—20. 1938. Mailand, Univ., Hygien. Inst.) GEHRKE.

**Evžen Nešpor**, *Vitamin C im menschlichen Ejaculat.* (Vgl. C. 1937. II. 3622.) Im Mittel wurden 0,03 mg je g gefunden (Methylenblauemeth.), die in red. Form vorlagen; mit der Indophenolmeth. wurden höhere Werte erhalten. (Klin. Wschr. 18. 135. 28/1. 1939. Prag, Karls-Univ., Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

**H. Winkelmann**, *Zur Vitamin-C-Versorgung des menschlichen Organismus.* Übersichtsbericht mit zusammenfassenden Angaben der Ergebnisse eigener Unters. über den Grad des Sättigungsdefizits bei verschied. Krankheiten u. von Unters. über den C-Geh. von Hagebutten u. daraus hergestellten Prodd., bes. Tee. (Hippokrates 10. 73—78. 26/1. 1939. Nürnberg, Städt. Krankenhaus.) SCHWAIBOLD.

**Rietschel**, *C-Vitaminbedarf und C-Hypovitaminose.* (Vgl. C. 1939. I. 169.) Vf. begründet eingehend seine Annahme, daß der C-Bedarf des Menschen bei 10—20 mg täglich liegt u. nicht bei 50 mg oder mehr. Ferner wird die Frage der C-Hypovitaminose krit. besprochen, deren Häufigkeit Vf. als viel geringer ansieht, als allg. angenommen wird. (Klin. Wschr. 17. 1787—92. 17/12. 1938. Würzburg, Univ.-Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

**Gerhard Lemmel**, *Sättigungsbild und Sättigungsintensität bei vitamin-C-reicher Ernährung.* (Vgl. C. 1938. II. 4270.) Unters. an 110 Kindern eines Internats, die zur Hälfte 1/2 Jahr lang zu einer C-armen Kost täglich 100 mg Ascorbinsäure erhielten. Die C-Menge, die nach einmaliger Belastung mit 200 mg Ascorbinsäure im Harn erschien, war nach 1/4-jähriger C-reicher Nahrung nicht geringer als nach weiteren 6 Wochen mit dieser Nahrung (Eintritt eines bestimmten Sättigungszustandes). Die Dauer dieses Sättigungszustandes hatte keinen Einfl. auf die Größe des bei nachfolgender C-ärmer Ernährung auftretenden Defizits (keine C-Speicherung) des Sättigungsgrade u. der Moment der beginnenden Sättigung worden gekennzeichnet. Zur Veranschaulichung des Sättigungszustandes einer größeren Personengruppe werden Sättigungsbilder beschrieben. (Dtsch. Arch. klin. Med. 183. 277—88. 21/12. 1938. Königsberg, Univ., Medizin. Poliklinik.) SCHWAIBOLD.

**Karl Guggenheim**, *Untersuchung der jahreszeitlichen Schwankung der Vitamin-C-Ausscheidung in Palästina.* In der Zeit von Nov. bis Mai lagen nur 4% der Werte unter 15 mg je Liter Harn, zwischen Juni u. Okt. dagegen 15%; in diesen Zeiträumen lagen 53 bzw. 17% über 34 mg je Liter; dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß in diesem Lande die Gemüseversorgung im Sommer mangelhaft ist. Bei Personen in einer Gegend



mit Citronenanbau waren die Werte zur Zeit der Ernte (Winter u. Frühjahr) verhältnismäßig hoch. (J. of Hyg. 39. 35—44. Jan. 1939. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. Hyg.)

**Erika Mager**, *Zum Vitamin-C-Verbrauch im Säuglings- und Kleinkindesalter (D. 30)*. In Belastungsverss. wurde in allen Fällen ein mehr oder weniger hohes Sättigungsdefizit gefunden; der C-Verbrauch erscheint beim Säugling relativ größer als bei Kleinkindern u. Erwachsenen, am größten bei künstlich ernährten Säuglingen. Eine Speicherung konnte beim Säugling nicht beobachtet werden, eine solche von geringem Ausmaß bei Kleinkindern. Bei allen Kindern lagen C-Mangelzustände vor, als deren Ursache künstliche Ernährung, C-arme Nahrung u. Infekte anzusehen sind. (Arch. Kinderheilkunde 116. 12—27. 1939. Frankfurt a. M., Städt. Kinderkrankenhaus.)

**G. W. Herlitz**, *Untersuchung des Vitamin-C-Standards bei gesunden Kindern und bei an Gingivitis leidenden Kindern*. Für die vorliegenden Unterss. konnte die Meth. von LUND u. LIECK nach einer entsprechenden Modifikation verwendet werden. Der Serum-C-Wert (nüchtern) erwies sich nicht als zuverlässiges Kennzeichen für den individuellen C-Standard. Unterss. an 44 gesunden Kindern u. 57 mit schwerer Gingivitis ergaben, daß der C-Spiegel nach Maßgabe der Zulage von rohen Früchten steigt; bei einer mäßigen Zulage von solchen zu n. Nahrung war der Nüchternwert etwa 0,7 mg-%, u. 2 Stdn. nach Belastung mit 10 mg Ascorbinsäure je kg Körpergewicht etwa 1,87 mg-%, bei nahezu fehlender Zulage dagegen 0,24 bzw. 0,69 mg-%. Liegt der Nüchternwert unter 0,4 mg-% u. nach Belastung unter 1 mg-%, so ist auf mangelhafte C-Versorgung zu schließen (für sich allein jedoch nicht ausreichend für eine Skorbutdiagnose). Aus den Unterss. geht weiter hervor, daß die bestehende Gingivitis offenbar nicht mit mangelhafter C-Versorgung in Beziehung stand, sondern auf andere ätiolog. Faktoren zurückzuführen ist. (Acta Paediatrica 23. 43—77. 15/10. 1938. Stockholm, EASTMAN Inst.)

**F. Geriola**, *Das Verhalten der Ascorbinsäure bei Addisonscher Krankheit*. Bei drei Fällen wurde durch Unters. der Ausscheidung im Harn das Bestehen eines C-Mangelzustandes festgestellt (auch Durchführung von Belastungsverss.). Das Verhältnis von Dehydroascorbinsäure zu Ascorbinsäure war erhöht; dieser Befund wird mit tiefgehenden Veränderungen der inneren Atmungsvorgänge der Gewebe in Beziehung gebracht. (Minerva med. 28. II. 642—45. 16/12. 1937. Genua, Univ., Istit. Clin. Med. Gener.)

**Nino Borsetti**, *Schutzwirkung des Vitamins C gegen Vergiftung mit Phenylchinolincarbonsäure*. Injektion von Vitamin C verhindert den Tod von mit letalen Dosen (80 g/kg) von Phenylchinolincarbonsäure vergifteten Meerschweinchen. Die Schutzwirkg. wurde zuerst durch Anwendung hoher Dosen — 100—50 mg täglich — erzielt, ließ sich aber auch durch 1 mg täglich, beginnend 3 Tage vor der Vergiftung, bis zum 8. Tage nach der Vergiftung, erreichen. Wenn diese kleinen Dosen auch den Tod des Tieres verhindern, so können sie doch die Leberschädigungen nicht aufhalten. Dazu sind nur hohe Vitamindosen befähigt. — Die Unters. der gestorbenen Tiere zeigte, daß durch die Vergiftung ein starker Sturz des Vitamin-C-Geh. in den Organen stattfindet. So sinkt der Geh. der Nebennieren von 3 mg/g auf 0,55 mg/g ab. Bei den durch Vitamin-C-Zufuhr geretteten Tieren ist der Geh. der Organe normal. Vf. empfiehlt bei der klin. Anwendung von Chinolinderivv. stets Vitamin C zur Toleranzsteigerung mit zu verabreichen. (Arch. Ist. biochim. ital. 10. 3—36. 1938. Italien. Biochem. Inst.)

**G. D. W. Cameron**, *Das Antitoxinbildungsvermögen bei Meerschweinchen mit Vitamin-C-Mangel*. Bei Tieren mit einer zur Lebenserhaltung gerade ausreichenden C-Zufuhr (subcutan) war die durch Diphtherietoxoid verursachte Antitoxinrent. geringer als bei Tieren gleicher Art mit solcher C-Zufuhr, daß gutes Wachstum u. n. Zustand vorhanden war. (Canad. publ. Health J. 29. 404—06. Aug. 1938. Toronto, Univ., Connaught Labor.)

**Giuseppe Castrovilli**, *Hämoglobinurie bei Malariafieber. (Ihre Behandlung mit Vitamin C.)* Die bei einem Fall von Malariafieber bestehende Hämoglobinurie konnte durch Behandlung mit Vitamin C rasch u. dauernd geheilt werden (0,1 g Ascorbinsäure täglich hypodermal u. Citronensaft). (Minerva med. 28. I. 279—81. 18/3. 1937. Mailand Istit. Medico-Chirurgico.)

**Wilhelm S. Anderson**, *Cevitaminsäure bei der Behandlung von Duodenal- und Magenblutung*. Die C-Ausscheidung war bei fast allen derartigen Kranken erheblich geringer als n.; dieser C-Mangel scheint demnach Ursache oder Folge des genannten



Krankheitszustandes zu sein. Bei Behandlung mit Ascorbinsäure per os konnten keine bes. Heilwirkungen beobachtet werden. Es werden daher Verss. mit intravenöser Behandlung durchgeführt. (Med. Bull. Veterans' Administrat. 15. 261—63. Jan. 1939. Minncapolis, Veterans' Administrat.)

SCHWAIBOLD.

**Simon L. Ruskin**, *Untersuchungen über die gleichgerichtete Wirkung von Vitamin C und Calcium*. (Vgl. C. 1938. II. 3423.) (Amer. J. digest. Diseases 5. 408—11. Sept. 1938.)

SCHWAIBOLD.

**Hans Burmeister und Kurt Wachholder**, *Über die Brauchbarkeit des Schnellverfahrens von Gander und Niederberger zur Bestimmung des Sättigungsdefizits an Vitamin C*. (Vgl. C. 1938. I. 2008. 2009 u. früher.) Diese Meth. ergab Werte, die mit denjenigen der genauen Meth. von WACHHOLDER übereinstimmten, wenn bei den Vers.-Personen Sättigung oder kein allzu großes Defizit (300—1200 mg) vorlag. Bei größerem Defizit werden annehmbare Werte nur erhalten nach einer Korrektur, die darin besteht, daß von der gefundenen Fehlmenge 300 mg abgezogen werden, wenn die Vers.-Person am Tage nach erstmaliger Erreichung der 5-mg-%-Grenze wieder weniger ausscheidet, u. wenn ein nahe bei 5 mg-% liegender Wert als Erreichung der Sättigung angesehen wird, falls am folgenden Tag die Ausscheidung sehr hoch ist (> 20 mg-%). (Klin. Wschr. 18. 85—87. 21/1. 1939. Rostock, Univ., Physiol. Inst.)

SCHWAIBOLD.

**Helge Lund, Erik Trier, Marcus Ottens und Alf Elmby**, *Ascorbinsäure, ein Vorstadium des C-Vitamins*. I. (Vgl. C. 1937. I. 4528.) Bei Anwendung der Methylenblaumeth. des Vf. ist der Titer bedeutend niedriger, wenn eine bestimmte Menge Ascorbinsäure nach der Enteiweißung zugesetzt wird, als wenn dies vor derselben geschieht. Vff. schreiben dem genuinen Serum eine Funktion zu, durch die die Ascorbinsäure so beinflußt wird, daß sie mit der genannten Meth. besser titrierbar wird; sie nehmen weiter an, daß die synthet. Ascorbinsäure eine Vorstufe des Vitamins C darstellt. (Klin. Wschr. 18. 79—80. 21/1. 1939. Kopenhagen, Univ., Hygien. Inst.)

SCHWAIB.

**Helge Lund und Erik Trier**, *Ascorbinsäure, ein Vorstadium des C-Vitamins*. II. *Eine neue Mikromethylenblaumethode zur quantitativen Bestimmung der Ascorbinsäure im Blutserum*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben eine Mikrometh. des Methylenblauverf. ausgearbeitet, bei dem u. a. die Best. in 0,1 ccm Serum vorgenommen u. die Fällung mit Pb-Acetat durchgeführt wird. Mit dieser Meth. wird zu genuinem Serum zugesetzte Ascorbinsäure quantitativ wiedergefunden. Bei Personen mit niedrigem Spontan-titer wurde nach C-Belastung nur ein geringer Anstieg des Serumtiters gefunden; Vff. nehmen an, daß in diesen Fällen ein Fehlen der Fähigkeit des Organismus vorliegt, synthet. Ascorbinsäure in natürliches Vitamin C überzuführen. (Klin. Wschr. 18. 80—82. 21/1. 1939.)

SCHWAIBOLD.

**Eugene Földes**, *Ist Rachitis einfach auf einen Vitaminmangel zurückzuführen?* Hinweise auf Befunde einer Reihe von Autoren, nach denen die Entw. von Rachitis auf eine verwickelte Störung des Zusammenspieles von Faktoren zurückzuführen ist, die mit endokrinen Vorgängen, allg. Ernährungsbedingungen u. Vitaminen zusammenhängen. (Acta Paediatrica 23. 178—82. 1938.)

SCHWAIBOLD.

**R. Schirmer**, *Ergebnisse der Nachuntersuchungen von 45 mit konzentriertem Vitamin D<sub>2</sub> (Vitaminstoß) behandelten Rachitikern*. Nachunterss. an 60 Kindern, die ein Jahr zuvor wegen florider Rachitis mit einem D<sub>2</sub>-Vitaminstoß behandelt worden waren, ergaben, daß diese Art der Therapie ebensowenig wie die bisher gebräuchlichen Behandlungsarten das Auftreten von Rezidiven zu verhüten vermag. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer laufenden Kontrolle gefährdeter Kinder während den ersten Lebensjahren. (Arch. Kinderheilkunde 116. 1—11. 1939. Berlin, Kaiser-Friedrich-Kinderkrankenhaus.)

SCHWAIBOLD.

**H. Bischoff und H. Brieger**, *Zur Frage der Wirkung von Vitamin D<sub>2</sub> und D<sub>3</sub> auf Rachitis und Spasmophilie*. (Vgl. C. 1938. I. 109.) Bei der Heilungsbehandlung dieser Krankheit bei 50 Fällen mit der üblichen Tropfenmenge oder der Stoßtherapie konnte kein Unterschied in der Heilwrkg. von D<sub>2</sub> u. D<sub>3</sub> festgestellt werden; auch leisteten 10 mg in allen Fällen dasselbe wie 15 mg. Die Ausheilung der Ca- u. P-Stoffwechsellstörung verläuft entsprechend dem klin. u. röntgenol. feststellbaren Heilungsverlauf (charakterist., von der Phase, in der die D-Wrkg. einsetzt, abhängige Kurven). (Klin. Wschr. 17. 1795—98. 17/12. 1938. Greifswald, Univ.-Kinderklinik.)

SCHWAIBOLD.

**Arno Viehoever und Isadore Cohen**, *Das Verhalten von Daphnia magna gegenüber Vitamin E*. (Vgl. C. 1938. II. 3112.) Das Verh. von Daphnia wurde durch die Ggw. oder das Fehlen von E beinflußt, indem bei E-Mangel das Wachstum u. die Fortpflanzungstätigkeit, die wegen der Durchsichtigkeit dieser Tierart leicht kontrolliert



werden kann, gehemmt waren; durch E-Zusätze wurden diese Vorgänge deutlich gefördert. Die Vers.-Bedingungen werden beschrieben. Bei Unters. einer E-Mangelnahrung wurden keine eindeutigen Ergebnisse erhalten. (Amer. J. Pharmac. 110. 297—315. Juli 1938. Philadelphia Coll. Pharmacy.) SCHWAIBOLD.

**L. C. Norris**, *Ist zusätzliches Vitamin E bei Hühnerfutter notwendig?* Besprechung der einschlägigen Arbeiten, aus der sich ergibt, daß E-Zulagen bei guten Futtergemischen sich erübrigen. (Amer. Miller 66. 56—64. Dez. 1938. Cornell Univ., Dep. Poultry Husbandry.) SCHWAIBOLD.

**I. Jundell, Robert Hanson und T. Sandberg**, *Stoffwechsel im Zahnschmelz und Prophylaxe gegen Zahnaries.* Bei 118 Kindern, die während 5½ Monaten bei guter Nahrung mit Lebertran oder UV-Bestrahlung behandelt worden waren, zeigten keinen günstigeren Zahnbefund als 44 Kinder unter gleichen Bedingungen ohne Sonderbehandlung. (Acta Paediatrica 23. 141—44. 1938.) SCHWAIBOLD.

**Itiro Imai**, *Über den Einfluß der Gallenbestandteile der winterschlafenden Kröten auf die Gallen- und Gallensäureausscheidung des Hundes.* Der aus der Krötengalle in der Leichtzeit bereitete A.-Extrakt steigert, subcutan injiziert, beim Gallenstielhund Gallen- wie Gallensäureausscheidung. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 591—99. 1938. Okayama, Biochem. Inst. [Orig.: dtseh.]) MAHN.

**Itiro Imai**, *Über den Einfluß der Gallenbestandteile von Kröten im Winterschlaf auf den Gehalt an Kalk und Phosphorsäure im Blut und Harn.* Subcutane Injektion des alkohol- sowie des ätherlösl. Anteils aus Gallenextrakt von Kröten im Winterschlaf erhöht den Ca- u. Phosphorsäurespiegel im Blut (Kaninchen). Ebenso steigert subcutane Injektion des ätherunlösl. Anteils den Ca- u. Phosphorsäuregeh. des Blutes etwas. Die gleiche Wrkg. auf Ca- u. Phosphorsäuregeh. des Blutes zeigen Cholsäure u. Ergosterin. Mit der Steigerung des Ca- u. Phosphorsäurespiegels im Blute geht eine verstärkte Ausscheidung von Ca- u. Phosphorsäure im Urin parallel. Der Wrkg.-Grad der Substanz nimmt in folgender Reihenfolge ab: äther-, alkohollösl. Fraktion, Ergosterin, Cholsäuren, ätherunlösl. Fraktion. Injektion von Bilirubin ist ohne Einfluß. Experimenteller Stauungsikterus führt zunächst zur Steigerung des Phosphorsäuregeh. im Blute, danach findet allmählicher Abfall unter den n. Spiegel statt. Werden die Tiere der Sonnenbestrahlung ausgesetzt, so findet Erhöhung des Phosphorsäuregeh. im Blute statt, die gleiche Erscheinung ist zu beobachten, wenn die Tiere nach Bilirubinzufuhr dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, danach wirkt Bilirubin als Photosensibilisator. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 555—90. 1938. Okayama, Biochem. Inst. [Orig.: dtseh.]) MAHN.

**Tai Sihk Sihn**, *Umwandlung der 3-Keto-7,12-dioxycholansäure in Cholsäure im Krötenorganismus.* 3-Keto-7,12-dioxycholansäure, nach WIELAND u. KAPITEL (vgl. C. 1933. I. 618) aus Triacetylcholsäuremethylester hergestellt, wurde dem Krötenorganismus einverleibt. Aus dem Harn konnte ungepaarte Cholsäure in geringer Ausbeute herausgeholt werden. Da in der Krötengalle bzw. im Harn gewöhnlich gar keine Cholsäure (oder nur in ganz minimaler Menge) auftritt, schließt Vf., daß die erhaltene ungepaarte Cholsäure von der verabreichten 3-Keto-7,12-dioxycholansäure her stammt. (J. Biochemistry 27. 425—31. 1938. Okayama, Physiol.-Chem. Inst. [Orig.: dtseh.]) HELLMANN.

**Ruth Okey, Lois Stewart Godfrey und Frances Gillum**, *Der Einfluß von Schwangerschaft und Lactation auf den Gehalt der Gewebe an Cholesterin und Fettsäuren bei der Ratte.* Ratten werden mit einer Diät gefüttert, die n. Trächtigkeit u. Lactation ermöglicht. Bei einem Teil der Tiere (Gruppe 2) wird der Nahrung überdies 1% Cholesterin (I) beigemischt. Die Lebern dieser Tiere enthalten rund 20-mal mehr I als die mit der n. Diät gefütterten. Trächtigkeit führt zu einem schwachen Ansteigen des Fl.-Geh. der Leber, bei der Gruppe 2 sinkt gleichzeitig der I-Geh. der Leber etwas ab. Der I-Geh. der Placenta ist in Gruppe 2 gegenüber Gruppe 1 nur wenig, der I-Geh. der Feten kaum erhöht. Es scheint also, daß die Placenta die Feten vor zu starker I-Infiltration schützen kann. Dagegen ist der I-Geh. der Milch der Tiere von Gruppe 2 deutlich erhöht, wie aus der Unters. des Mageninhaltes u. der Lebern der gesäugten Jungen hervorgeht. (J. biol. Chemistry 124. 489—99. 1938. Berkeley, Univ. of California, Labor. of Household Science.) BOHLE.

**S. N. Kaganowskaja und J. L. Kahn**, *Altersveränderungen im Gasstoffwechsel der peripheren Nerven von Ratten.* (Vgl. C. 1937. II. 3623.) Die Intensität des Gasstoffwechsels des N. ischiadicus von Ratten beginnt vom dritten Tage nach der Geburt an langsam abzufallen u. erreicht nach 45 Tagen den konstanten Wert (die O<sub>2</sub>-Absorption



fällt von 350  $\mu$ L. auf 170). In den ersten beiden Tagen nach der Geburt steigt dagegen die Atmung der Nerven um etwa 20%. Der Respirationsquotient beträgt für den 1. Monat 0,75 u. 0,8 für den 2. Monat. (Biochim. [russ.: Biochimija] 2. 494—98. 1937. Moskau, Univ., Labor. für Tierphysiologie.)

KLEVER.

**Erling Asmussen** und **Emanuel Hansen**, *Über den Einfluß statischer Muskelarbeit auf Atmung und Kreislauf.* (Skand. Arch. Physiol. 78. 283—303. 1938. Kopenhagen, Univ., Turntheoret. Labor.)

PFLÜCKE.

**Frank W. Maurer**, *Die Absorption saurer Indikatorfarbstoffe durch lebenden Froschmuskul.* Bromkresolgrün, Bromkresolpurpur u. Chlorphenolrot sind giftig; sie töten die Zellen unter starker Anfärbung. Phenolrot ist ungiftig; in 30 Min. wird es maximal adsorbiert, doch kann es lebende Zellen nicht durchdringen. (J. cellul. comparat. Physiol. 12. 379—89. 20/12. 1928. Univ. of Rochester, School of Med. a. Dent.)

E. BECK.

**Erik Jacobsen**, *Vitaminer og Hormoner.* To Foredrag. Kopenhagen: Nyt nordisk Forlag. (62 S.) 1.75.

**R. D. Lawrence**, *The diabetic life; its control by diet and insulin: a concise practical manual for practitioners and patients.* 11th ed. London: Churchill. 1939. (246 S.) 8 s. 6 d.

**Paul Niehans jr.**, *Die endokrinen Drüsen des Gehirns: Epiphyse und Hypophyse.* Ein Blick in ein interessantes Gebiet. Bern: H. Huber. 1938. (280 S.) fr. 10.50.

**Wilhelm Otte**, *Hormone, Parasiten und aetiologisch ungeklärte Tierkrankheiten.* Riga: Bruhns. 1938. (109 S.) 8<sup>o</sup>. M. 3.25.

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

**Luigi Liaci**, *Pharmakodynamische und therapeutische Experimentaluntersuchung mit radioaktivem Wasser.* Kaninchen erhielten an 15 aufeinanderfolgenden Tagen intraperitoneal je 5 ccm eines W. mit 300 MACHIE-Einheiten je Liter Emanationsgeh., die reaktionslos vertragen wurden. Danach beobachtete Vf. Verminderung der Oberflächenspannung u. Erhöhung der Viscosität des Blutes; Erhöhung des Geh. an red. Glutathion in Blut, Leber u. Lunge; Erhöhung des Aminosäuregeh. des Blutes bei Aufrechterhaltung der Menge des Gesamtnichtprotein-N; Erhöhung des Proteinanteils des Blutplasmas, bes. des Fibrinogens u. des Globulins; Störung des koll. Zustandes des Blutes, gek. durch erhöhte Senkungsgeschwindigkeit; Steigerung der antianaphylakt. Kraft des Blutes, gek. durch Desensibilisierung sensibilisierter Tiere u. durch prophylakt. Wirkung. (Biochim. Terap. sperim. 25. 213—26. 1938. Bari, Univ., Pharmakol. Inst.)

GEHRKE.

**Joseph G. Hamilton**, *Die Größen der Absorption von radioaktiven Isotopen von Natrium, Kalium, Chlorid, Bromid und Jodid bei normalen Menschen.* (Amer. J. Physiol. 124. 667—78. Dez. 1938. San Francisco, Univ of California.)

KANITZ.

**W. M. Schpak**, *Die Anwendung von Magnesiumsulfat in der psychiatrischen Klinik.* Es wird die Behandlung von Schizophrenie durch Injektion von hypertont. MgSO<sub>4</sub>-Lsgg. (je 5 g der 20%/ig. Lsg.) bes. in Verb. mit Scopolamin empfohlen. (Sowjetruss. ärztl. Z. [russ.: Ssowetski wratschebny Shurnal] 41. 360—65. 1937. Odessa.)

KLEV.

**W. Slawin**, *Die Bedeutung verschiedener Silberverbindungen (speziell des Ammoniaksilbers) in der inneren Medizin.* Die Unters. an verschied. Silberlsgg. zeigten, daß den Schwermetallen selbst keinerlei Fernwrkg. zukommt, sondern daß sie auf das Substrat unmittelbar chem. einwirken. Der wirksame Teil dabei ist das freie Ion des betreffenden Metallsalzes. Die Behandlung mit Metallsalzen ist demnach einer Reiztherapie gleichzusetzen. Das Ammoniak Silber, d. h. der Ammoniak Silbercomplex, ist nach Ansicht des Vf. ein mehr organotropes, als ein baktericides Mittel, u. zeigt nur eine geringe Wirkung. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 15. 555—62. 1937. Moskau, Zentralinst. f. städt. Sanitätswesen u. Hygiene.)

KLEVER.

**P. Ssidorow**, *Die Bedeutung der Ammoniakverbindungen des Silbers in der Therapie.* Krit. Stellungnahme zu der Arbeit von SLAWIN (vgl. vorst. Ref.) Vf. ist der Ansicht, daß das Silberpräp. *Ammargen* in Verdünnungen von 1:100 000 nicht organotrop, sondern baktericid wirkt, bes. durch Blasenspülungen bei Cystiten usw. Gleichfalls gute Ergebnisse ergaben sich bei Pyelitis, bei verschied. eitrigen Wunden u. entzündlichen Prozessen der Scheide. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 15. 1165—70. 1937. Iwanowo, Medizin. Inst.)

KLEVER.

**A. Ssadowitschi**, *Behandlung von Ulcuserkrankungen durch intravenöse Injektionen von Antichlor.* Bericht über die erfolgreiche Behandlung von Magen- u. Zwölffingerdarmgeschwüren durch intravenöse Injektion von Natriumhyposulfit (Na-Hypo-



sulfurosum). (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 15. 568—74. 1937. Tambow.)

KLEVER.

L. Daprà und A. G. Silvani, *Die Behandlung gastro-duodener Ulcera durch intravenöse Injektion von Bromnatrium und Atropinsulfat*. Nach täglichen intravenösen Injektionen von 1 g Na.Br in 10 ccm dest. W. u. gleichzeitig 1 mg Atropinsulfat verschwand bei 9 klin. Fällen gastro-duodener Ulcera das Sodbrennen u. meistens auch die Schmerzen. Durch die Wrkg. des Atropins wird die HCl-Sekretion des Magens vermindert, während aus dem zugeführten Bromid die fehlende HCl-Menge durch HBr ersetzt wird. Durch beide Mittel wird die Störung des neuro-vegetativen Syst., die bei der Pathogenese der Ulcera von großer Bedeutung ist, günstig beinflusst. Dadurch wird wieder eine bessere Ernährung der Patienten gewährleistet, die zu Körpergewichtssteigerung führt. (Minerva med. 29. II. 41—46. 1938. Turin, Hospital S. Giovanni Batt, Klinik f. Berufskrankheiten.)

GEHRKE.

Saburo Koizumi, *Pharmakologische Studien über die Hauttemperaturen*. Verschied. Antipyretica (Antipyrin, Chinin, Na-Salicylat, Neopyrin), vegetative Nervengifte (Adrenalin, Atropin, Pilocarpin, Acetylcholin) u. Krampfgifte (Pikrotoxin, Strychnin) wurden auf ihre Beeinflussung der Hauttemp. untersucht. Die Hauttemp. wurde am Wurzelteil der Ohrklappen (Kaninchen) gemessen. Antipyrin, Chinin u. Na-Salicylat steigern in vielen Fällen die Hauttemp., ebenso in gewissem Umfange Pilocarpin u. Acetylcholin, Adrenalin erniedrigt sie. Atropin u. Neopirin sind ohne Einfluß. Pikrotoxin löst nur im Pikrotoxinkrampf vorübergehende Temp.-Steigerung aus. Während Strychninkrampf ebenfalls die Temp. steigert, erniedrigt Strychnin im Nichtkrampf stadium die Temperatur. Diese Wirkungen hängen zum Teil von der Vermehrung bzw. der Verminderung der in den Hautgefäßen strömenden Blutmenge ab. (Okayama Igakkai-Zasshi [Mitt. med. Ges. Okayama] 50. 1998—99. Okt. 1938. Okayama, Pharmak. Inst. [Nach dtsh. Ausz. ref.]

MAHN.

P. G. Menschakow, *Wirkung des Terpentins auf die peripheren Gefäße*. 0,2 bis 0,5 ccm einer 50%ig. Terpentinemulsion in Ol. persicorum rufen bei der Einführung in den dorsalen Lymphsack eine Erweiterung der Blutgefäße in der Schwimnhaut des Frosches hervor. Bei Einführung von 0,2—0,3 ccm einer 5%ig. Terpentinemulsion dagegen ergab sich ein Verschluß der Capillaren u. eine Kontraktion der Gefäße. Beim Auftragen eines Tropfens reinen Terpentins auf das Epithel der Schwimnhaut entsteht an der betreffenden Stelle eine kurzdauernde Kontraktion der Capillaren, die von einer Erweiterung derselben u. Sistierung des Blutstromes abgelöst wird. Schwache Terpentinkonz., 1:100 000—1:1 000 000, bewirken einer Verengung der Gefäße im isolierten Kaninchenohr, wobei die Rk. reversibel ist. Weiter zeigte sich, daß kein Synergismus der Terpentin- u. Adrenalinwrkg. besteht. Als Angriffspunkt für die Terpentinwrkg. auf die Gefäße dienen die kontraktilen Zellelemente u. die rezeptiven Stoffe der sympath. Nerven. (Bull. Biol. Méd. exp. URSS 3. 534—36. Mai 1937. Leningrad, Tierärztl. Inst.)

KLEVER.

Charles I. Wright und Fleming A. Barbour, *Die Wirkung von Morphin, Codein und verwandten Substanzen auf die Atmung*. VI. *Vom Morphin und Dihydromorphin durch Substitution am C<sub>6</sub>-Atom abgeleitete Verbindungen*. (V. vgl. C. 1936. II. 2161.) Substitution des C<sub>6</sub>-Hydroxyls von Morphin oder Dihydromorphin durch andere chem. Gruppen verstärkt die atemlähmende Wirkung. Hydrierung von Morphinderiv. in der C<sub>6-7</sub>- oder C<sub>7-8</sub>-Stellung wirkt teils verstärkend, teils abschwächend (vgl. C. 1936. II. 2161). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 61. 422—39. Dez. 1937. Ann Arbor, Michigan Medical School, Lab. of Pharmacol.)

ZIPP.

Charles L. Wright und Fleming A. Barbour, *Die Wirkung von Morphin Codein und verwandten Substanzen auf die Atmung*. VII. *Durch Substitution in C<sub>6</sub>-Stellung vom Codein und Dihydrocodein abgeleitete Verbindungen*. Die atemlähmende Wrkg. von Dihydrocodein, dagegen nicht von Codein wurde durch Substitution in C<sub>6</sub>-Stellung verstärkt. Hydrierung von Codein u. Deriv. in C<sub>6-7</sub>- oder C<sub>7-8</sub>-Stellung ist ohne bestimmten Einfluß. Substitution der phenol. Hydroxylgruppe von C<sub>3</sub> durch eine Methoxygruppe schwächt die atemlähmende Wrkg. des Morphins u. seiner Deriv. ab. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 61. 440—50. Dez. 1937.)

ZIPP.

Walter Langdon-Brown, *Organotherapie*. Vortrag über die Entw. u. die Grundzüge der Organotherapie. (Brit. med. J. 1938. II. 773—76. 15/10.)

BOHLE.

Pedro O. Bolo und Eugenio Puyó Villafañe, *Lumbalanästhesie mit Percain in herabgesetzter Dosis*. Bei der Lumbalanästhesie mit Percain in der bisher üblichen Dosis von ca. 7—8 mg sind infolge der erhöhten Toxizität im Vgl. zu Novocain eine Anzahl



von Todesfällen vorgekommen. Vf. empfiehlt Herabsetzung auf 2—4 mg, was in ca. 30 Fällen fast immer ausreichend befunden wurde, u. Injektion im 3. oder 4. Lendenwirbelzwischenraum. (*Semana méd.* 45. 470—74. 3/3. 1938. Hospital TEODORO ALVAREZ, Sala III.)

DESEKE.

**Minoru Masuda, Richard N. Budde und James M. Dille, Untersuchung der Gewöhnung an gewisse kurzwirkende Barbiturate.** Durch fortgesetzte tägliche Injektion schlafmachender Dosen u. Best. der Schlafdauer stellten Vf. fest, daß die Tiere sich an Amytal, Pentobarbital u. Pernoston gewöhnten. Anscheinend werden die Mittel bei Gewöhnung schneller ausgeschieden, wie sich aus der Best. der Barbiturate im Körper ergab. Die Gewöhnung verschwindet 3—4 Tage nach Absetzen des Mittels. Bei längerer Darreichung von Ortal u. Evipal trat eine Verkürzung des Schlafs nicht ein. (*J. Amer. pharmac. Ass.* 27. 830—36. Okt. 1938. Seattle, Univ. of Washington.)

**M. M. Pantschenkow, Acesal und seine Verwendung zur Behandlung von akutem Gelenkrheumatismus.** Die Wrkg. des Acesals (Acetylsalicylsäureester der Salicylsäure, welches aus den Abgängen der Aspiringewinnung hergestellt wird) steht seiner Wrkg. nach der Salicylsäure u. dem Natriumsalicylat nicht nach. Die Nebenwirkungen, wie Ohrensausen, Taubheit, Übelkeit usw., sind beträchtlich geringer als bei den anderen Salicylpräparaten. (*Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medicina]* 15. 635—37. 1937. Moskau, I. Medizin. Inst.)

KLEVER.

**Roy A. Hill und Melvin H. Goodwin jr., Zwei Jahre Beobachtung über den Gebrauch von Atebrin als Prophylaktikum gegen Malaria.** (*Amer. J. trop. Med.* 18. 339—45. 1938. Thomas-ville, Georgia, Malaria Res. Foundation.)

OESTERLIN.

**B. N. Rubinstein und P. S. Dubowskaja, Behandlung von Malaria bei Schwangeren mit Acridinpräparaten.** (Vgl. C. 1938. II. 1273.) Bericht über die erfolgreiche Behandlung von 20 malariakranken Frauen während der Schwangerschaft mit Acridin u. Acridin Nr. 8 (Dichlorhydrat des 2-Methoxy-6-chlor-9-diäthylaminobutylaminoacridins). (*Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medicina]* 15. 614—18. 1937. Moskau, II. Medizin. Inst.)

KLEVER.

**Fr. Uhlmann, Über ein neues Diureticum Esidron.** Vgl. HARTMANN u. PANIZZON, C. 1938. II. 1991.) (*Klin. Wschr.* 17. 352—54. 5/3. 1938. Basel, Biol. Inst. der Ciba.)

ZIFF.

**M. Frankstein, Über die Wirkung des neuen sowjetrussischen Präparates Mercusal.** Das Mercusal (das Natriumsalz der  $\gamma$ -Methoxy- $\beta$ -mercuroxypropylamidsalicylessigsäure in Kombination mit Veronal) steht seiner diuret. Aktivität nach dem Saljrgan nicht nach u. weist keine Nebenwirkungen auf. (*Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medicina]* 15. Nr. 5. 629—34. 1937. Moskau, II. Medizin. Inst.)

KLEVER.

**B. Spiethoff, Der Stand der Chemotherapie der Gonorrhoe.** (Dtsch. med. Wschr. 64. 1097—1102. 1938. Leipzig.)

PFLÜCKE.

**H. Järnecke, Die perorale Chemotherapie des Ulcus molle und seiner Komplikationen mit Benzolsulfonamidderivaten.** Günstige Erfolge bei 15 Fällen. (*Med. Welt* 12. 1872 bis 1873. 31/12. 1938. Hamburg, Univ.-Hautklinik u. Poliklinik.)

ABDERHALDEN.

**Fabián Leoz, Benzylaminophenylsulfamid bei infektiösen Prozessen.** Kürzer Bericht über die günstige Wrkg. des Septazine bei Streptokokkeninfektionen. (*Semana méd.* 45. 267—69. 1938.)

OESTERLIN.

**Morag McLeod, Behandlung verschiedener Infektionskrankheiten der Maus mit Abkömmlingen des Sulfanilsäureamids.** Die therapeut. Wirksamkeit von 10 Stoffen der Sulfanilsäureamidgruppe gegenüber Infektionen mit hämolyt. Streptokokken, Pneumokokken, Staphylokokken u. Bacillus aertrycke wird geprüft, weiter wird die antibakterielle Wirksamkeit dieser Stoffe in vitro untersucht. Eine Parallelität der Vers.-Ergebnisse in vitro u. in vivo besteht nicht. Bemerkenswert ist, daß 3-Nitro-4-oxybenzolsulfonamid gegenüber der Streptokokkeninfektion der Maus gut wirksam ist, u. daß Diacetylaminodiphenylsulfid eine gewisse Wirksamkeit bei Staphylokokkeninfektionen entfaltet. (*Biochemical J.* 32. 1770—74. Okt. 1938. Edinburgh, Royal Coll. of Physicians' Labor.)

BOHLE.

**T. S. Gurewitsch, Behandlung von tuberkulöser Peritonitis mit großen Kaliumchloridgaben.** Bericht über die erfolgreiche Behandlung von 3 Fällen von exsudativer Peritonitis durch tägliche Gaben von 10—15 g CaCl<sub>2</sub> bei salzloser Diät. Die Erfolge werden der harntreibenden Wrkg. des CaCl<sub>2</sub> zugeschrieben. (*Sowjetruss. ärztl. Z. [russ.: Ssowetski wratschebny Shurnal]* 41. 341—43. 15/3. 1937. Moskau.)

KLEVER.

**Fr. Axmacher, Giftempfindlichkeit und Lebensalter.** (*Z. Altersforsch.* 1. 130—51. Nov. 1938. Düsseldorf, Pharmakol. Inst. der Medizin. Akademie.)

ABDERH.



**O. Noetzel**, *Über einen interessanten Fall von Staublung (Silicose)*. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 79. 794—96. 15/12. 1938. Breslau, Unters.-Amt.) **HOTZEL**.

**K. Towler**, *Hautschäden durch Chemikalien*. Besprechung der durch die in der photograph. Praxis verwendeten Chemikalien auftretenden Hautschäden. (Kleinfilm-Foto 8. 111—12. Nov.-Dez. 1938.) **KLEVER**.

**Lothar Peukert und Wilhelm Schneider**, *Methoden zur Prüfung des Benetzungsvermögens von Flüssigkeiten auf der lebenden menschlichen Haut*. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 9. 288—94. Dez. 1938. Gießen, Univ.-Hautklin.) **PFLÜCKE**.

**Anton Bichlmayr**, *Lokale Anästhesie und Allgemeinbetäubung in der Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde (mit Einschluß der intra-, extraoralen und basalen Methoden)*. München, Berlin: J. F. Lehmanns Verl. 1939. (236 S.) 4°. M. 12.—; Lw. M. 13.60.

**Wilhelm Otto Stepp and others**, *The vitamins and their clinical applications; a brief manual*. Milwaukee: Vitamin Products Co. 1938. (190 S.) 4°. 4.50.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**P. Casparis und W. Freund**, *Die Inhaltsstoffe von Fructus Juniperi*. Durch Ausziehen mit verschied. Lösungsmitteln wurden äther. Öle, Harze, Juniperin (I), ein kryst. Triglycerid, l-Äpfelsäure u. ein kryst. Stoff ermittelt, der anscheinend eine Phenol-carbonsäure darstellt. I ist nicht einheitlich, sondern wohl ein Gemisch von Gerbstoff u. Zuckern. (Pharmac. Acta Helvetiae 13. 307—15. 31/12. 1938. Bern, Univ.) **HOTZEL**.

**W. Poethke**, *Die amorphen Alkaloide von Veratrum album*. Neben den kryst. Alkaloiden finden sich in etwa gleicher Menge amorphe Basen (I). Diese geben beim Erhitzen mit methylalkoh. KOH kryst. *Germin* (C<sub>26</sub>H<sub>41</sub>O<sub>8</sub>N), Ausbeute etwa 40%. Daneben treten 20% amorphe Basen auf. An sauren Spaltprodd. wurden Veratrum-säure, Essigsäure u. 1-Methyläthylelessigsäure, jedoch keine Angelicasäure u. keine Methyläthylglykolsäure (II) ermittelt. Das Fehlen von II schließt die Anwesenheit von Germerin in I aus. (Scientia pharmaz. 9. 110—11. 1938. Wien. pharmaz. Wschr. Leipzig, Univ.) **HOTZEL**.

**Willibald Hauser**, *Die „Sphärokrystalle“ bei Hyoscyamus niger*. Die Droge enthält Sphärokrystalle aus Calciumoxalat, die von einer eiweißartigen Hülle umgeben sind. Die Sphärite sind für Hyoscyamus charakterist. u. können zum Nachw. der Droge in Gemischen dienen. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 276. 461—63. Nov. 1938. Graz, Univ.) **HOTZEL**.

**K. Mothes**, *Über die Ausscheidung von Solanaceenalkaloiden aus gesunden Blättern*. Vf. sucht durch Verss. die Frage zu klären, warum man alkaloidführende Blätter nicht nach Regentagen sammeln soll. Auflegen von Hyoscyamusblättern auf W. ergab Alkaloidabgabe, jedoch war der Befund nach Jahr u. Standort wechselnd. Auf saurer Lsg. (pH = 3,5—4) größere Abgabe als auf dest. W.; auf alkal. W. (pH = 9—11) keine Abgabe. Sonnenpflanzen gaben bei sonst gleichem Blattalkaloidgeh. die 5—6-fache Menge Alkaloid an angesäuertes W. ab. Bei Großverss. mit berechneten u. nicht-berechneten Pflanzen zeigten erstere einen bedeutenden Alkaloidschwund in den Blättern. Ob die Annahme einer Auswaschung oder eine Abwanderung oder eine Hemmung der Neubldg. bedeutet, konnte nicht geklärt werden. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 53. 1271—73. 26/10. 1938. Königsberg, Univ.) **ROSSMANN**.

**B. V. Christensen und Robert Blackwell Smith**, *Die Zersetzung der Digitalisblätter*. Verschied. Proben der Droge mit einem W.-Geh. von 4,8—11,9% wurden 100 Tage bei verschied. Temp., zum Teil bei Luftzutritt, zum Teil luftdicht verschlossen, aufbewahrt u. die Abnahme der Wrkg. biol. bestimmt. Es zeigte sich keine gesetzmäßige Beziehung zwischen Zers. u. W.-Geh.; der luftdichte Verschl. der Gefäße bietet keinen Vorteil. (J. Amer. pharmaz. Ass. 27. 841—44. Okt. 1938. Univ. of Florida.) **HOTZEL**.

**William J. Husa und George R. Jones**, *Drogenextraktion. XIX. Die Wirkung von Druck und Vakuum auf die Wirksamkeit der Extraktion*. (XVIII. vgl. C. 1938. II. 2967.) Belladonnawurzeln wurden mit W.-A. (1:4) maceriert u. zwar einerseits mit Evakuieren vor u. andererseits mit mehrmaligem Evakuieren nach Zugabe des Lösungsmittels. Extraktmenge, Extraktivstoff- u. Alkaloidgeh. waren in allen Fällen dieselben wie bei Extrakten, die ohne Evakuieren gewonnen waren. (J. Amer. pharmaz. Ass. 27. 852—59. Okt. 1938. Florida, Univ.) **HOTZEL**.

**William J. Husa und George R. Jones**, *Drogenextraktion. XX. Die Wirkung des Vakuums auf die Perkolation der Belladonnawurzel*. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Verss.



ergaben, daß eine der Perkolation vorangehende Maceration der evakuierten Droge gegenüber der Behandlung ohne Evakuieren keine Vorteile bietet. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 859—62. Okt. 1938. Florida, Univ.)

HOTZEL.

**William J. Husa** und **George R. Jones**, *Drogenextraktion*. XXI. *Die Wirkung des Vakuums und die Extraktion der Chinarinde*. (XX. vgl. vorst. Ref.) Sowohl die Maceration als auch die Perkolation unter Evakuieren lieferte, wie für Belladonna-wurzel bereits festgestellt wurde (vgl. vorst. Ref.), auch bei Chinarinde keine besseren Werte. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 862—65. Okt. 1938. Florida, Univ.)

HOTZEL.

**Jan Muszyński** und **Michał Serafinowicz**, *Über sogenannte „Intracte“*. Die „Intracte“ oder „Etrate“, welche aus frischen oder aus nach der Meth. von PERROT u. GORIS präparierten Pflanzen hergestellt werden, bilden eine neue hochwirksame Drogenform. Sie unterscheiden sich von den Extrakten aus getrockneten Pflanzen durch ihre größere D. u. höhere biol. Wirksamkeit, die z. B. bei *Intracta digitalis*, *convallariae* u. *Adonidis vernalis* das 3—4-fache der gewöhnlichen Extrakte beträgt. (Wiadomości farmac. 65. 678—81. 693—96. 1938. Warschau.)

KAUTZ.

**J. Büchi**, *Über die Hygroskopizität der Trockenextrakte der Ph. H. V.* Es wurde die Feuchtigkeitsaufnahme einer Reihe von Extrakten beim Stehen an der Luft gemessen u. der Einfl. der Oberflächengröße (Brocken- oder Pulverform) u. der zur Einstellung auf einen bestimmten Geh. an Wirkstoffen üblichen Zusatzstoffe (I): Zucker, Gummi arabicum, Dextrin untersucht. I erhöht in der Regel die Hygroskopizität, jedoch bestehen zwischen den einzelnen Zusatzstoffen keine prakt. ins Gewicht fallenden Unterschiede. Die Brockenform ist haltbarer. (Pharmac. Acta Helvetiae 13. 343—58. 31/12. 1938. Zürich, Techn. Hochschule.)

HOTZEL.

**F. Ducommun**, *Über die Hygroskopizität des Belladonnaextraktes*. Die Hygroskopizität des Trockenextraktes konnte durch Zugabe anderer Verdünnungsmittel als Rohrzucker prakt. nicht herabgesetzt werden. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 76. 609—10. 5/11. 1938.)

HOTZEL.

**W. Brandrup**, *Über „Extractum Belladonnae siccum“*. Die Hygroskopizität der Extrakte kann vermindert werden durch Zusatz des Dextrins zu dem Auszug vor dem Eindampfen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 79. 793—94. 15/12. 1938. Cottbus, Kronenapothek.)

HOTZEL.

**C. A. Rohahn** und **K. Koch**, *Über die Herstellung homöopathischer Verreibungen mittels Kugelmöhlen*. Zum Verreiben wurde eine Kugelmühle aus Glas mit Stahlkugeln u. einer Schabevorr. bei 600 Umdrehungen je Min. benutzt. Die Erzeugnisse wurden zur Prüfung mit verd. Gummilsg. aufgeschwemmt u. nach dem Absetzen (8 Stdn.) die Lichtdurchlässigkeit gemessen. Diese wird bei steigender Zerkleinerung geringer u. gibt eine Vgl.-Möglichkeit. Es zeigte sich, daß das Verreiben in der Kugelmühle dem Verreiben mit der Hand überlegen ist. Die Präpp. besaßen zum Teil auch feinere Verteilung als Handelspräparate. (Scientia pharmac. 9. 90—93. 1938. Beil. zu Wien. pharmaz. Wschr. Halle a. S., Univ.)

HOTZEL.

**Richard Dietzel**, *Über die Zersetzlichkeit von Arzneimitteln in wässriger Lösung, insbesondere beim Sterilisieren*. 10. Mitt. *Larocain, Percain, Pantocain, Panthesin*. (9. vgl. C. 1935. I. 271.) Die 4 angegebenen Lokalanästhetica sind unter den in der Praxis gebräuchlichen Sterilisationsbedingungen stabil. Eine Zers., erkennbar an der Veränderung des UV-Absorptionspektr., trat erst bei längerem Erhitzen ein. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 79. 321—25. 26/5. 1938. Erlangen, Pharmazeut. Inst.)

PETSCH.

**Norman Glass**, *Einige Faktoren der Wirkung des Lichtes auf Wismutcarbonat*. I. In Ggw. von Zucker, z. B. in Tabletten, zersetzen sich manche Proben von Wismutcarbonat (I) am Licht unter Dunkelfärbung. Vf. fand, daß hochgereinigte Präpp. bes. zersetzlich sind, unreines I jedoch prakt. beständig ist. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 468—77. Juli/Sept. 1938. EVANS SONS LESCHER & WEBB LTD.)

HOTZEL.

**J. H. M. Winters**, *Synthetische Heilmittel*. Besprechung der neueren Barbitale u. Sulfonamide. Aufbau u. Wirkung. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indië 15. 369—79. 1/12. 1938.)

GROSZFELD.

**M. Herold** und **E. Jirát**, *Über die Diäthylamide einiger Campherderivate*. Vff. prüfen die Frage, ob man durch Einführung der Diäthylamidgruppe in das Mol einiger Campherderiv. Stoffe erhalten kann, die wasserlös. sind u. als Analeptica Verwendung finden können. Untersucht wurden die Diäthylamide der Camphersulfonsäure u. der Camphercarbonsäure, das Didiäthylamid der Camphersäure u. das Na-Salz der  $\alpha$ -Diäthylamidocamphersäure mit dem Ergebnis, daß ihre Wrkg. der des Na-Salzes der Campher-



säure ähnelt, aber bei weitem nicht die Wirksamkeit des Diäthylamids der o-Phthal-säure erreicht. (Časopis českoslov. Lékárnictva 18. 165—71. 1938.) ZINECKER.

M. W. Léger, *Die Umwandlungen des Chinidins und des Chinins*. Übersicht über neuere Arbeiten. (J. Pharmaz. Chim. [8] 29 (131). 12—32. 1/1. 1939.) HOTZEL.

\* Blasius Bugyi, *Spektroskopische Untersuchung der ungarischen Adrenalin- und adrenalinverwandten Handelshormonpräparate*. VI. untersuchten die folgenden, unter verschied. Namen in den Handel gebrachten ungar. Adrenalinpräpp.: Adrenalin Certa, Eri u. Rex, Metanephrin Egger u. Tonogen Richter mit dem „Spektrograph für Chemiker“ der Fa. ZEISS (vgl. HANDOVSKY u. REUSS, C. 1930. I. 1319). Sämtliche 5 Präpp. besitzen ein gemeinsames Maximum bei 280  $m\mu$  u. ein Minimum bei 248  $m\mu$ , ausgenommen das REXsche Adrenalin, dessen Minimum bei 260  $m\mu$  liegt. Das Adrenalon (Stryphnon der MAGYAR GYOGYSZER A.-G.) besitzt ein flaches Maximum zwischen 272—280  $m\mu$ , das durch Zusammenfließen der Absorptionsbanden der CO-Gruppe (273  $m\mu$ ) u. des Brenzcatechins (280  $m\mu$ ) entsteht, u. ein Minimum bei 250  $m\mu$ . Das Ephedrin (Epherit der Chininfabrik) besitzt ein Maximum bei 262  $m\mu$  u. ein Minimum bei 255  $m\mu$ . Die spektroskop. Daten zeigen, daß sämtliche ungar. Adrenalinpräpp., so, wie es von den Fabriken angegeben ist, 1 $^{\circ}/_{00}$  Adrenalin enthalten. Keines der untersuchten Präpp. enthält auf Grund dieser Daten nachweisbare Beimengungen. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 276. 488—91. Nov. 1938. Szegedin [Szeged], Kgl. ungar. Franz-Joseph-Univ.) PANGRITZ.

L. Rosenthaler, *Über einige neuere Arzneimittel*. Angaben über Eig. u. Rkk. von Dagenan, Dormovit, Propavine, Veritol u. Jucundal. (Pharmac. Acta Helvetica 13. 359—62. 31/12. 1938. Bern.) HOTZEL.

—, *Neue Heilmittel*. Albisol (J. D. RIEDEL-E. DE HAEN A. G., Berlin-Brandenburg): Ölige Lsg. eines Bi-Salzes der Formel  $C_{30}H_{51}O_{12}Bi$ . — *Heliobromsalbe* (CHEM. FABRIK MERZ & CO., Frankfurt a. M.): Salbe mit 10 $^{\circ}/_{0}$  Bromtanninharnstoff. — *Heliosinsalbe* (DR. WANDER G. M. B. H., Wien): Enthält *Pyralgin* (o-Oxychinolinsulfosalicylat), Perubalsam u. Vitamin A. — *Neo-Hombreol* (ORGANON LABOR., London): Enthält 5 mg Testosteronpropionat im cem in ölgiger Lösung. — *Abjininsalbe* (SALESIANER-APOTHEKE, Wien): Enthält pflanzliche Extrakte, Terpentintöl, Elemi u. Campher-salbe. — *Alunozal Tabletten* (SOC. PARISIENNE EXP. CHIMIQUE SPECIA, Paris): Enthalten je 0,5 g bas. Aluminiumsalicylat. — *Antipect* (TELL & CO. LTD., Perivale): Enthält Thymianfluidextrakt, Natriumbenzoat, Natriumbenzoylthymoloxibenzoat, NaBr, Tinct. Zingiberis, Tinct. Aurantii. Hustenmittel. — *Tar Dermament* (PARKE, DAVIS & CO.): Enthält ein in A. lösl. Phenolharz mit antisept. Eig. u. 6 $^{\circ}/_{0}$  Teer. — *Urandil* (THE ANGLO-FRENCH DRUG CO. LTD., London): Eine Salbe mit 12 $^{\circ}/_{0}$  ZnO, 9,7 $^{\circ}/_{0}$  J u. 9,2 $^{\circ}/_{0}$  Uran. Anwendung bei Hautleiden. — *Xorox* (H. R. NAPP LTD., London): Organpräpp. zur Behandlung prim. u. sek. Anämien. (J. Amer. pharmaz. Ass. 27. Suppl. 461—65. Okt. 1938.) HOTZEL.

—, *Neue Heilmittel*. *Alligen-Pillen*: Geruchloses Knoblauchpräpp., das die genuinen Glucoside enthält. — *Deterzit*: Paste aus Liquor Carbon. deterg., Pasta Zinci, Silic. präp., Lanolin. Bei Hautleiden. — *Dibionta Merck* (E. MERCK, Darmstadt): In Würfel eingeteilte Tafelchen. Enthalten in je 3 Würfeln 30 mg Vitamin C u. 1 mg Vitamin B $_1$ . — *Merckoiod* (E. MERCK, Darmstadt): Wss. Suspension von koll. Jod, Geh. 6 $^{\circ}/_{0}$ , von denen jeweils 0,2 $^{\circ}/_{0}$  in Lsg. sind, die dauernd sich ergänzen. — *Priovit* (BAYER, I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., Leverkusen a. Rh.): Dragees mit den Vitaminen B u. C. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 79. 13. 7/1. 1939.) HOTZEL.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel*. *Epherinol*: Enthält Methylphenylaminopropanol 0,3, Amylocain 0,01 g, Borsäure, Bismut. subgall., Eucalyptol, Paraffin. liquid. u. Vaseline ad 10 g. — *Spasmodin*: Tabletten mit je 0,1 mg Atropin methylnitrat, 10 mg Papaverin. hydrochlor., 25 mg Phenobarbital, 50 mg Lecithin, 25 mg Extract. Boldo, Extr. Cratägi oxyacant., Füllstoffe. — *Super Tony's malt Candy*: Enthalten Malzextrakt, Traubenzucker, Butter, Kandiszucker. — *Lareton „Noval“*: Enthält Ol. Pini, Campher, Menthol, Eucalyptol, Chlorbutol, Spiritus saponatus. — *Davitamon E „Organon“*: Gelatine kapseln mit 0,5 g Weizenkeimöl. — *Bronchil „L. Sandront“*: Ampullen mit Bacill. pyogenes 100 Millionen, Pasteurellae 400 Millionen, Streptokokken, Salmonella Pneumokokken je 200 Millionen, Colibacillen 400 Millionen, Natriumchlorid 9 mg, Benzophenol 5 mg. W. ad 1 cem. — *Keraton „A. de Sutter“*: Enthält Kaliumacetat, Bleisulfat, Alaun, Tinct. Potentillae. Äußerlich anzuwenden. — *Entéryl „L. Sandront“*: Ampullen mit 1500 Millionen Pasteurell. suisept., Bacilli Paratyphus B, Streptokokken 500 Millionen Bacilli pseudodysenteric. 500 Millionen,



NaCl, Benzophenol, W. ad 1 ccm. — *Esyil*, „L. Sandront“: Ampullen zu 10 ccm. Enthält je ccm Pasteurellae Bovisepticae Serum, Pneumococci et Streptococci Sera, Coliserum, Salmonellaserum je 250 mg, NaCl, Benzophenol. — *Gourmil*, „L. Sandront“: Ampullen zu 4 ccm, enthält je ccm Streptococci equi 1 Milliarde, Staphylococci albi, Streptobacilli je 500 Millionen, NaCl, Benzophenol. — *Citratin granulé*: Magnes. sulfur. sicc. 21,4 g, Natrium citricum 18,6 g, Vanillin, Trauben- u. Rohrzucker ad 100 g pro Kaffeelöffel des Granulats noch 4 mg Boldin. — *Asthmacolmin*, „A. de Sutter“: Enthält pro Kaffeelöffel 5 mg Kodeinphosphat, 83 mg Coffein, 5 mg Ephedrinhydrochlorid, 116 mg Tinctura Lobeliae, ferner NaJ, Natrium benzoic., Aqua Aurant. flor., Tinct. Grindel., Tinct. Polygal., Extr. fl. Rhoeados, Aqua Menthae, Cognac fact., Sirup. — *Agorenal*: Trinkampullen mit Extr. Renum = 40 g Renes recent., Glycerin, Spiritus, Ol. Cacao, HCl, W. ad 10 ccm. — *Novotyl du Dr. Debat*: Salbe mit Ol. Fletani, Isoölsäure, Chlorophyll, ZnO, Titanoxyd, äther. Ölen u. Salbengrundlage. — *Anti-bi-san*: Polyvalentes Rinderblutrockenscrum in Form keratinisierter Tabletten zur Behandlung von Erkältungskrankheiten. (Wien. pharmaz. Wschr. 71. 286. 24/12. 1938.) HOTZEL.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Aktedron* (CHINOIN A. G., Ujpest): Enthält Phenyl- $\beta$ -isopropylaminphosphat. Tabletten zu 0,01 g, Ampullen zu 0,02 g. Anwendung bei Ermüdungserscheinungen u. Depressionen. — *Contralgin pulv.* (BAYER, I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., Leverkusen a. Rh.): Enthält 5% Pantocain u. Surfen u. dient zur Anästhesierung der Mundschleimhaut durch Bestreuen oder, als Paste angerührt, zur Behandlung von Extraktionswunden. — *Schieferöl-Isapogen* (CHEM. FABRIK SCHÜRHOLZ, Köln-Zollstock): Enthält 6% Jod, 6% Campher u. 10% eines hellen Schieferöls. — *Testilquit (neu)* (LABOPHARMA DR. LABOSCHIN G. M. B. H., Berlin): Enthält den aufgeschlossenen Gesamtlipoidkomplex der Testes u. Androsteron. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 79. 800—02. 15/12. 1938.) HOTZEL.

**Th. Sabalitschka**, *Zur Desinfektion, Sterilisation und Konservierung*. Zusammenfassender Bericht bes. über die Eignung der Nipaester. (Scientia pharmac. 9. 107—10. 1938. Beil zu Wien. pharmaz. Wschr. Berlin, Biolog.-Chem. Forschungsanstalt.) HOTZEL.

**H. Kliewe und W. Schneider**, *Zur Frage der Händedesinfektion*. Übersicht über neuere Verfahren. Die Mittel müssen reizlos sein, gut benutzbar u. Tiefenwrkg. besitzen. *Zephirol* erwies sich als sehr geeignet. Brauchbar ist auch Waschung mit *Praeuctan* u. anschließende Behandlung mit einer rhodanhaltigen Salbe (*Rhodocrema, Citonylerem*) (Prakt. Desinfektor 31. 1—3. Jan. 1939. Gießen u. Tübingen.) HOTZEL.

**J. Jackson**, *Herstellung von Lysof.* Bei der Herst. des Liquor Cresolis saponatus B.P.C. wird die Verseifung des Leinöls wesentlich beschleunigt, wenn man dem Ansatz A. in einer Menge von 4% des Endprod. zusetzt. Der Ansatz bildet dann eine durchscheinende Mischung, die in wenigen Minuten verseift ist. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 538—42. Juli/Sept. 1938. Manchester, Univ.) HOTZEL.

**R. H. Goshorn und Ed. F. Degering**, *Herstellung von  $\alpha$ -Phenylfettsäuren und Prüfung ihrer baktericiden und physikalischen Eigenschaften*. Verss. zeigten, daß die baktericide Wrkg. (I) der Säuren vom pH abhängig ist; unter einem bestimmten Wert sind sie fast alle unwirksam. Zwischen dem Verteilungskoeff. Öl-W. u. I bestehen Beziehungen. Die entsprechenden  $\omega$ -Phenylfettsäuren sind weniger wasserlöslich u. haben eine geringere I. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 865—70. Okt. 1938. La Fayette, Purdue Univ.) HOTZEL.

**R. Maxwell Savage**, *Versuche über die Hitzesterilisation von Verbandstoffen in Hochfrequenzfeldern*. Die Verbandstoffe werden dicht gepackt in Bakelittrömmeln einem Hochfrequenzfeld ausgesetzt. Sie erhitzen sich auch im Innern sehr gleichmäßig. Die Sterilisationstemp. von 120° wird schnell erreicht u. die Verbandstoffe brauchen, da sie nicht mit zusätzlichem Dampf behandelt werden, nicht nachträglich getrocknet zu werden. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 562—71. Juli/Sept. 1938.) HOTZEL.

**J. Thomann und A. Kaelin**, *Die Bestimmung der Lichtschutzwirkung von Gläsern für die Aufbewahrung von Arzneistoffen nach Ph. H. V.* Es werden Methoden angegeben, um die Lichtdurchlässigkeit der Arzneigläser zu beurteilen. Nach verschied. Vorproben erwies sich folgendes Verf. als brauchbar: Die Gläser werden mit einer Lsg. von Ferrioxalat, die als Sensibilisator HgCl<sub>2</sub> enthält, beschickt dem diffusen Licht ausgesetzt u. nach Zusatz von Kaliumferricyanid die Blaufärbung beobachtet. Als Vgl. dient ein weißes Glas, das bis auf eine Blende lichtdicht umhüllt ist. Die Größe der Blende ist so gewählt, daß die eintretende Lichtmenge etwa der der zu prüfenden Gläser entspricht. — Eine weitere Meth. besteht darin, die Schwarzfärbung eines Kunstlichtpapiers, das in der zu prüfenden Flasche exponiert worden ist, mit der Schwärzung eines Papiers



unter einem Lichtfilter zu vergleichen. (Pharmac. Acta Helvetiae 13. 316—42. 31/12. 1938.) HOTZEL.

**Konrad Schulze** und **Armin Melle**, *Beiträge zur Arzneimitteluntersuchung*. 7. (6. vgl. C. 1939. I. 1001.) Es wird berichtet über die Prüfung von Bernsteinsäure,  $\text{BaCl}_2$ , Chinin, Cupro-Natrium citricum, Ferrum peptonatum, Guajacolvalerianat, Liquor Ferri subacetici, Natrium glycerinophosphoricum u. Petroläther. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 53. 1536—38. 21/12. 1938. Berlin, Fa. HAGEDA.) HOTZEL.

**L. Rosenthaler**, *Über den Nachweis von Natriumcarbonat in Natriumbicarbonat*. Das zu prüfende Prod. wird 2-mal mit kaltem W. ausgezogen u. die Rk. der Lsgg. bei Zusatz von Phenolphthalein verglichen. Bei Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (I) ist die Rk. im 1. Auszug stärker. Es können noch 0,5% I erkannt werden. (Pharmac. Acta Helvetiae 13. 362. 31/12. 1938. Bern.) HOTZEL.

**L. Rosenthaler**, *Über eine Bestimmung des Kaliumchlorats*. Vf. gibt eine Meth. an, die darauf beruht,  $\text{KClO}_3$  in saurer Lsg. mit  $\text{HCHO}$  zu  $\text{KCl}$  zu red., dieses mit  $\text{AgNO}_3$  (I) umzusetzen u. den Überschub von I rhodanometr. zu titrieren. (Pharmac. Acta Helvetiae 13. 358—59. 31/12. 1938. Bern.) HOTZEL.

**J. C. Penman** und **T. H. Hopper**, *Jodometrische Bestimmung des Eisens in Easton's und Parrish's Sirup*. Das in den Präpp. vorliegende Ferrophosphat wird durch Erhitzen mit  $\text{NH}_3$  u.  $\text{KCN}$  u. Ansäuern in Ferrocyanid umgewandelt u. dieses mit  $\text{KMnO}_4$  zu Ferricyanid oxydiert. Dieses macht bei Ggw. von  $\text{ZnSO}_4$  aus  $\text{KJ}$  eine äquivalente Menge Jod frei, die titriert wird. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 463—67. Juli/Sept. 1938. Sunderland, Technic. Coll.) HOTZEL.

**G. J. W. Ferrey**, *Untersuchung der starken Quecksilbernitrat-salbe*. Vgl. verschied. Best.-Methoden, bei denen die Salbengrundlage zerstört oder verseift wird. Die besten Ergebnisse werden erhalten beim Verseifen mit alkoh.  $\text{KOH}$  unter Rückfluß, Red. mit  $\text{HCHO}$ , Bindung des Hg mit Zn als Amalgam, Lösen desselben in Säure u. Titration mit Ammoniumrhodanid. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 431—36. Juli/Sept. 1938. Fa. JAMES WOOLEY.) HOTZEL.

**C. E. Waterhouse**, *Die Bestimmung des Mersalylum B. P.* Best. des Hg: Das *Mersalylum (Salyrgan)* wird durch Kochen mit 90%ig.  $\text{HCOOH}$  zers., das ausgeschiedene Hg abfiltriert, in  $\text{HNO}_3$  gelöst, mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert u. rhodanometr. bestimmt. — Die Best. der Salicylaldehyd-O-essigsäure erfolgt durch Ausäthern des Filtrats der Hg-Best., Abtreiben des Lösungsm. nebst der Ameisensäure u. Wägung. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 458—62. Juli/Sept. 1938. Manchester, Univ.) HOTZEL.

**Toyo Uchino** und **Ichiro Hosaka**, *Die Mikrobestimmung von Formaldehyd mittels Dimedon*. Eine Methode zur Formaldehydbestimmung bei Diphtherieprophylaktikum. Von allen Bestimmungen des Formaldehyds (I) ist diejenige mit Dimedon die geeignetste. Die Menge des zu bestimmenden I kann 0,3—10,0 mg betragen. (Jap. J. exp. Med. 16. 227—37. 20/7. 1938. Tokyo, Imp. Univ. 6. Unters.-Abt. Biochem. Inst. Infekt.-Krankheiten. [Orig.: engl.]) BAERTICH.

**J. L. Pinder** und **P. F. R. Venables**, *Die Prüfung auf leicht verkohlende Stoffe nach der britischen Pharmakopoe*. I. *Phenacetin*. Die Prüfung erfolgt nach der B. P. durch Lösen des Phenacetins (I) in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Orangefärbung). Vff. versuchten, die für die Färbung verantwortliche Verunreinigung zu isolieren. Das gelang beim reinen I nicht, jedoch konnte aus dem bei der Herst. von I anfallenden teerigen Rückstand ein Stoff  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$ ,  $\text{Kp.}_3$  115°, gewonnen werden, der selbst in Spuren die obige Farbrk. gibt. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 478—88. Juli/Sept. 1938.) HOTZEL.

**Aleardo Oliverio**, *Styphninsäure und Pikrinsäure bei der mikrochemischen Untersuchung der Alkaloide*. Vf. berichtet über eine mikrochem. Unters.-Meth. auf Alkaloide durch Verwendung von Styphnin- u. Pikrinsäure als Reagenzien. Die Unterscheidung der Alkaloide gründet sich auf Krystallform des Nd., den F. der erhaltenen Styphnate u. Pikrate sowie auf die Empfindlichkeit der Reaktion. Prioritätsanspruch gegenüber **KOFLER** u. **MÜLLER** (C. 1937. II. 3635) vgl. das Original. Auf Unstimmigkeiten mit den Ergebnissen genannter Autoren wird bes. hingewiesen. Folgende Alkaloide wurden untersucht: *Atropin*, *Brucin*, *Chinin*, *Cocain*, *Kodein*, *Morphin*, *Strychnin*. Ausführliche Beschreibung der Rkk., Tabellen der F., der Krystallformen u. Abb. der Krystalle. (Ann. Chim. applicata 28. 353—63. Aug. 1938. Catania, Univ.) MITTENZWEI.

**R. Dietzel** und **W. Paul**, *Zur Aminometrie der Alkaloide*. II. *Amine, Alkaloide und alkaloidhaltige Drogen*. (I. vgl. C. 1936. I. 3365.) Unters. über die Brauchbarkeit der Methode. Titerfl.:  $\frac{1}{20}$ -n. p-Toluolsulfosäure in  $\text{Chlf.}$ , Indicator 0,05%ig. Dimethylaminoazobenzol- $\text{Chlf.}$ -Lsg., Urtitor: Hexamethylen-tetramin, das als einsäuriges Amin



reagiert. Als Lösungsm. eignen sich halogenhaltige KW-stoffe. Durch Zusatz von 1% Phenol wird der Umschlag von Gelb auf Rot verschärft. — Aliphat. sowie aromat. Amine mit  $\text{NH}_2$  in der Seitenkette sind titrierbar, soweit sie nicht flüchtig u. genügend lösl. sind (Tabelle). Säureamide u. Aminosäuren sind zu schwach. Heterocycl. Amine u. Alkaloide verhalten sich verschieden. Nicotin verbraucht mehr als 1 Äquivalent Säure, Purine sind zu schwache Amine. In den Mutterkornalkaloiden reagiert nur 1 N, der Farbumschlag ist scharf. Die Best. von Morphin gelingt beim Lösen in Phenol-Chlf. 1:3. — Um eine Best. des Hyoscyamins (I) in Tollkirschenblättern zu ermöglichen, wurde versucht, das Chlorophyll der Auszüge durch Oxydation oder Red. zu entfernen, dabei wird jedoch I hydrolysiert u. dadurch die Best. unmöglich. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 276. 408—19. Okt. 1938. Erlangen, Univ.) HOTZEL.

**N. J. A. Groen** und **P. van der Wielen**, *Über die Bestimmung von Strychnin und Brucin in Mischungen beider*. Vgl. der Methoden nach Kommentar I u. II der Niederländ. Pharmakopoe mit der der brit. u. amerikan. Ausgabe: Selbst bei sorgfältigem Ausschütteln erhält man zu hohe Wägungsergebnisse infolge Festhaltens von Chlf. durch Strychnin. Der Fehler kann teilweise durch Lösen in A. u. Verdampfen vermindert werden. Ein Teil der Gewichtserhöhung ist vielleicht auch durch mit ausgeschütteltes Nitrobrucin verursacht. Durch Trocknen bei  $100^\circ$  wird Strychnin nicht zersetzt. Die Titrationsmeth. ist der Wägung vorzuziehen. Die besten Ergebnisse liefert die brit. Pharmakopoe. Die Nitrierung verläuft bei Brucin schnell u. ist nach 20 Min. prakt. vollständig. Von Strychnin waren nach 40 Min. 2 mg, nach 12 Stdn. 9,5 mg umgesetzt. Durch Methoxylbest. nach ZEISEL wurden von 125,0 mg Brucin in Mischung mit der gleichen Menge Strychnin 123,4—123,7 mg Brucin wiedergefunden. Beschreibung der Anwendung der Meth. auf Samen Strychni u. Extractum Strychni an Hand von Beispielen. (Pharmac. Weekbl. 76. 3—10. 7/1. 1939. Amsterdam, Univ.) GROSZFELD.

**R. E. Wagg**, *Die Thalleocheinreaktion zum qualitativen Nachweis von Cinchona*. An reinen Cinchonaalkaloiden wurden die günstigsten Bedingungen für die Rk. festgestellt, bei deren Beachtung sie geeignet ist, Chinarinden zu identifizieren. Die Alkaloide werden nach Zusatz von  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  mit A. ausgezogen, in das Sulfat übergeführt u. bei neutraler Rk. geprüft. Rinden mit 0,3—12% Chinin reagieren positiv. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 443—49. Juli/Sept. 1938. Pharmaceut. Soc. of Great Britain.) HOTZEL.

**W. T. Wing**, *Untersuchung des Belladonnaopflasters*. Die in Chlf. gelöste u. vom Lösungsm. wieder befreite Pflastermasse wird mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt. Die Harze u. dgl. werden mit Chlf. ausgeschüttelt u. der wss. Lsg. die Alkaloide nach dem Neutralisieren mit Chlf. entzogen. Best. acidimetrisch. Die Meth. eignet sich nur für Harz-, nicht für Kautschukpflaster. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 489—95. Juli/Sept. 1938. ALLEN & HANBURYS Ltd.) HOTZEL.

**F. Schlemmer** und **R. Springer**, *Qualitätsbeurteilung von Pfefferminzblättern durch pharmakognostische Untersuchung*. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 79. 777—81. 8/12. 1938. München, Univ.) HOTZEL.

**G. Dultz**, *Beitrag über Pepsin und Pepsinpräparate*. Zur Auswertung eignet sich eine nephelometr. Meth., bei der als Substrat eine 0,1%ig. Caseinlg. vom  $\text{pH} = 1,8$ —2 benutzt wird. Die Rk. wird durch Eingießen in HCl unterbrochen, das Casein mit Sulfosalicylsäure unter Zugabe von Gummi arabicum gefällt u. die Trübung gemessen. Für Reihenunterss. eignet sich die Meth. von EGE (C. 1933. II. 2837), bei der die koagulierende Eig. des Pepsins gegenüber Milch gemessen wird. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 53. 1550—53. 1573—77. 29/12. 1938. München, Inst. f. Arzneimittelforschung u. Arzneimittelunters.) HOTZEL.

**Arno Viehoveer**, *Eine neue Methode zur Auswertung von Gallenblasenentleerungsmitteln (Cholagoga)*. Junge schuppenlose Teleskopfische — *Carassius auratus* var. *macrophthalmus* Duerig — lassen im durchfallenden Licht leicht die Funktion der Gallenblase erkennen. Cholagoga können auf diese Weise ausgewertet werden. (Amer. J. Pharmac. 110. 188—89. Mai 1938. Philadelphia College of Pharmacy and Science.) ZIPF.

**S. A. Café Hag**, Brüssel, *Entgiften von coffeinhaltigen Drogen* u. ihren wss. Extrakten durch einen Zusatz von *Adenin*. (Belg. P. 426 414 vom 16/2. 1938, Auszug veröff. 19/9. 1938. D. Prior. 19/2. 1937.) HEINZE.

**Eli Lilly & Co.**, übert. von: **Horace A. Shonle** und **John H. Waldo**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Öllösliche Wismutsalze (I)*. Durch halbseitige Verseifung mit



alkoh. NaOH werden entsprechende Malonsäureester in Na-Salze (II) von Carbalkoxyessigsäuren übergeführt, bei denen 1 H-Atom am  $\alpha$ -C-Atom noch vorhanden, das andere durch einen einwertigen prim. acycl. aliph. KW-stoffrest mit mindestens 5 C-Atomen, wie 2-Äthylhexyl, Dodecyl oder Octadecyl, ist, u. die Alkoxygruppe nicht mehr als 4 C-Atome enthält. Diese II werden dann, gegebenenfalls zusammen mit den freien Säuren, mit zweckmäßig frisch bereiteten in wss. Glycerinlg. lösl. Bi-Verbb. wie Bi-Subnitrat in I wie Bi-Salze der 2-Äthylhexyl-, Dodecyl- oder Octadecylcarbalkoxyessigsäure umgewandelt. (A. P. 2 142 957 vom 28/1. 1937, ausg. 3/1. 1939.) DONAT.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Wasserlösliche organische Quecksilberverbindungen*. Urethan (I) der allg. Formel  $RO \cdot OC \cdot NR' \cdot R''$ , worin  $R'$  u.  $R''$  Allylreste oder H u. R einen Allylrest oder einen gesätt. Alkylrest bedeuten (jedoch mindestens einer der 3 Reste muß ein Allylrest sein), werden in Ggw. eines Lösungsm. mit neutralen oder bas. *Mercurisalzen* oder deren Bldg.-Komponenten (*Mercurioxyd*) u. ein Äquivalent einer Säure (*Essigsäure*, *Propionsäure*, *Weinsäure*, *Benzoessäure*, *Nicotinsäure*) oder *Mercurioxyd* zu *Urethanmercurisalzen* (II) umgesetzt, die mit *Theobromin* (III) oder *Theophyllin* (IV) Verbb. von bes. *diuret.* Wrkg. u. guter Verträglichkeit ergeben. Dieselben Verbb. kann man auch erhalten aus I u. den *Mercurisalzen* von III bzw. IV. — Z. B. eine Lsg. von 318 (Gewichtsteilen) *Mercuriacet* in W. wird mit 129 *Allylurethan* auf dem W.-Bad erwärmt u. im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das Öl erstarrt beim Verreiben mit Essigester. Zus.: [ $\gamma$ -Oxypropyl]-urethan- $\beta$ -mercuriacetat]  $(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(HgO \cdot OC \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$ , aus Aceton Nadeln, F. 86—87°, Hg-Geh. 49,37%. Wird die Rk. in Methanol ausgeführt, so erhält man den entsprechenden Methyläther als hellgelbes Öl. — Aus 25,8 *Allylurethan*, 43,2 *Mercurioxyd* u. 36 IV erhält man ein hygroskop. Krystallpulver. — Aus *Allylcarbamidsäurepropylester*:  $(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (HgO \cdot OC \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$ , feine Nadeln, F. 81—82°, durch Umsetzung mit IV:  $(HO) \cdot CH_2 \cdot CH(Hg \cdot C_7H_7 \cdot O_2N_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_3H_7$ , F. 77—78°. — Aus *Allylcarbamidsäureisopropylester* (Kp.<sub>4</sub> 73—74°, dargestellt aus *Allylamin* (V) + *Chlorameisensäureisopropylester*): [ $\gamma$ -Oxypropyl]-carbamidsäureisopropylester- $\beta$ -mercuriacetat],  $(HO) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (HgO \cdot OC \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NHCO \cdot OCH(CH_3)_2$ , F. 91—92°. Die entsprechende IV-Verb. schm. bei 173—175°. — Analog können hergestellt werden: [ $\gamma$ -Oxypropyl]-carbamidsäuremethylester- $\beta$ -mercuritartrat], hygroskop. Krystallpulver. — *Carbamidsäure- $\gamma$ -oxypropyl-ester- $\beta$ -mercuritartrat*], F. 140° (Zers.). — [ $\gamma$ -Oxypropyl]-urethan- $\beta$ -mercuribenzoat], F. 103—105°. — [ $\gamma$ -Oxypropyl]-urethan- $\beta$ -mercurinicotinat], F. 220—225°. — [ $\gamma$ -Oxypropyl]-urethan- $\beta$ -mercuritartrat], F. 143°. — [ $\gamma$ -Oxypropyl]-urethan- $\beta$ -mercurinitrat]. — *Bis- $\gamma$ -oxypropyl-urethanbis- $\beta$ -mercuriacetat*], F. 160—164°. — [ $\gamma$ -Oxypropyl]-urethan- $\beta$ -mercuripropionat], hygroskop. Öl. — [ $\gamma$ -Oxypropyl]-carbamidsäurebutylester- $\beta$ -mercuriacetat]. — [ $\gamma$ -Oxypropyl]-carbamidsäureisoamylester- $\beta$ -mercuriacetat], hellgelbes Öl. — Die bisher nicht bekannten Ausgangsstoffe werden wie folgt dargestellt: *Allylcarbamidsäurebutylester* (Kp.<sub>3</sub> 86°) aus V + *Chlorameisensäurebutylester*. — *Allylcarbamidsäureisoamylester* (Kp.<sub>3</sub> 94—96°) aus V + *Chlorameisensäureisoamylester*. — *Diallylurethan* (Kp.<sub>3</sub> 61—62°) aus *Diallylamin* + *Chlorameisensäureäthylester*. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 154 905 Kl. 12e vom 24/9. 1935, ausg. 10/11. 1938. Schwz. Prior. 3/11. 1934.) KRAUSZ.

**Lever Brothers Co.**, Me., übert. von: **Carl N. Andersen**, Wellesley Hills, Mass., V. St. A., *Arylquecksilbersulfonamide* von der allg. Formel  $(R_Hg)_x \cdot R_1$ , worin R ein aromat. Rest (Diphenyl, Toly, Xyl, Naphthyl) mit direkt an C gebundenem Hg, x die Anzahl der R<sub>Hg</sub>-Gruppen, die an den N der *Sulfonamidgruppe* ( $-SO_2 \cdot NH_2$ ) (I) gebunden sind, u. R<sub>1</sub> ein die I tragendes Radikal einer Verb. ist (z. B. *Cetylsulfonamid*, *o*-*Benzoessäuresulfonamid*,  $\beta$ -*Naphtholsulfonamid* (II), *p*-*Acetylaminosulfonamid*, *p*-*Aminobrombenzolsulfonamid*, *1*-*Aminobenzol-2,4,6-trisulfonamid* u. a. mehr). — 10,35 g II werden in 200 ccm A. gelöst u. 14,7 g *Phenyl-HgOH* (III) in 500 ccm W. zugegeben, wobei *N*-*Monophenylmercuri- $\beta$ -naphtholsulfonamid* als weißer Nd. ausfällt. Aus A. kryst., F. 185,2°. — Aus III (je nach der angewandten Menge) u. *Benzolsulfonamid*: *N*-*Monophenylmercuribenzenzolsulfonamid*, F. 202—205°, u. *N*-*Diphenylmercurobenzenzolsulfonamid*, F. 212,5°. — Weiter wurden hergestellt: *N*-*Monophenylmercuriäthyl-p-toluolsulfonamid*, F. 125°. — *N*-*Phenylmercurideriv. von Saccharein*. — *o*-*N*-*Diphenylmercurisulfonamidnatriumbenzoat*, F. 165°. — *N*-*Monophenylmercuri-p-aminobenzolsulfonamid*, F. 208,5—211,5°. — *N*-*Monophenylmercuri-p-toluolsulfonamid*, F. 147,5 bis 148°. — *N*-*Diphenylmercuri-p-toluolsulfonamid*, F. 209,5°. — *N*-*Diphenylmercuri-o-toluolsulfonamid*, F. 174°. — *N*-*Monophenylmercuri-o-toluolsulfonamid*, F. 159,5°. — *N*-*Monophenylmercuri-p-acetylaminobenzolsulfonamid*, F. 228°. — *N*-*Diphenylmercuri-*



*p*-acetylsulfaminobenzolsulfonamid, F. 212—214°. — *N*-Monophenylmercuri-*p*-aminobrombenzolsulfonamid, F. 186°. — *N*-Monophenylmercuriacetylsulfonamid, F. 105°. Verwendung als Desinfektionsmittel mit geringer tox. Wirkung. (A. P. 2 135 553 vom 28/4. 1937, ausg. 8/11. 1938.) KRAUSZ.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Aminobenzylsulfanilsäureamide erhält man durch Kondensation von Nitrobenzylhalogeniden mit Sulfanilsäureamid (I) u. nachfolgende Red., durch Umsetzen von Nitrobenzaldehyden mit I u. Red. oder durch Kondensation von Aminobenzaldehyden mit I u. Reduktion. — Aus q u. *p*-Nitrobenzylchlorid: *p*-Nitrobenzylsulfanilsäureamid, gelbe Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 178—179°, durch Red. *p*-Aminobenzylsulfanilsäureamid, F. 152—153°; aus I u. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd: *p*-Dimethylaminobenzylsulfanilsäureamid, gelbe Blättchen, F. 216—218°, durch Red. *p*-Dimethylaminobenzylsulfanilsäureamid, grüne Krystalle. — Heilmittel bei Streptokokkeninfektionen. (D. R. P. 666 431 Kl. 12 q vom 1/9. 1936, ausg. 19/10. 1938.) GANZLIN.

Max Woelm, Eschwege, Deutschland, Salze des Sulfanilsäureamids mit nichtflüchtigen Säuren. Das phosphorsaure Salz erhält man durch Lösen von Sulfanilsäureamid in Aceton oder A. u. Zusatz der berechneten Menge Phosphorsäure (85%ig). Gegebenenfalls muß erwärmt werden (Rückfluß): F. 158—162°. — In entsprechender Weise erhält man das Salz der *o*-Oxychinolinsulfonsäure, F. 280—290°, der Salicylsäure, F. 133—135°, der Acetylsalicylsäure, F. 210—212°, der Phenylglykolsäure, F. 144 bis 149°, der Adipinsäure, F. 145—146°. Therapeut. Verwend. (E. P. 490 350 vom 18/1. 1938, ausg. 8/9. 1938. D. Prior. 26/1. 1937. F. P. 831 300 vom 27/12. 1937, ausg. 29/8. 1938. D. Prior. 26/1. 1937.) GANZLIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Alfred Fehrlie, Bad Soden, Taunus, und Paul Fritzsche, Frankfurt a. M.-Höchst), Symmetrische dioxalkylierte Aminoarsenobenzole erhält man durch Einführen von 2 gleichen oder verschied. Ozalkylresten in die Aminogruppe von Aminobenzolarsinsäuren u. Red., z. B. mit unterphosphoriger Säure oder Na-Hydrosulfit. Man kann auch die Säuren erst in die entsprechenden Arsenoxyde überführen u. diese in essigsaurer Lsg. mit Na-Amalgam zu den freien Arsenobenzolen reduzieren oder durch Einw. eines Arsenoxyds auf das zugehörige Arsin in wss. Lsg. zu diesen gelangen. Sie lösen sich mit neutraler Rk. sehr leicht in W. u. zeigen nur geringe Reizwrgk. bei subcutaner Injektion. — Die Lsg. von 73,5 (g) 3,3'-Di-(bisdioxypyryl)-amino-4,4'-dioxarsenobenzoldichlorhydrat in 500 ccm W. wird mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lackmusneutral gestellt u. in A. eingerührt. 3,3'-Di-(bisdioxypyryl)-amino-4,4'-dioxarsenobenzol (I) fällt als gelber Nd. u. wird nach Absaugen, Waschen mit Ä. aus W. mit A. umgefällt. Ebenso erhält man: 3,3'-Dioxo-4,4'-di-(bisoxäthyl)-aminoarsenobenzol, 3,3'-Bis-(dioxypyryloxyäthyl)-amino-4,4'-dioxarsenobenzol u. 3,3'-Di-(bisdioxypyryl)-amino-4,4'-dioxo-5,5'-di-(acetylaminobenzol)-arsenobenzol (II). — I erhält man auch durch 1/2-std. Erwärmen von 38,1 3-(Bisdioxypyryl)-amino-4-oxylbenzol-1-arsinsäure in 38 ccm W. auf 65—70° mit 120 Na-Hydrosulfit, Absaugen u. Zusatz von Aceton; II durch Überführen von 3-(Bisdioxypyryl)-amino-4-oxylbenzol-5-acetyl-amino-1-arsinsäure in das entsprechende Arsinoxyd (III) mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. KJ, Zusatz von 85 Na-Amalgam (4%ig) zu 19,5 des III in essigsaurer Lsg., Abdekantieren u. Einrühren der klaren Fl. in die 10-fache Menge CH<sub>3</sub>OH, Abfiltrieren u. Fällen mit Ä.; oder durch Lösen von 19,5 III u. 18,8 des entsprechenden Arsins in 50 ccm W. u. Einrühren in ein A.-Ä.-Gemisch. (D. R. P. 667 845 Kl. 12 q vom 20/12. 1936, ausg. 21/11. 1938. F. P. 831 074 vom 20/12. 1937, ausg. 22/8. 1938. D. Prior. 19/12. 1936.) GANZLIN.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Diphenyllessigsäure-2,2-dimethyl-3-diäthylaminopropanolester (I). Hierzu vgl. Schwz. P. 191 461; C. 1938. I. 937. Man erhält I aus Diphenyllessigsäure, 1-Chlor-2,2-dimethyl-3-diäthylaminopropanhydrochlorid (F. 102—104°, dargestellt aus 2,2-Dimethyl-3-diäthylaminopropanol u. Thionylchlorid in Chlf.) u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Aceton. (Schwz. P. 195 871 vom 13/11. 1934, ausg. 2/5. 1938. Zus. zu Schwz. P. 189 752; C. 1937. II. 4473.) KRAUSZ.

O. J. Magidson und I. E. Gorbowizki, USSR, Darstellung von Pyramidon. 4-Amino-1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolon wird in üblicher Weise mit HCHO u. HCOOH methyliert u. das Rk.-Prod. bei 70° zunächst mit soviel 40%ig. NaOH versetzt, bis keine harzigen Prodd. mehr ausgeschieden werden. Aus dem harzfreien Filtrat wird das Pyramidon durch NaOH im Überschuß ausgeschieden u. in üblicher Weise durch Umkrystallisieren gereinigt. (Russ. P. 52 991 vom 15/4. 1937, ausg. 30/4. 1938.) RICHTER.



**J. D. Riedel-E. de Haen Akt.-Ges.**, Berlin-Britz (Erfinder: **Heinrich Gruber**, Berlin-Steglitz), *Halbbare Lösungen von Alkalibarbituraten* (I), die beim Lösen sofort Ausscheidungen geben, können erhalten werden durch Zusatz von wasserlös. Pyrazolonen, Carbaminsäureestern oder Harnstoff. Als I werden beispielsweise genannt: die Natriumsalze von Methylpropylcarbinäthylbarbitursäure, Bromallyl-sek.-amylbarbitursäure, sek.-Butylallyl-N-methylbarbitursäure, Diäthylcarbinäthylbarbitursäure. (D. R. P. 670 089 Kl. 30 h vom 19/6. 1931, ausg. 11/1. 1939.) **HOTZEL.**

**Mellon Institute of Industrial Research**, übert. von: **Courtland Livingston Butler**, **Alice Gertrude Renfrew** und **Leonard Harrison Crecheer**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Benzyloxyalkyl- und Oxyalkyläther von Chinaalkaloiden*, die eine phenol. OH-Gruppe enthalten. Zu Belg. P. 423 440; C. 1938. II. 3954 ist nachzutragen: Aus den Benzyloxyalkyläthern kann man durch Hydrolyse in verd. Mineralsäure Oxyalkyläther darstellen; erstere gewinnt man außerdem durch Rk. von Chloralkyläthern mit *Na-Benzylat* (III). — 30 (Teile) *Apocuprein* (I) in alkoh. Lsg. in das K-Salz überführen, die Lsg. 2 Stdn. auf dem W.-Bad mit 26 *Benzolsulfonsäure-(benzyloxyäthyl)-ester* (II) behandeln. Es entsteht *Benzyloxyäthylapocuprein* (V), das auch aus I u. *p-Toluolsulfonsäure-(benzyloxyäthyl)-ester* (IV) oder aus  $\beta$ -*Chloräthylapocuprein* (gewonnen aus K-Salz von I u.  $\beta$ -*Chloräthyl-p-toluolsulfonat*) u. III dargestellt werden kann. — Aus *Hydrocuprein-K-Salz* u. IV *Benzyloxyäthylhydrocuprein* (VI). — Aus I (K-Salz) u.  $\gamma$ -*Benzyloxypropyl-p-toluolsulfonat*  $\gamma$ -*Benzyloxypropylapocuprein* (VII). — Aus I (K-Salz) u.  $\alpha$ -*Methyl- $\beta$ -benzyloxyäthyl-p-toluolsulfonat*  $\alpha$ -*Methyl- $\beta$ -benzyloxyäthylapocuprein* (VIII). — Aus V u. verd. HCl *Oxyäthylapocuprein*. — Aus VI u. HCl *Oxyäthylhydrocuprein*. — Aus VII u. HCl  $\gamma$ -*Oxypropylapocuprein*. — Aus VIII u. HCl  $\alpha$ -*Methyl- $\beta$ -oxyäthylapocuprein*. — Aus *Hydrocupreidin-K-Salz* u. II *Benzyloxyäthylhydrocupreidin*, hieraus mit HCl *Dihydrochlorid von Oxyäthylhydrocupreidin*. — *Wrgk. gegen Pneumokokken*. (E. P. 491 351 vom 19/8. 1937, ausg. 29/9. 1938. A. Prior. 26/4. 1937.) **DONLE.**

\* **British Drug Houses Ltd.**, **Francis Howard Carr** und **William Jewell**, London, *Vitaminkonzentrate* werden durch Kurzweghochvakuumdest. von unverseiften Leberölen (I) bei etwa 272—288° gewonnen. Z. B. liefert 1 Teil eines Leberöls (Blauwert 500) bei 0,001 mm Hg u. 282—288° 0,152 Teile Destillat (Blauwert 2800). Die verwendete Vorr. besteht aus einer senkrechten Verdampfungsfläche, an der I als dünner Film herabläuft, u. einer diese umgebenden zylindr. Kondensationsfläche. (D. R. P. 670 016 Kl. 30 h vom 17/1. 1934, ausg. 10/1. 1939. E. Prior. 17/1. 1933.) **HOTZEL.**

**Eastman Kodak Co.**, V. St. A., *Vakuumdestillation vitaminhaltiger Öle*. In Leberölen liegen die Vitamine A u. D je in einer freien u. in einer veresterten Form vor, die sich durch fraktionierte Kurzweg- oder Mol.-Dest. trennen lassen. Der Kp. ist für Vitamin A unter diesen Bedingungen 120°, für A als Ester 205°, für D 150°, für D als Ester 225°. (F. P. 834 540 vom 27/11. 1937, ausg. 23/11. 1938. A. Prior. 27/11. 1936.) **HOTZEL.**

\* **Schering-Kahlbaum, A.-G.**, Berlin, *3-Acetyl-trans-androstandiol-3,17* durch Red. der Ketogruppe des *3-Acetyl-trans-androstenol-3-on-17* (I) zu einer OH-Gruppe u. gleichzeitige Absättigung der C=C-Doppelbindung. 2 g I werden in 40 ccm Eisessig in Ggw. von 1 g PtO<sub>2</sub> nach ADAM SHINER mit H<sub>2</sub> bei Raumtemp. reduziert. Nach dem Aufarbeiten  $\rightarrow$  *3-Acetyl-trans-androstandiol-3,17*, F. 148°, der Formel C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. (Schwz. P. 198 067 vom 6/4. 1935, ausg. 16/8. 1938. D. Prior. 7/4. 1934. Zus. zu Schwz. P. 189 508; C. 1937 II. 3348.) **JÜRGENS.**

**Schering-Kahlbaum, A.-G.**, Berlin, *Reindarstellung von ketogruppenhaltigen Derivaten von Cyclopentanophenanthrolverbindungen* in kristallin. Form (weitere Ausbdg. gemäß Schwz. P. 164 367), dad. gek., daß man Gemische, welche mindestens eine der genannten Verb. enthalten, mit Ketonreagenzien kondensiert, das Kondensationsprod. von den nicht in Rk. getretenen Begleitstoffen trennt u. aus dem so abgetrennten Kondensationsprod. die wirksamen Verb. wieder abspaltet. Man gelangt auf diese Weise zu bes. stark wirksamen Prodd. mit den physiol. Eigg. der männlichen Keimdrüsenhormone. Eine Rk.-Lsg., die z. B. neben anderen Prodd. *Androsteronacetat* enthält, wird auf dem W.-Bad während 2½ Stdn. mit einer alkoh. Lsg. von *Hydroxylaminacetat*, hergestellt aus 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat u. 0,5 g wasserfreiem Na-Acetat, erhitzt. Das *Oxim* wird in kristalliner Form aus der konz. Lsg. durch vorsichtigen Zusatz von W. ausgeschieden. Aus verd. A.  $\rightarrow$  gut geformte Nadeln, die beim Zersetzen *Androsteronacetat* liefern. Man kann das *Androsteronacetat* auch als *Semicarbazon*, F. 269—272°, abscheiden. In der gleichen Weise kann auch *Ketoätiocholanol*



in reiner Form abgeschieden werden. (Schwz. PP. 197 780 vom 12/1. 1935, ausg. 16/8. 1938. D. Prior. 16/1. 1934 u. 198 068 vom 12/1. 1935, ausg. 1/9. 1938. D. Prior. 15/9. 1934. Beide Zus. zu Schwz. P. 164 367; C. 1934. I. 4428.) JÜRGENS.

Schering-Kahlbaum, A.-G., Berlin, *cis- und trans-Androstandiol-3,17* durch Umsetzen einer Verb., die sich vom *cis- oder trans-Androstanol-3-on-17* dadurch ableitet, daß sie an Stelle der OH-Gruppe einer in eine OH-Gruppe überführbaren Rest besitzt, mit einer solchen organ. Metallverb., die aus ihrem organ. Rest H an eine Keto-gruppe abgeben kann, wobei der organ. Rest als ungesätt. KW-stoff abgespalten wird, u. durch anschließendes Aufspalten des gebildeten Umsetzungsprod. mit hydrolysierenden Mitteln. 2 g *Androsteronacet*, F. 167—168°, werden in Ä. allmählich mit einer das 5-fache der theoret. erforderlichen Menge Isopropyl-Mg-jodid in Ä. versetzt u. noch ca. 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, worauf das Rk.-Gemisch mit W. u. HCl zers. wird. Nach dem Aufarbeiten u. Verseifen mit 5%ig. KOH in CH<sub>3</sub>OH wird das Keton mit Semicarbazid gefällt. Aus verd. A. oder Aceton → *Androstandiol*, F. 219—220°, das gegenüber *Androsteron* erhöhte Wirksamkeit im Hahnenkammetest zeigt. Geht man von *trans-Androsteronacetat* aus, so gelangt man zum *trans-Androstandiol-3,17*, F. 163 bis 164°, *Dehydroandrosteronacetat* hingegen führt zum  $\Delta^{5,6}$ -*trans-Androstandiol-3,17*, F. 177—178°. (Schwz. PP. 197 782, 197 783 u. 197 784 vom 20/10. 1934, ausg. 16/8. 1938. D. Prior. 25/5. 1934. Zuss. zu Schwz. P. 189 749; C. 1937. II. 4473.) JÜRG.

Fritz Lasch und Egon Schönbrunner, Wien, *Schutz von Insulin gegen Zerstörung im Magen und Darm* durch Zusatz von bas. u. sauren Farbstoffen, z. B.: 100 Einheiten Insulin, 0,1 mg Saponin, 0,1 mg Kongorot, 0,04 mg Rhodamin. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 155 370 Kl. 30 f vom 3/3. 1936, ausg. 10/1. 1939. Zus. zu Oe. P. 151 602; C. 1938. I. 1162.) HOTZEL.

Mead Johnson & Co., Evansville, übert. von: Charles A. Tompkins, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Nährmittel zur Behandlung des kindlichen Durchfalls*, bestehend aus „Dextri-Maltose“ (enthält Dextrin u. Maltose) 175 g, Pektin 6, Agar 8. (A. P. 2 139 139 vom 8/2. 1936, ausg. 6/12. 1938.) HOTZEL.

William Alfred Skudder, Glebe, Australien, *Mittel gegen Hautkrankheiten*, bestehend aus einer Emulsion eines äther. Öls in Sodalösung, (Aust. P. 105 328 vom 28/8. 1937, ausg. 27/10. 1938.) HOTZEL.

Gustav Schoenberg, Basel, Schweiz, *Halbbares Desinfektionsmittel*, bestehend aus angesäuerten Lsgg. von Rhodaniden, denen zur Verhinderung der Bldg. von H<sub>2</sub>S Metalle oder Metallsalze, die säureunlös. Sulfide bilden, zugefügt werden. (Ind. P. 25 310 vom 6/6. 1938, ausg. 12/11. 1938.) HOTZEL.

Spencer J. Currie, Harnett County, N. C., V. St. A., *Keimtötendes Mittel* für örtliche Anwendung, bestehend aus einer wss. Lsg. eines Triphenylmethan-, bes. Rosanilinfarbstoffs, wie Krystallviolett, zweckmäßig in einer Verdünnung von 1 : 1 000 000, der 10—20% eines Alkyläthers des Diäthylenglykols, wie der Monoäthyläther, zugesetzt sind. (A. P. 2 118 460 vom 22/5. 1935, ausg. 24/5. 1938.) GRÄGER.

E. R. Squibb & Sons, New York, N. Y., übert. von: Walter G. Christiansen, Glen Ridge, N. J., und Eugene Moness, New York, N. Y., V. St. A., *Mercurierte 3-Nitro-4-alkylphenole*. Man läßt Isopropylbenzol bei 30—35° in Nitriersäure tropfen u. erhitzt anschließend auf dem W.-Bade. Das entstandene *2,4-Dinitroisopropylbenzol* (Kp.<sub>2-3</sub> 130—135°) wird in alkoh. Lsg. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S u. NH<sub>3</sub> zum *2-Nitro-4-aminoisopropylbenzol* red., letzteres diazotiert u. die Diazolsg. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum *3-Nitro-4-isopropylphenol* verkocht. Dieses wird durch Behandeln mit Hg-Acetat in methylalkoh. Lsg. in *Dioxymercuri-* u. *Monoanhydromercuri-3-nitro-4-isopropylphenol* übergeführt. Durch Mercurieren von 3-Nitro-4-methylphenol lassen sich *Dioxymercuri-* u. *Monooxymercuri-3-nitro-4-methylphenol* herstellen. Die Verb. haben *germicide* Eigenschaften (A. P. 2 140 509 vom 6/12. 1934, ausg. 20/12. 1938.) NOUVEL.

## G. Analyse. Laboratorium.

T. Yoshii, *Nochmals über die Oberflächentemperatur eines festen Körpers*. I. Einleitung. II. Vergleich der verschiedenen Methoden zur Messung von Oberflächen. Vom Vf. sind zur Messung von Oberflächentemp. zwei Methoden vorgeschlagen worden, die „Ausdehnungsmeth.“ u. die „Oberflächentemp.-Skalenmethode“. In der vorliegenden Arbeit vergleicht Vf. seine „Ausdehnungsmeth.“ mit den Meßergebnissen von Thermometer u. Oberflächenpyrometer. Bei der Ausdehnungsmeth. wird ein Stahlstab mit bekanntem Ausdehnungskoeff. auf die zu messende Oberfläche gelegt u.



aus der Verlängerung des Stabes die Temp. errechnet. Das Oberflächenpyrometer besteht aus einem geeignet geformten Cu-Konstantanthermoelement, welches an die zu messende Oberfläche gelegt wird. Es ergab sich, daß die genauesten Werte nach der Ausdehnungsmeth. erhalten wurden. Für prakt. Zwecke eignet sich das Ausdehnungspyrometer; da es jedoch stets zu niedrige Werte angibt, muß durch Vgl. mit der Ausdehnungsmessung ein Korrektionsfaktor bestimmt werden. Nicht geeignet ist die Temp.-Messung mit einem Thermometer. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 41. 240 B—44 B. Juli 1938. Chichibu Cement Co. [Nach engl. Ausz. ref.]) GOTTFRIED.

**Reif, Der Ultrathermostat nach Höppler.** Beschreibung. (Kältetechn. Anz. 13. 123—25. Dez. 1938.) SKALIKS.

**Alfred B. Garrett, Automatisch wirkende Vorrichtung zur Kühlung von Thermostaten unter Anwendung des Thyratrons.** Kurzer Hinweis auf die Anwendungsmöglichkeit der Thyatronröhre an Stelle des Relais, für Heizung u. Kühlung nach dem früher beschriebenen Prinzip (C. 1933. II. 92). Schaltskizze. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 324. 15/6. 1938. Columbus, O., Univ.) SKALIKS.

**G. C. Eltenton, Eine Schnellmethode zur Kontrolle von Pumpgeschwindigkeiten.** Es wird eine Meth. zur Unters. der Pumpgeschwindigkeit von Hochvakuumpumpen angegeben. (J. sci. Instruments 15. 415. Dez. 1938. Leningrad, Inst. f. Chem. Physik.) SKALIKS.

**Stefan Zamenhof, Über die Herstellung hoher Vakua zur Erzielung tiefer Temperaturen.** Vf. schlägt die Anwendung von Adsorptionsmitteln, z. B. akt. Holzkohle, Kieselsäuregel usw., zur Erzeugung tiefer Temp. als Ersatz von oder in Verb. mit Diffusionspumpen vor. Die Temp.-Erniedrigung durch Abpumpen von Dämpfen ist nach Vf. mit Hilfe von Adsorptionsmitteln noch nicht versucht worden, aber leicht durchführbar: 1 kg Holzkohle vermag mehr Gas zu adsorbieren als die leistungsfähigste Diffusionspumpe in 1 Stde. fördert. Da die Adsorptionsgeschwindigkeit zu Anfang sehr viel höher ist als später, empfiehlt sich eine gleichzeitige Verwendung von Adsorptionsmittel u. Pumpe, wobei dessen Wrkg. einer vorübergehenden kräftigen Leistungssteigerung der Pumpanlage entspricht. (Physica 6. 47—48. Jan. 1939. Warschau.) ETZ.

**T. A. Rogers, B. L. Robertson und D. D. Davis, Anwendung der Metallröhre zur Messung von Vakuum.** Die bekannten Umständlichkeiten der Vakuumbestimmungen mit dem „McLeod“, die noch dazu bei rasch veränderlichem Vakuum unbrauchbar werden, werden durch eine Meth. der Vff. vermieden. Diese Meth. beruht ähnlich wie das PIRANISCHE Manometer auf der Änderung des Wärmeleitvermögens von Gasen mit dem Druck. (Gen. electr. Rev. 41. 534—35. Dez. 1938. Berkeley, Cal., Univ., Dep. of Electrical Engineering.) FAHLENBRACH.

**Johann Haller, Verbesserte Wasserstrahlgebläse.** Durch Anbringen eines leinenen Stoffsäckchens oder eines dünnwandigen Siebes an das Ende des W.-Strahlrohres wird eine quantitative Luftabscheidung bewirkt, so daß durch den W.-Ablauf keine Luft mehr verlorengeht. (Chemiker-Ztg. 62. 902. 14/12. 1938. Planegg b. München.) SKAL.

**L. Walden, Die Konstruktion von elektrischen Öfen für den Laboratoriumsgebrauch und die dazu brauchbaren Materialien.** (J. sci. Instruments 16. 1—9. Jan. 1939.) BOMM.

**A. S. Saimowski und W. A. Erachtin, Ofen für die Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Drähten in heißem Zustand.** Beschreibung eines elektr. Ofens zur Best. des elektr. Widerstandes von Drähten. Erreichbare Temp. 1000°. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 879—80. Juli 1938.) ERICH HOFFMANN.

**C. F. Goodeve, Ein Instrument zur Messung anomaler Viscositäten.** (J. sci. Instruments 16. 19—27. Jan. 1939. London, Univ.) H. ERBE.

**Harold Heywood, Messung des Feinheitsgrades von gepulverten Stoffen.** Feinheitsbest. durch Sieben bzw. durch die Fallgeschwindigkeit für nicht mehr siebbare Teilchen. Beschreibung der für letztere Bestimmungen benötigten Apparaturen. (Engineering 146. 492—94. 21/10. 1938.) DREWS.

**J. Woolman, Härteprüfung.** Überblick über die bekannten Härteprüfungsvorr. u. -Apparate. (J. Inst. Product. Engrg. 17. 804—26. Dez. 1938.) HOCHSTEIN.

**S. R. Williams, Frühere Bindringungshärtemethoden.** (Vgl. C. 1939. I. 733.) Übersicht über frühere Methoden zur Härtebestimmung. Besprochen werden die Methoden von HERTZ, AUERBACH, MEYER, HOYT, CALVERT u. JOHNSON. (Instruments 11. 96—99. März 1938. Amherst College.) GOTTFRIED.

**S. R. Williams, Die Rockwellhärtemeßmethode.** (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung des Härtemessers von ROCKWELL u. seiner Arbeitsweise. (Instruments 11. 148—53. Mai 1938. Amherst Coll.) GOTTFRIED.



**M. Pirani**, *Einige neuere Fortschritte in Grundsätzen, Bau und Anwendung der wissenschaftlichen Instrumente auf dem Kontinent*. Zusammenfassende Übersicht auf Grund der deutschen Literatur der verschiedensten Gebiete ohne Anspruch auf Vollständigkeit. (J. sci. Instruments 15. 389—405. Dez. 1938.) SKALIKS.

**Paul Weisz**, *Ein Zählrohrverstärker mit beliebigem Untersetzungsverhältnis*. Für einen nach der Meth. der Stoßakkumulation auf einen Kondensator gebauten Unter-setzer, der ein beliebiges Untersetzungsverhältnis liefern kann, wird das Auflösungs-vermögen für statist. verteilte Stöße eingehend behandelt. Bei Verwendung von Elektronenröhren statt Gastrioden wird ein Auflösungsvermögen von etwa  $5 \times 10^{-5}$  sec bei einer Untersezung von 40:1 erzielt. (Physik. Z. 40. 34—37. 1/1. 1939. Berlin, Univ. Inst. f. Höhenstrahlenforsch.) P. WEISZ.

**Paul Weisz**, *Zur Untersuchung von Zählrohruntersetzern*. Das effektive Aufslg.-Vermögen einer mit Untersezung arbeitenden Verstärkereinrichtung zur Zählung von Strahlungsteilchen ist durch eine einfache variable Kippfrequenz nicht ermittelbar. Für dessen Best. wird ein elektr. Stoßgenerator angegeben, der Impulspaare mit ver-änderlichem Zeitabstand, nach Umschaltung aber auch eine einfache Kippfrequenz liefert. (Physik. Z. 40. 37—39. 1/1. 1939. Berlin, Univ. Inst. f. Höhenstrahlen-forsch.) P. WEISZ.

**G. L. Turney und G. E. Cousins**, *Ein tragbares Magnetfeldmeßgerät*. In dem beschriebenen Gerät zur Messung von Magnetfeldern macht man Gebrauch von der Tatsache, daß der Wechselstromwiderstand von „Mumetal“ variiert, wenn ein ver-änderliches Magnetfeld in axialer Richtung auf den Draht wirkt. Letzterer stellt in der Meßapp. den einen Zweig einer Wechselstrombrücke dar, deren O-Einstellung durch variable Induktivitäten u. Widerstände korrigiert wird. Das Feld eines den Strahl umgebenden Solenoides dient zur Kompensation des zu messenden Feldes, der erforderliche Speisestrom gibt ein Maß für die zu messende Feldstärke. Mit der App. können Felder bis zu 0,001 Oersted gemessen werden. (J. sci. Instruments 15. 360—67. Nov. 1938.) REUSSE.

**Charles C. Lauritsen**, *Die Entwicklung von Hochvoltröntgenröhren im California Institute of Technology*. (Radiology 31. 354—61. Sept. 1938. Pasadena, California Inst. of Technology.) NOETHLING.

**Surain Singh Sidhu**, *Technik für die Herstellung von Kollodiumfiltern für die Chrom-K $\alpha$ -Strahlung*. Genaue Angabe zur Herst. von Kollodiumfiltern mit Ammonium-metavanadat zur Filterung von Cr-Strahlung. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 11. 337—38. Dez. 1937. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Phys.) LINKE.

**J. Heyrovsky**, *Die Anwendungen der Polarographie*. Vf. gibt einen Überblick über die Methodik, die Entw. u. die Anwendungen der Polarographie in der anorgan. u. organ. Chemie u. in der Biochemie. Es werden ferner einige neuere Ergebnisse, das Gebiet der angewandten Chemie betreffend, besprochen. (Chim. et Ind. 40. 1043—50. Dez. 1938. Prag, Karls Univ., Physik.-chem. Inst.) STÜBER.

**Arthur Schmidt**, *Ein neuer Polarograph und einige Anwendungen*. Vf. beschreibt eine Weiterentw. des bekannten Polarographen von HEYROVSKY. Bei dem neuen Gerät wird außer der Stromstärke auch der Verlauf der Polarisation direkt gemessen. Die zu untersuchende Elektrode wird mit Hilfe einer LUGGINSCHEN Capillare mit einer Normalelektrode kombiniert, u. die Spannung des so entstandenen Elementes unter Verwendung eines Meßverstärkers mit Spiegelgalvanometer auf demselben Photopapier wie die Stromstärke registriert. Die Einführung eines Schaltgetriebes ermöglicht es, Unterss. mit verschied., definierten Geschwindigkeiten durchzuführen. Eine Reihe von Messungen läßt die durch die genannten Erweiterungen neu geschaffenen Unters.-Möglichkeiten erkennen. Es werden polarisierbare Gegenelektroden verwendet, die das Verh. der Unters.-Elektrode auf dem Umweg über die Stromdichte beeinflussen. Die an Wasserstoff- u. Metallelektroden durchgeführten Verss. werden ausführlich beschrieben u. besprochen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44. 699—708. Sept. 1938. Berlin, Techn. Hochschule, Inst. für Physik. Chem. u. Elektrochem.) STÜBER.

**Allan Walkley**, *Anwendung der polarographischen Methode auf die chemische Analyse von Metallen*. Vf. gibt eine ausführliche Darst. der theoret. Grundlagen sowie der techn. Durchführung der polarograph. Analysen, u. weist auf die Vorteile u. die Anwendungsgebiete der Meth. in der chem. Analyse von Metallen hin. (Austral. chem. Inst. J. Proc. 5. 291—311. Aug. 1938. Adelaide, Australien, Waite Agricult. Research Inst., Council for Scient. and Industr. Research.) STÜBER.



**P. E. Klopsteg**, *Photoelektrische „Colorimeter“*. Auf eine Bemerkung von HARE u. PHIPPS (C. 1938. II. 3719), welche betonen, daß es bei dem Gebrauch nur einer Photozelle in einem photoelektr. Colorimeter schwierig ist, eine konstante Lichtquelle zu erhalten, weist Vf. darauf hin, daß das mit einer Photozelle arbeitende Photocolorimeter von SHEARD-SANFORD derart konstruiert ist, daß Konstanz der Lichtquelle gesichert ist. (Science [New York] [N. S.] 88. 336. 7/10. 1938. Central Scientific Company.)

GOTTFRIED.

**Raul Wernicke und Ernesto G. Dankert**, *Über die Verwendung des Natrium-sulfoalizarinats als Indicator*. Die abweichenden Angaben verschied. Autoren über den Umschlagspunkt des Na-Sulfoalizarinats (Alizarinrot S) erklären sich durch die starke Abhängigkeit desselben von den in Lsg. anwesenden Begleitstoffen. (An. Asoc. quim. argent. 26. 48—50. Juni 1938.)

BOHLE.

**J. B. Ficklen**, *Ein einfacher Verbrennungsapparat zur Bestimmung von Kohlenmonoxyd*. Die Meth. beruht auf der Verbrennung des CO zu CO<sub>2</sub> u. der Umsetzung des CO<sub>2</sub> mit Sr(OH)<sub>2</sub>-Lsg. unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. (Science [New York] [N. S.] 88. 411—12. 28/10. 1938. Hartford, Conn., Travelers Insurance Comp.)

BOMMER.

**E. Rumpf, W. Fogy und W. Fröhlich**, *Über die Bestimmung des Radon- und Thorongehaltes abgeschlossener Lufträume*. Es wird eine Methodik ausführlich beschrieben u. geprüft, den Thorongeh. abgeschlossener u. speziell feuchter Lufträume aus dem Verhältnis vom Radon- zum Thorongeh. zu bestimmen, die sich vor allem bei kleinen Thorongeh. zu bewahren scheint. Dieses Verhältnis wird aus den akt. Ndd. der beiden Emanationen ermittelt, welche sich nach längerer Exposition auf einer negativ geladenen Elektrode ansammeln. Die Prüfung der Ergebnisse wird durchgeführt durch Messung des Radongeh., indem Luft aus dem Meßraum in Ionisationskammern abgezapft wird u. indem die Gesamtionisation im Meßraum selbst gemessen wird. Vgl. beider Messungen läßt den Thorongeh. selbst bestimmen. In der Luft eines Keller- raumes des Instituts verhielten sich die Ionisationsstärken von Radon u. Thoron etwa wie 9 : 1. (Ann. Physik [5] 33. 723—32. 1938. Graz, Univ., Physikal. Inst.)

THILO.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**Ugo Pelagatti**, *Ein neues Verfahren zur Trennung von Zinn und Antimon und seine Anwendung in der Weißmetallanalyse*. Das Verf. beruht auf der Unlöslichkeit von Stanni-Ferrocyanid in verd. schwefelsaurer Lsg. in Ggw. von Weinsäure u. der Löslichkeit des Sb (3)-Ferrocyanids unter gleichen Bedingungen. Zur Analyse von Weißmetall wird eine höchstens 0,20—0,25 g Sn + Cu enthaltende Menge in 5—10 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> heiß gelöst, 50 ccm W. u. 5 g Weinsäure zugesetzt, ausgefallenes PbSO<sub>4</sub> nach Absitzen im GOOCH-Tiegel abfiltriert u. in 100 ccm W., mit einigen Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, gewaschen. In dem Filtrat werden Sn u. Cu mit 10—15 ccm 10%ig. Kaliumferrocyanidlsg. (I) bei 60° gefällt, der Nd. (II) kalt abgetrennt, mit Waschl. aus 10 g Weinsäure, 5 ccm I u. 200 ccm W. 5-mal gewaschen, auf dem W.-Bad getrocknet u. mit 10 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> heiß zersetzt. Die mit 50 ccm W. verd. Lsg. wird von Kohle filtriert, mit 10 ccm konz. HNO<sub>3</sub> u. 300—350 ccm W. versetzt u. durch ¼-std. Kochen Sn als Metazinnsäure (III) gefällt, gegläht u. als SnO<sub>2</sub> gewogen. Das Filtrat von II wird auf 400 ccm verd. u. Sb durch H<sub>2</sub>S gefällt, das Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> getrocknet, in 10 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> heiß gelöst u. nach WASSILIEFF u. STÜTZER (C. 1929. II. 1945) mit 0,1-n. KMnO<sub>4</sub> titriert. Im Filtrat von III wird Cu elektrolyt. bestimmt. (Chim. e Ind. [Milano] 20. 724—26. Nov. 1938. Mailand, Instituto di Chimica Industriale del R. Politecnico.)

DESEKE.

**F. P. Dwyer**, *Die Adsorption von Diazoverbindungen an Cadmium- und Magnesiumhydroxyd*. 5. *Die Verwendung von Cation 2 B für den Mikronachweis von Magnesium*. (4. vgl. C. 1939. I. 1810.) Der in alkal. Lsg. von Mg(OH)<sub>2</sub> mit 4-Nitronaphthalindiazaminobenzol-4'-azobenzol (Cation 2 B) gebildete blaue Farblack läßt sich für einen empfindlichen Nachw. von Mg-Salzen in W. usw. ausnutzen. 5—10 kleine Tropfen einer 0,01%ig. Lsg. des Reagens in 0,01%ig. alkoh. KOH-Lsg. werden zu 10 ccm der zu untersuchenden, schwach essigsauren Lsg. hinzugefügt. Dann wird die Lsg. mit 2-n. KOH deutlich alkal. gemacht. Bei Ggw. von Mg entsteht je nach der Konz. ein blauer Nd. oder eine tief grünblaue Färbung. Mehr als 15—20 γ Mg/ccm liefern sofort, 2 γ Mg/ccm erst beim Stehen über Nacht einen blauen Niederschlag. Eine zum Vgl. herangezogene Blindprobe mit dest. W., die sich lila färbt, ermöglicht noch die Erkennung von 0,08 γ Mg/ccm in einer 10-ccm-Probe. Bei Ggw. von anderen Metallen ist vor



dem Zusatz des Reagens u. der KOH genügend KCN zur Bldg. der komplexen Cyanide hinzuzusetzen. Stark gefärbte Lsgg. sind zur Beobachtung der Färbung des Nd. zu filtrieren. Zum Nachw. von Cd u. Mg nebeneinander werden zu 10 ccm der zu prüfenden Lsg. 0,25 g Na-K-Tartrat hinzugefügt. Dann wird wie oben weiter verfahren. Das Auftreten einer rosa Färbung zeigt Cd an. Beim Erhitzen der Lsg. wird die Cd-Färbung zerstört, an ihre Stelle tritt bei Ggw. von Mg eine grünblaue Färbung, die beim Erkalten bestehen bleibt. — Auch mit dem in der vorigen Veröffentlichung beschriebenen Cd-Reagens Benzoldiazoaminobenzol-4-azo-4'-nitrobenzol (Cation 3 B) läßt sich Mg mit einer Empfindlichkeit von 1  $\gamma$ /ccm nachweisen. Für die Entstehung der Färbung kann eine tautomere Umwandlung des Mol. unter Wanderung des labilen Imino-H an die Nitrogruppe verantwortlich gemacht werden, wobei das Mol. eine chinoide Struktur erhält, die durch Verb. mit dem Mg(OH)<sub>2</sub> stabilisiert wird. (Austral. chem. Inst. J. Proc. 5. 197—200. Mai 1938. Sydney, Techn. College, Chem. Dept.) WOECKEL.

F. P. Dwyer, *Die Adsorption von Diazverbindungen an Cadmium- und Magnesiumhydroxyd*. VI. *Die Adsorption von Cadmiumionen an festen Oberflächen*. (V. vgl. vorst. Ref.) Wenn Lsgg. von Cd-Salzen in Gefäßen aus Pyrexglas, Natronglas, Quarz, Ni, Pt oder Pb geschüttelt werden u. dann mit W. ausgewaschen werden, bleibt genügend von dem Metall beharrlich an der Oberfläche des Gefäßes haften. Da die Adsorption unabhängig von dem Anion des Salzes ist, kommt sie nur dem Cd zu. Im Falle des Bleies ist die Adsorption chem. (Bldg. von bas. Cd-Carbonat), in den anderen Fällen physikal. Natur. Die adsorbierte Schicht des Cd wird nur sehr langsam durch kaltes W., schneller durch heißes W., sofort aber durch KCN oder NH<sub>4</sub>OH entfernt. Verss., die Menge des adsorbierten Cd mit 4-Nitronaphthalindiazoaminobenzolazobenzol (Cation 2 B'') zu bestimmen, waren ohne Erfolg, da die Rk. zunächst eine katalyt. Änderung der blauen Form des Reagens in die rote hervorruft. (Austral. chem. Inst. J. Proc. 5. 338—46. Sept. 1938. Sydney, Technical College, Nr. 16. Chemistry Department.) BOMMER.

Abraham Mankowich, *Metallisches Aluminium in Aluminiumpulver*. Ist in einem Al-Pulver der Geh. an Verunreinigungen (Fe, Si, Cu, Zn, Mn) bekannt, so ist die Differenz zwischen 100% u. der Summe aller Verunreinigungen + gesamtes Al gleich dem gebundenen O. Dieser O liegt als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor, daraus läßt sich der Al-Geh. im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> errechnen u. durch Subtraktion vom gesamten Al ergibt sich das metall. vorliegende Al. (Chemist-Analyst 27. 62—63. Okt. 1938. U. S. Naval Torpedo Station.) BOMMER.

K. Przibram, *Über den Nachweis seltener Erden mittels der Fluoreszenz ihrer zweiwertigen Ionen*. (Vgl. C. 1939. I. 1721.) Die 2-wertigen Ionen der seltenen Erden zeichnen sich durch charakterist. intensive Fluoreszenzbanden aus u. zwar Eu<sup>++</sup> durch eine blaue (Maximum bei 429 m $\mu$ ), Yb<sup>++</sup> durch eine gelbgrüne (570 m $\mu$ ), Sm<sup>++</sup> durch eine rote (619 m $\mu$ ), Tu<sup>++</sup> ebenfalls durch eine rote Linie, die innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Lage hat wie die von Sm<sup>++</sup>, aber zum Unterschied von dieser eine geringere Breite u. inverse Temp.-Abhängigkeit. Als Erfassungsgrenze für die Lumineszenzanalyse wird angegeben: Eu (in NaCl) etwa 10<sup>-9</sup> g, Sm (in CaF<sub>2</sub>) < 5 · 10<sup>-8</sup> g, Tu (in CaSO<sub>4</sub>) < 10<sup>-8</sup> g. (Mikrochim. Acta 3. 68—72. 15/2. 1938. Wien, Inst. f. Radiumforsch.) v. MÜFFLING.

V. Coppieters, *Kritische Studien der Methoden der Zirkonbestimmungen*. Teil II. Die in Teil I (C. 1939. I. 1011) gegebenen Methoden werden auf ihre Brauchbarkeit zur Trennung des Zr von Fe, Al, Ti, Th u. Ce geprüft. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 22 (26). 233—61. Nov./Dez. 1938. Brüssel, Ing. Techn. S. I. C. Meurice.) BOMMER.

William F. Pond, *Eine Methode zur Bestimmung von Chrom in Chromit*. Vom sehr fein gepulverten Chromit wird ~ 1 g mit 7—8 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Fe-Tiegel aufgeschlossen. Die in W. gelöste Schmelze wird mit einem Überschuß von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht u. auf 1 l aufgefüllt. (Eventuell abgeschiedene Flocken von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> stören nicht.) Davon werden 100 ccm mit 20%<sub>ig</sub>. NaOH alkal. gemacht u. unter Zugabe von 0,5 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15 Min. gekocht, Fe(OH)<sub>3</sub> abfiltriert, die Lsg. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert u. mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> red., Überschuß an SO<sub>2</sub> verkochen u. mit NH<sub>3</sub> Cr(OH)<sub>3</sub> fallen u. filtrieren. Cr(OH)<sub>3</sub> wird mit HCl gelöst, die Lsg. mit NaOH unter Zugabe von Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alkal. gemacht u. durch 30 Min. langes Kochen die letzten Reste des Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zerstört. Die darauf mit HCl angesäuerte Lsg. wird mit KJ versetzt u. das J<sub>2</sub> mit Thiosulfat unter Stärkezusatz titriert. (Chemist-Analyst 27. 59—62. Okt. 1938. West Norfolk, Va., Smelting Comp.) BOMMER.

Frank W. Scott, *Bestimmung von Mangan in Eisenlegierungen, Erzen und Schlacken. Übersicht über die Methoden mit Literaturangaben*. (Chemist-Analyst 27. 52—57. Okt. 1938. Minneapolis, Minn., Univ., Dep. of Metallurgy.) BOMMER.



**A. G. Bogdantschenko**, *Schnellbestimmung von Silicium in Ferrosilicium*. 0,5 g Einwaage werden im eisernen Tiegel mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  geschmolzen, die Schmelze mit W. ausgelaugt, in einen Pt-Tiegel gespült u. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) bis zur vollständigen Auflsg. versetzt. Die Lsg. wird in ein 500-ccm-Becherglas gebracht, 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) zugegeben, bis zum Auftreten von  $\text{SO}_3$ -Nebeln erhitzt u. der Rückstand noch 5—8 Min. bei dieser Temp. gehalten. Nachdem der Becherinhalt abgekühlt ist, werden 10 ccm HCl (1,19) u. vorsichtig W. zugegeben u. darauf filtriert. Der Nd. wird mit 2<sup>o</sup>/ig. heißer HCl u. heißem W. ausgewaschen. Das Filtrat mit dem Waschwasser wird in das Becherglas zurückgebracht u. von neuem bis zum Auftreten von  $\text{SO}_3$ -Nebeln erhitzt. Der Nd. wird ebenso behandelt wie beim ersten Mal u. die gesamte  $\text{SiO}_2$  in bekannter Weise bestimmt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 731. Juni 1938.) GÖTZE.

**Santiago A. Celsi**, *Die Gegenwart von Eisen bei der Reaktion von Montequi auf Kupfer und Zink*. Bei der von MONTEQUI (An. Soc. españ. Física Quím. 25. [1927] 52) angegebenen Rk. stört die Ggw. von  $\text{Fe}^{++}$ , das mit dem vorhandenen  $\text{SCN}'$  reagiert. Vf. empfiehlt,  $\text{Fe}^{+++}$  vor der Rk. auf der Tüpfelplatte durch Zusatz eines Tropfens 10<sup>o</sup>/ig.  $\text{NH}_4\text{F}$ - oder  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lsg. zur Probelsg. unschädlich zu machen; beide Reagenzien bilden mit  $\text{Fe}^{+++}$  farblose Komplexverb., reagieren dagegen nicht mit  $\text{Cu}^{++}$ . (An. Farmac. Bioquim. 9. 73—75. 30/9. 1938. Buenos Aires, Med. Fak., Lab. f. analyt. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**Takayuki Sōmiya und Yosinobu Yasuda**, *Photometrische Titration von Kobalt, Eisen und Kupfer in Nickelsulfatlösungen*. Cu - Best.: Ausfällen des Cu in der Siedehitze mit Zn u. Zn-Amalgam in 0,4-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Filtrieren u. Auswaschen mit 0,05<sup>o</sup>/ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das Filtrat noch 1—2 mal in derselben Weise behandeln. Das Zn mit dem daranhaftenden Cu wird in 5 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  gelöst u. nach Verkochen der Stickoxyde u. Oxydation mit  $\text{Br}_2$  (Überschuß verkochen) mit einem kleinen Überschuß an  $\text{NH}_3$  u. dann mit Essigsäure im Überschuß versetzt. Lsg. auf 100 ccm verdünnen, 8 g KJ hinzufügen u. photoelektr. Titration des J mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. — Mittlerer Fehler bei 12,72 mg Cu etwa — 0,25%. — Fe - Best.: Das Filtrat des Cu-Nd. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzen u. mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. photoelektr. titrieren. — Mittlerer Fehler bei 11,17 mg Fe etwa + 0,15%. — Co - Best.: 2 g  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  zur Ni-Lsg. (50 ccm) u. verdrängen der Luft durch Einleiten von  $\text{N}_2$ . Nach Zusatz von 5 ccm konz.  $\text{NH}_3$  u. 10 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  verdünnen auf 100 ccm u. photoelektr. Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (Die rote  $\text{Co}^{+++}$ -Lsg. wird durch Oxydation des  $\text{Co}^{++}$  zu  $\text{Co}^{+++}$  violett). Mn stört, da es ebenfalls oxidiert wird. — Mittlerer Fehler bei 70,40 mg Co etwa 0,07%. — Mitt. der Analyseergebnisse einer Reihe von  $\text{NiSO}_4$ -Präparaten. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 41. 314 B—315 B. Okt. 1938. Tokio, Kaiserliche Univ., Inst. f. technolog. analyt. Chemie. [Nach engl. Ausz. ref.]) NEELS.

**V. Hovorka**, *Bestimmung von Wolfram mit Vanillyliden-Benzidin*. Das Vanillyliden-Benzidin gibt in essigsaurer Lsg. mit Wolframat ein quantitatives rotbraunes Niederschlag. Gegenüber dem Verf. von KNORRE (Fällung mit Benzinidin) hat das beschriebene den Vorteil, daß der Nd. schwerer löslich u. von charakterist. Farbe ist. Die Zus. des Nd. ist nicht konstant, was durch die Überführung des Nd. in  $\text{WO}_3$  durch Verglühen jedoch nicht ins Gewicht fällt. — Vf. untersucht den Einfl. der Temp., der Waschl., der Absetzzeit u. eines  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Zusatzes. Vorschrift A: Etwa 0,006 bis 0,4 g Alkaliwolframat in 20—80 ccm W. werden zum Sieden erhitzt, von der Flamme genommen u. mit 5—25 ccm Reagenzlg. (3<sup>o</sup>/ig. Vanillyliden-Benzidinlg. in 50<sup>o</sup>/ig. Essigsäure) versetzt. Nach 3—5 Stdn. wird der Nd. auf einem Blaubandfilter (SCHLEICHER & SCHÜLL) gesammelt u. mit 30—100 ccm Waschl. (10 ccm Reagenzlg. mit W. auf 400—500 ccm verd.) ausgewaschen. Hierauf wird das Filter mit Nd. vorsichtig verascht u. zu  $\text{WO}_3$  verglüht. — B: Durch Zusatz von 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur  $\text{WO}_4^{--}$ -Lsg. u. Reagenzlg. in der Kälte bildet sich das Sulfat des Vanillyliden-Benzidins, welches das amorphe Wolframat mit niederreißt u. ein besseres Filtrieren ermöglicht. Nach  $\frac{1}{4}$  Stde. kann der Nd. bereits filtriert u. wie unter A weiterbehandelt werden. — Mittlere Abweichung: Nach Verf. A für 0,0079—0,044 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  + 0,60%, für 0,06—0,4 g nur + 0,13%. — Nach B: Für 0,006—0,038 g + 2,3% u. 0,05—0,36 g nur + 0,03%. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 10. 518—26. Nov. 1938. Prag, Tschech. Polytechnikum, Inst. f. analyt. Chemie.) NEELS.

**V. Hovorka**, *Bestimmung von Molybdän mit Vanillyliden-Benzidin*. (Vgl. vorst. Ref.) Alkalimolybdatslg. geben mit Vanillyliden-Benzidin in essigsaurer Lsg. in der Kälte einen sehr feinen rotbraunen Nd., der sich durch vorsichtiges Verglühen bei höchstens 400° in  $\text{MoO}_3$  überführen läßt. In der Wärme ist der Nd. besser filtrierbar.



Alkalisalze werden vom Nd. absorbiert. Vf. untersucht den Einfl. der Temp., der Waschfl. u. der Absitzzeit. — Vorschrift: Etwa 0,008—0,40 g Alkalimolybdat werden in 20—80 ccm W. zum Sieden erhitzt, mit 5—30 ccm Reagenslg. (3%<sub>ig</sub>. Vanillyliden-Benzidinlg. in 50%<sub>ig</sub>. Essigsäure) versetzt u. 1/2 Min. kochend gehalten. Nach 3 bis 5 Stdn. wird der Nd. auf einem Blaubandfilter (SCHLEICHER & SCHÜLL) gesammelt u. mit 30—100 ccm Waschfl. (20 ccm Reagenslg. mit W. auf 500 verd.) gewaschen. Das Filter mit Nd. wird im Porzellantiegel über kleiner Flamme vorsichtig versacht u. schließlich im elektr. Ofen bei 400° zu MoO<sub>3</sub> verglüht. — Mittlere Abweichung: Für 0,1—0,38 g Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O + 0,07, — 0,03 u. + 0,02% u. für 0,018—0,048 g + 0,46%<sub>o</sub>. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 10. 527—33. Nov. 1938.) NEELS.

L. Szebellédy und B. Viczian, *Die reduktometrische Bestimmung des Goldes mittels arseniger Säure*. Überführen des AuCl<sub>3</sub> (1 ccm 0,2-n. Lsg.) durch NaBr (1 g) in Na(AuBr<sub>4</sub>) (in verd. Lsg. intensiv orange) u. Red. mittels As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. (0,1-n.) zu farblosem Na(AuBr<sub>2</sub>) in HCl-saurer Lsg. (2-n.). Na(AuBr<sub>2</sub>) zerfällt leicht im Sinne folgender Gleichung: 3 Na(AuBr<sub>2</sub>) = Na(AuBr<sub>4</sub>) + 2 NaBr + 2 Au. Das so entstandene Na(AuBr<sub>4</sub>) zeigt einen Mehrverbrauch an As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. an. Vff. stabilisieren deshalb das sich bildende Na(AuBr<sub>2</sub>) durch Zusatz von Gelatine (2 ccm 1%<sub>ig</sub>. u. erhalten gute Ergebnisse. Zur besseren Erkennung des Endpunktes der Titration wird bei 90—95° anstatt bei 50° titriert. Luftsauerstoff war ohne Einfluß. In Ggw. von Ag u. farbigen Ionen ist die Titration nicht durchführbar. An Fremdsalzen stören in größeren Mengen: NaSnCl<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, KBr, NaBr, LiCl, MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, in Mengen > 2 g: (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb · 3 H<sub>2</sub>O, 3 CdSO<sub>4</sub> · 8 H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 24 H<sub>2</sub>O, in Mengen > 3 g: SrBr · 6 H<sub>2</sub>O, in Mengen > 1 g: HgCl<sub>2</sub>, Bi(OH)<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> u. MnSO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (> 0,5 g). (Österr. Chemiker-Ztg. 41. 431—35. 5/12. 1938. Budapest, Königl. Ungar. Pásmány Péter-Univ., Analyt. Pharmazeut. Inst.) NEELS.

B. G. Karpow und G. S. Ssawtschenko, *Über die colorimetrische Bestimmung des Platins*. Nach der Meth. von DAVIS (Red. mit SnCl<sub>2</sub>) kann man Pt im Konz.-Bereich von 0,1—0,05 mg Pt in 2 ccm bestimmen. Mittels der KJ-Meth. (Überführung von PtCl<sub>6</sub>'' in das intensiv rot gefärbte PtJ<sub>6</sub>'') kann die Best. im Konz.-Bereich 0,4 bis 0,05 mg erfolgen. Die Genauigkeit der Best. schwankt zwischen 2 u. 7%<sub>o</sub>. (Ann. Secteur Platine Mét. préc. [russ.: Iswestija Ssektora fisiko-chimitscheskogo Analisa] 15. 125—28. 1938.) ERICH HOFFMANN.

N. A. Figurovski, *Colorimetrische Bestimmung kleiner Platinmengen in Salpetersäure und anderen Produkten*. 1/2 l der zu untersuchenden HNO<sub>3</sub> wird eingedampft, der Rückstand geglüht u. Königswasser zugesetzt. Die entstehende Lsg. wird zur Sirupkonsistenz eingedampft, konz. HCl zugesetzt u. fast bis zur Trockne eingedampft. Man setzt noch einmal HCl zu, dampft zur Sirupkonsistenz ein, verd. mit dest. W. u. filtriert. Das Filtrat wird auf 25 ccm verdünnt. 10 ccm des Filtrates werden in einen Scheidetrichter getan, 10 ccm SnCl<sub>2</sub>-Lsg. u. 10 ccm Äthylacetat zugesetzt. Man mischt durch. Die entstehenden gefärbten Red.-Prodd. werden von dem Äthylacetat aufgenommen. Die Färbung der Äthylacetatschicht wird mit einer Etalonlg. von bestimmtem Pt-Geh. verglichen. — Ähnlich verfährt man bei der Best. von Pt in anderen Produkten. Man kann nach dieser Meth. noch 3 × 10<sup>-5</sup> g Pt bestimmen. (Ann. Secteur Platine Mét. préc. [russ.: Iswestija Ssektora Platiny i drugich blagorodnych Metallow] 15. 129—35. 1938.) ERICH HOFFMANN.

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Marcel Paget und Pierre Baudet, *Cadmiumhydrat als Klärmittel für biologische Flüssigkeiten*. Man versetzt 1,3 ccm Blut mit 0,5 ccm 20%<sub>ig</sub>. CdSO<sub>4</sub>-Lsg., dann mit 0,7 ccm 1/1-n. NaOH, verd. auf 30 ccm. (Bull. Biologistes Pharmaciens 1938. 436 bis 437.) MANZ.

A. D. Marenzi und R. Gerschman, *Photometrische Kaliumbestimmung in biologischen Medien*. (Vgl. C. 1933. I. 1660. 1939. I. 202.) Die K-Best. in Blut, Urin usw. nach der früher angegebenen Meth. kann vorteilhaft photometr. ausgeführt werden. Der Extinktionskoeff. für Co-Konz., die 1 mg K äquivalent sind, beträgt bei Anwendung des Filters S 61 im PULFRICH-Photometer 2,017; aus der gefundenen Extinktion E ergibt sich also die K-Konz. in % nach 49,58 E. (An. Farmac. Bioquim. 9. 85—90. 30/9. 1938. Buenos Aires, Med. Fak., Physiol. Inst.) R. K. MÜLLER.

A. Eldahl, *Porphyrine und klinische Methoden zu ihrem Nachweis*. Allg. Übersicht über die verschied. Porphyrinbestimmungsmethoden. (Acta med. scand. 47. 538—46. 1938. Kopenhagen, Bispebjerg Hospital.) ABDERHALDEN.



**Howard W. Robinson, J. Walde Price und Corinne G. Hogden**, *Die Bestimmung von Albumin und Globulin im Blutserum*. II. Mitt. *Trennung der Fraktionen durch Zentrifugieren mittels der Winkelzentrifuge*. (I. Mitt. vgl. C. 1938. I. 2600.) In einer früheren Mitt. zeigten Vff., daß im Filter ein bestimmter Anteil lösl. Proteine festgehalten wird. Daher ist es erforderlich, den 1. Teil des Filtrates zu verwerfen, da hier ein Verlust an Albumin auftritt. Die Trennung des gefällten Globulins von dem Albumin wird mit 1,50 Mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. vorgenommen u. dann zentrifugiert. Die Ergebnisse von vergleichbaren Bestimmungen von Albumin, die durch Filtration u. Zentrifugieren vorgenommen wurden, ergeben 0,07 g/100 cem. Die Vorteile der Meth. liegen vor allem darin, daß durch Elimination des Filterpapiers ein Verlust vermieden wird u. somit kleinere Mengen Serum zur Unters. kommen können. (J. biol. Chemistry 126. 207—12. Nov. 1938. Cincinnati, Univ. College of Med. Dep. of Pediatrics.) BAERTICH.

**Howard W. Robinson, J. Walde Price und Corinne G. Hogden**, *Die Bestimmung von Albumin und Globulin im Blutserum*. III. Mitt. *Die Fällung des Globulins bei 25° durch Natriumsulfat*. (II. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Aus den Verss. der Vff. ergibt sich, daß die Fällung des Albumins u. des Globulins u. deren Trennung mittels 1,50 Mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit genügender Sicherheit bei 25° durchgeführt werden können u. daß man nicht bei 38° arbeiten muß. (J. biol. Chemistry 126. 213—16. Nov. 1938.) BAERTICH.

**A. F. Richter und V. Wachtfajdl**, *Über den Differenzstickstoff*. Die Verss. der Vff. mit Trichloressigsäure als Enteiweißungsmittel von Blutserum haben ergeben, daß diese Säure, weder nach vorhergehender Verdünnung des Serums mit W. noch bei Erhöhung der Säurekonz. auf 25%, einen Einfl. auf den Gesamtstickstoffgeh. der Nichteisweißstoffe ausübt. Übersteigt die Säurekonz. aber 25%, so gehen Albumoseanteile u. Eiweiß in Lsg., wodurch der Gesamtstickstoff der Nichteisweißstoffe erhöht wird. Diesem Ergebnis widersprechen die Befunde von HILLER u. VAN SLYKE (J. biol. Chemistry 53 [1922]. 253), die fanden, daß bereits bei einer Behandlung mit einer 2,5%ig. Trichloressigsäure Polypeptide in Lsg. gehen. Vff. erklären diesen Widerspruch damit, daß jene Blut analysierten, während sie Blutserum untersuchten; sie konnten nachweisen, daß durch Trichloressigsäure Polypeptide ins Filtrat gehen oder durch Eiweiß mitgerissen werden. Auch die Technik der Enteiweißung scheint sehr wichtig zu sein. Schließlich diskutieren Vff. die verschied. Enteiweißungsmethoden. Den höchsten Stickstoffgeh. an Nichteisweißstoffen mit 32,35% fanden sie mit Sulfosalicylsäure, den niedrigsten mit 13,83% mit Aceton. Die Unterschiede im Stickstoffgeh. nach den verschied. Verff. führen Vff. auf Extraktion u. weniger auf Proteolyse zurück. Phosphorwolframsäure erwies sich als ungeeignet für die Enteiweißung, da diese Säure Aminosäuren ausfällt u. Polypeptide, wie die Verss. mit Leucylglycylglycin. Kreatinin u. Glutathion bestätigten, zum Teil löst. (Časopis českoslov. Lékárnictva 18. 179—86. Prag, Univ.) ZINECKER.

**W. Kleber**, *Die Blutalkoholprobe*. Übersicht. (Z. Spiritusind. 62. 25—28; Brennerei-Ztg. 56. 18—19. 1939. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) KANITZ.

**Henry Bauer und Millard F. Gunderson**, *Die Bestimmung von Sulfanilamid in Milch*. Vff. wandten folgende Reagenzien an: 20% Trichloressigsäure, 0,1-n.  $\text{NaNO}_2$ , 1% alkal. Thymol, 10-n.  $\text{NaOH}$ , sowie eine Reihe von Standardlsgg. von Sulfanilamid. Die Fehlergrenzen, die mit der Meth. (Einzelheiten vgl. Original) durchgeführt wurden, liegen innerhalb 0,4—4%, innerhalb 24 Stdn. schwanken die Proben zwischen 0,6—4%. Die Ergebnisse mit menschlicher Milch waren enttäuschend. Bei Verfütterung an Ziegen konnte nur 0,278% der gesamten Menge wiedergefunden werden. (Cornell Veterinarian 28. 299—304. Okt. 1938. Omaha, Univ. of Nebraska, College of Med., Dep. of Path. and Bact.) BAERTICH.

**R. Fabre und P. Oficjalski**, *Anwendung der Elektrodialyse auf die Extraktion der Alkaloide*: II. *Toxikologischer Nachweis des Strychnins*. Die in der I. Mitt. (C. 1939. I. 1000) beschriebene Meth. eignet sich bes. zur Abtrennung des Strychnins aus tier. Organen in toxikolog. Fällen, da fast das gesamte Alkaloid wiedergefunden wird, während der STAS-OTTOsche Gang nur Bruchteile liefert. (J. Pharmac. Chim. [8] 28. (130.) 369—75. Paris.) HOTZEL.

**Oskar Hepp und Walter Schweder**, Kiel, *Onkometer zur Bestimmung des kolloid-osmotischen Druckes in Flüssigkeiten* mit einer dialyt. Membran, gegen welche die zu messende Fl. mit Hilfe eines Druckflaschensystems gepreßt wird, sowie mit einer Meßcapillare, dad. gek., daß 1. die Meßcapillare auf der Seite des Ultrafiltrates angeordnet



u. so weit in die als Unterlage der Membran dienende geschliffene Glasplatte eingelassen ist, daß die Mündung der Capillare in der Ebene der Auflagefläche der Glasplatte liegt. 2. die dialyt. Membran auf Seide oder einer dieser an Glätte u. Porosität entsprechenden Zwischenlage gegen eine völlig ebene Fläche gelagert ist. 3. der Serumraum durch einen den Ansatzstützen des Schlauches zum Druckflaschensystem tragenden Deckel abgeschlossen ist, der durch eine besondere seitlich dichtende Gummidichtung abgedichtet u. festgehalten wird. (D. R. P. 669 342 Kl. 421 vom 20/9. 1936, ausg. 23/12. 1938.)

M. F. MÜLLER.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.** (Erfinder: Fritz Lieneweg), Berlin-Siemensstadt, *Elektrometrische Überwachung von oxydierenden oder reduzierenden Lösungen* unter Verwendung der für diesen Zweck bekannten Meßelektroden aus unangreifbaren Stoffen, z. B. Platin, dad. gek., daß 1. zur Best. der Oxydations- oder Red.-Potentiale als Vergleichselektroden von der zu untersuchenden Lsg. nicht angreifbare Elektroden verwendet werden, mit denen sich unabhängig von dem benutzten Oxydations- oder Red.-Mittel der  $p_H$ -Wert der Lsg. eindeutig bestimmen läßt, z. B. Glaselektroden; — 2. die Oxydations- bzw. Red.-Kraft unabhängig vom  $p_H$ -Wert durch Gegeneinanderhalten der Meßelektrode u. der nur vom  $p_H$ -Wert abhängigen Vergleichselektrode unmittelbar bestimmt wird. 6 weitere Unteransprüche. — Zeichnung. (D. R. P. 668 764 Kl. 421 vom 9/6. 1935, ausg. 10/12. 1938.)

M. F. MÜLLER.

**Imperial Chemical Industries of Australia and New Zealand, Ltd.**, Melbourne, Victoria, Australien, übert. von: **Imperial Chemical Industries Ltd., Frederick Wardle Haywood, Claude Henry Bosanquet und John Lindon Pearson**, England, *Bestimmung geringer Mengen von Gasen oder Dämpfen in Gasgemischen*, bes. von solchen Bestandteilen, die durch  $H_2SO_4$  unter Wärmeentwicklung absorbiert werden. Solche Bestandteile sind z. B.  $NH_3$ , W.-Dampf u.  $O_2$ , der zuvor auf katalyt. Wege in Ggw. von  $H_2$  zu  $H_2O$  red. wird. Die Menge des absorbierten Gases wird durch die Wärmesteigerung, die genau gemessen wird, bestimmt. (Aust. P. 105 379 vom 29/12. 1937, ausg. 3/11. 1938. E. Prior. 26/2. 1937.)

M. F. MÜLLER.

**Degea A.-G. (Auergesellschaft)**, Berlin, *Analytische Feststellung der Anwesenheit von Gasen oder suspendierten Stoffen in der Luft* unter Verwendung von farblosen oder gefärbten Gelen, die auf Trägermaterial, wie Glas oder Quarz, niedergeschlagen u. dann aktiviert wurden. (Belg. P. 425 989 vom 26/1. 1938, Auszug veröff. 5/7. 1938. D. Priorr. 28/1. 1937 u. 19/1. 1938.)

M. F. MÜLLER.

**Comp. des Forges de Châtillon, Commentry et Neuves-Maisons**, Frankreich, *Büretten-Gasanalysenapparat*, bes. für geringe Gas mengen. Zur Vermeidung von Verlusten werden die vom Gas zu durchstreichenden Räume mit möglichst wenig totem Raum verbunden. Das Gas wird aus einem mit Fl. gefüllten Hochbehälter durch kommunizierende Leitungen gefördert. Zum Reinigen des App. wird der Hochbehälter mit einer Reinigungsfl. gefüllt, von wo aus alle Teile des App. durchflossen werden. — Zeichnung. (F. P. 832 905 vom 26/5. 1937, ausg. 6/10. 1938.)

M. F. MÜLLER.

**Charles Ferguson**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Bestimmung von geringen Mengen Äthylalkohol in Gasen, besonders in Atemluft von Personen* unter Verwendung einer SCOTT-WILSONschen Lsg., die erhalten wird aus einer Lsg. aus 10 g Hg (CN) $_2$ , 180 g NaOH u. 120 ccm W. durch Zusatz von 400 ccm einer 0,7268%ig.  $AgNO_3$ -Lsg., u. ferner einer Testlg., die 0,333 g  $K_2Cr_2O_7$ , 50 ccm  $H_2SO_4$  u. 50 ccm W. enthält. Die Testlg. ist normalerweise gelb u. färbt sich bei Anwesenheit von A. blau. — Zeichnung. (A. P. 2141 646 vom 10/3. 1936, ausg. 27/12. 1938.)

M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Diagnostisches Verfahren*. Zur Ermittlung von Schwangerschaft oder bösartigen Geschwülsten wird die aktivierende Wrkg. des Serums der Vers.-Personen auf unvollständig aktivierte Methylglyoxalase mit dem Verh. von n. Serum verglichen. Bei Geschwulstkranken liegt die Aktivierung unter, bei Schwangerschaft über der Norm. Das Blut bestrahlter Geschwulstkranker zeigt n. Werte. (D. R. P. 668 891 Kl. 30 h vom 1/10. 1936, ausg. 12/12. 1938.)

HOTZEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Bestimmung des Vorhandenseins bösartiger Geschwülste* durch Best. der durch Sulphydrylverbb. (Cystein) verursachten Verzögerung der Blutgerinnung. Beim Geschwulstkranken ist die Gerinnungszeit kürzer als beim Gesunden. (D. R. P. 668 892 Kl. 30 h vom 1/10. 1936, ausg. 13/12. 1938.)

HOTZEL.



- Jean Bureau, Les méthodes actuelles de l'analyse spectroscopique. Paris: Hermann et Cie. (40 S.) 8°. 15 fr.
- Carl J. Engelder, Laboratory record book of quantitative analysis. 2nd ed. New York: Wiley. 1938. (98 S.) 8°. 1.00.
- Ernest H. Swift, A system of chemical analysis (qualitative and semi-quantitative) for the common elements. New York: Prentice-Hall. 1939. (610 S.) 8° buck. 6.00; school ed. 4.25.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Th. Schiel**, *Neue Wege der Flüssigkeitsmessung*. Beschreibung einer Reihe neuentwickelter Bauarten u. Anordnungen: Mengenzähler (Trommelzähler, Kolbenzähler u. Turbinenzähler), Durchflußmesser u. Vorr. zur Mengenabfüllung. (Siemens-Z. 18. 506—15. Dez. 1938. SIEMENS & HALSKE A.-G., Wassermesser-Abt.) SKALIKS.

**W. M. Lansford**, *Ein magnetischer Strömungsmesser*. In einem horizontalen unmagnet. Rohr ist ein Stabmagnet beweglich aufgehängt. Als Anzeigevorr. dient eine außen befindliche drehbare Magnetnadel, die auf einer Skala die Stellung des durch den Fl.-Strom im Rohr abgelenkten Stabmagneten anzeigt. (Mech. Engng. 61. 20—21. Jan. 1939. Urbana, Univ. of Illinois.) SKALIKS.

**Wilhelm Drobek**, *Neue Werkstoffe für den Rohrleitungsbau*. Es wird über Erfahrungen berichtet, die seit Anfang 1937 aus Verss. in den Städt. Rohrnetzbetrieben von Breslau mit neuen Werkstoffen gesammelt wurden: Mipolam, Hartporzellan, Glas, Asbestzement, Neoresit. Ergebnisse vgl. im Original. (Gas- u. Wasserfach 81. 772—77. 29/10. 1938. Breslau, Städt. Rohrnetzbetriebe [Gas u. Wasser].) SKALIKS.

**Wollenberg**, *Rührwerke ohne Stopfbüchse mit Untenantrieb*. Es wird eine in der Praxis erprobte, für Labor. u. Betrieb geeignete Bauart angegeben (Zeichnung), bei welcher ein Rohr flüssigkeitsdicht u. senkrecht am Boden des Behälters befestigt ist. Durch dieses oben u. unten offene Rohr wird die Rührwelle von unten eingeführt u. ragt oben über den Rohrrand hinaus, so daß dort die eigentliche Rührvorr. befestigt werden kann. (Chemiker-Ztg. 62. 902. 14/12. 1938. Berlin.) SKALIKS.

**Robert Schirmer**, *Die Diffusionszahl von Wasserdampf-Luftgemischen und die Verdampfungsgeschwindigkeit*. Durch Diffusionsverss. mit sehr kleinen Belastungen wurden die Werte von WINKELMANN u. MACHE (1910) für die Diffusionszahl Wasserdampf-Luft bestätigt. Die gemessenen Diffusionszahlen  $D$  können durch die empir. Formel  $D = (0,083/p_0) (T/273)^{1,81}$  dargestellt werden, wobei  $p_0$  der Gesamtdruck in kg/qcm u.  $T$  die absol. Temp. ist. — Dagegen wurde durch Verss. mit großen Belastungen, bei denen die Temp. der W.-Oberfläche gemessen wurde, festgestellt, daß bei Diffusionsverss. keine Dampfdrucksenkung an der W.-Oberfläche auftritt. (Z. Ver. dtsh. Ing. Beih. Verfahrenstechn. 1938. 170—77. München.) SKALIKS.

**W. Fischer**, *Grundfragen bei der Destillation von Vielstoffgemischen*. Während die Berechnung von App. zur Dest. von Zweistoffgemischen durch zahlreiche Arbeiten weitgehend geklärt ist, bestehen hinsichtlich der rechner. Behandlung der Dest. von Vielstoffgemischen noch viele Unsicherheiten. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie eine überschlägige Berechnung möglich ist, indem vom Dampfdruck u. von mittleren, temperaturabhängig festgestellten Wärmewerten ausgegangen wird. Eine andere Möglichkeit zur Berechnung der App. besteht darin, daß in höchstwirksamen Labor.-Geräten Modellverss. durchgeführt werden, die es erlauben, die Wrkg. von Austausch-säulen zu beurteilen. Abschließend werden Verss. mit einem Bzl.-Toluolgemisch mitgeteilt, das in einer Füllkörpersäule von 300 mm Durchmesser dest. wurde. (Z. Ver. dtsh. Ing. Beih. Verfahrenstechn. 1938. 178—84. Duisburg-Meiderich.) SKALIKS.

**H. Guinot** und **F. W. Clark**, *Azeotrope Destillation in der Industrie*. Inhalt ident. mit der C. 1939. I. 1815 referierten Arbeit. (Chem. Age 39. 351—53. 5/11. 1938.) SCHINDLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Filtrieren von Flüssigkeiten*. Als Material für die Filtertücher, Filze oder für andere durchlässige Schichten wird Fasermaterial aus *Chlorkautschuk* verwendet. Die Fil. können chem. wirksam, bes. stark alkal. sein, sie dürfen nur keine organ. Lösungsmittel für die Chlorkautschuk-fäden enthalten. (E. P. 492 956 vom 26/2. 1937, ausg. 27/10. 1938.) M. F. MÜLLER.



**Simon-Carves Ltd.**, Stockport, **William Edward Raybould**, Sutton Coldfield, und **Leslie Wright**, Notton, England, *Abtrennung der festen Anteile aus Flüssigkeiten durch Filtrieren*. Zur leichteren Abtrennung der beim Filtrieren durchgelaufenen festen Anteile, z. B. beim Filtrieren von *Kohlenschlämmen*, wird dem durchgelaufenen Filtrat ein Flockungsmittel, wie *Kalk*, *Leim* oder *gelbildende Stärke*, zugesetzt u. dieses dann nochmals durch das Filter geleitet. (E. P. 492 039 vom 13/3. 1937, ausg. 13/10. 1938.)

M. F. MÜLLER.

**International Combustion Ltd.**, England, *Aufbereitung von Flüssigkeiten, in denen Feststoffe suspendiert sind*, wie Kohlewasschwässer, Trink- u. Abwässer. Um die festen Stoffe auszuflocken, werden der Fl. Flockungsmittel, bestehend aus Stärke oder ähnlichen Stoffen, u. außerdem lösl. Salze, z. B.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaCNS}$  oder Ätzalkalien oder verd. Säuren zugesetzt. Das Ausflocken geschieht bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temp., die  $50^\circ$  nicht übersteigt. — 107 kg Kartoffelstärke werden mit 102 kg W. u. anschließend mit 288 kg einer Salzlsg. verrührt; diese wird erhalten durch Auflösen von 412 kg  $\text{CaCl}_2$  (70—75%ig), 102 kg  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  u. 40 kg  $\text{ZnCl}_2$  in 3521 Wasser. Die gelatinierte Stärkelsg. wird gerührt, bis sie gleichmäßig u. klumpenfrei ist. Vgl. E. P. 470 062; C. 1938. I. 798. (F. P. 833 314 vom 5/2. 1938, ausg. 19/10. 1938.)

M. F. MÜLLER.

**Association of American Soap & Glycerine Producers, Inc.**, New York, übert. von: **Kenneth Harry Hoover**, Deerfield, Ill., V. St. A., *Frostschutzmittel*, bestehend aus einem Gemisch eines *mehrwertigen Alkohols*, wie *Glycerin*, W. u.  $1/50$ — $2/0$  *Harnstoff*. Vgl. Can. P. 366 297; C. 1938. I. 195. (Can. P. 377 384 vom 20/9. 1935, ausg. 1/11. 1938.)

M. F. MÜLLER.

### III. Elektrotechnik.

**R. E. Ferris** und **G. L. Moses**, *Gesponnenes Glas zur elektrischen Isolation*. Vff. berichten über neuartige Isolationsmaterialien aus gesponnenem Glas. Die Glasfaser wird auf zwei verschied. Weisen hergestellt, indem einmal mit Dampfdruck eine Glaswolle durch Platindüsen hergestellt wird, die dann nach Art der Baumwolle weiter versponnen wird, während man in dem zweiten Verf. von einem kontinuierlichen Faden ausgeht, den man einem ähnlichen Webprozeß wie die Seide unterwirft. Das Endprod. zeichnet sich anderem Isolationsmaterial ähnlichen Aufbaues (Asbest, Baumwolle) gegenüber durch folgende Vorteile aus: Brauchbarkeit bei hohen Temp., große Festigkeit u. Warmfestigkeit, bessere Isolation u. größere DE., große Korrosionsfestigkeit, höhere Wärmeleitung, es ist nicht hygroskop. u. trägt plötzliche Stoßbeanspruchungen besser als Asbest. (Electr. Engng. 57. 480—83. Dez. 1938.)

ADENSTEDT.

**Karl Maier**, *Physik und Technik der Trockengleichrichter*. Allg. Aufbauschema. Vgl. mit einer indirekt geheizten Glühkathode. Ersatzschema des Trockengleichrichters. Bedeutung der Eigenkapazität. (Arch. Elektrotechn. 32. 799—805. 17/12. 1938. Berlin.)

SKALKS.

**Robert Müller**, *Elektrochemische Gewinnung nichtmetallischer Stoffe*. Von den elektrochem. Prozessen, die in letzter Zeit große techn. Bedeutung gewonnen haben, bespricht Vf. die W.-Elektrolyse (zur Gewinnung der gasförmigen Komponenten u. zur Anreicherung des schweren  $\text{H}_2\text{O}$ ); die W.-Reinigung (elektroosmot. Entsalzung); die Chloralkalielektrolyse (Diaphragma u. Hg-Verf.) u. Hypochloridardarst., sowie die Darst. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (Chemiker-Ztg. 62. 621—24. 642—45. 31/8. 1938.)

ADENSTEDT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Elektrolyse von wässrigen Salzlösungen*, bes. von Alkalimetallsalzlsgg., unter Anwendung einer vertikalen fließenden Hg-Kathode. Dabei wird eine Spannung von 3,7 V u. eine Stromdichte von 1,200 Amp. auf den qm unter Anwendung eines Hg-Stromes von 4 l in der Min. eingehalten. (Ind. P. 25 055 vom 21/3. 1938, ausg. 26/11. 1938.)

M. F. MÜLLER.

**Bamag-Meguín Akt.-Ges.**, Berlin, *Gehäuse für elektrolytische Zellen*, bestehend aus einem Gemisch von *Asbest* u. *Zement*, dem gegebenenfalls *Kalkstein* zugesetzt wird. Es werden z. B. angewandt 10—50% Asbest u. 10—35% Kalkstein auf 50—80% Zement. Das Gemisch wird mit W. gegebenenfalls unter Zusatz eines Bindemittels angerührt u. dann unter hohem Druck bei gewöhnlicher Temp. verformt. Zum gas- u. fl.-dichten Verkitten u. Überziehen der M. wird ein Gemisch von Bitumen mit Füllmitteln, wie Asbest, Zement oder Talkum, benutzt. — Zeichnung. (E. P. 493 605 vom 5/4. 1938, ausg. 10/11. 1938. D. Priorr. 28/4. u. 3/8. 1937.)

M. F. MÜLLER.



**Canadian General Electric Co., Ltd.**, Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **Frank M. Clark** und **Ralph A. Ruscetta**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Flüssiger Elektrolyt* für elektr. Zellen, die Elektroden aus auferrollten dünnen Metallblättern enthalten. Der Elektrolyt enthält  $NH_4$ -Salze der Bor-, Milch- u. Essigsäure, u. zwar im Gemisch von 36—60% Borsäure, 32—20% Milchsäure u. 32—20% Essigsäure. (Can. P. 377 392 vom 5/11. 1936, ausg. 1/11. 1938.) M. F. MÜLLER.

**General Electric Co.**, New York, V. St. A., übert. von: **Vitaly Grosse**, Berlin-Lichterfelde, *Gasschalterlöschrohr*, bestehend aus (Thio-)Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodd. u. Fäden aus Phthalsäure-Glycerin- oder (Äthylen-) Glykol-Kondensationsprodd. zur mechan. Verstärkung. (A. P. 2 142 840 vom 7/4. 1938, ausg. 3/1. 1939. D. Prior. 29/6. 1937.) STREUBER.

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin (Erfinder: **Herrmann Burmeister**, Berlin-Spandau, und **Vitaly Grosse**, Berlin-Lichterfelde-West), beziehungsweise **Licentia Patent-Verwaltungs-G. m. b. H.**, beziehungsweise **Société Générale de Constructions Electriques et Mécaniques (Alsthom)**, Frankreich, *Elektrischer Gasschalter mit Lichtbogenlöschung durch Löschgas*, das durch den Abschaltlichtbogen aus den Wandungen des Schaltraumes freigemacht wird. Die Wandungen bestehen aus Harnstoffkunstharz; zur Versteifung dienen flächenförmige dünnwandige (perforierte) Einlagen aus Hydratcellulose (Fiber). Die Herst. kann durch Aufwickeln von mit dem Kunstharz überzogenen Fiberbahnen geschehen. Durch die Perforierung wird ein Abblättern der dem Lichtbogen ausgesetzten Schichten verhindert. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 154 392 Kl. 21 c<sub>4</sub> vom 16/6. 1937, ausg. 26/9. 1938, bzw. Schwz. P. 197 975 vom 5/6. 1937, ausg. 16/8. 1938, bzw. F. P. 823 126 vom 16/6. 1937, ausg. 14/1. 1938. Sämtlich D. Prior. 20/6. u. 30/11. 1936.) STREUBER.

**A.E.G.-Union Elektrizitäts-Gesellschaft**, Wien, beziehungsweise **Sigwart Ruppel**, Berlin, *Elektrischer Schalter mit Lichtbogenlöschung durch Druckgas*. Die Oberfläche der Schaltkammer besteht aus zwei Stoffarten, von denen die eine hauptsächlich zum mechan. Aufbau der Schaltkammer dient (Hartgummi, Fiber, Holz, Hartpapier, Viskose, Hartleinen), während die andere  $[(NH_4)_2CO_3, NH_4NO_3]$  hauptsächlich das Löschgas abgibt. Durch Zugabe von  $CaCO_3, Al_2O_3, SiO_2, MgO$ , Gips, Talkum, Speckstein u. dgl. kann die Gasabgabe geregelt werden. Zum mechan. Aufbau können auch poröse anorgan. Stoffe (Ton, Porzellan, gesinterte Metalloxyde, Glimmer, Asbest) dienen. (Oe. P. 151 519 Kl. 21 c<sub>4</sub> vom 15/2. 1936, ausg. 25/11. 1937, bzw. Schwz. P. 191 319 vom 14/2. 1936, ausg. 16/8. 1937. Beide D. Prior. 16/2. 1935.) STREUBER.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Löschflüssigkeit für Expansionsschalter*, bestehend aus Glykol mit einem Zusatz von 20—35% (dest.) Wasser. Die Fl. hat einen sehr tief liegenden E. u. benetzt die aus Hartpapier bestehenden Schaltkammerwände gut, ohne sie merklich anzugreifen. (F. P. 835 618 vom 23/3. 1938, ausg. 27/12. 1938. D. Prior. 2/4. 1938.) STREUBER.

**British Thomson-Houston Co. Ltd.**, London, England, *Hohler Isolator*. Der abgeschlossene Hohlraum des Isolators ist mit festem Schaum aus Asphalt-, Bitumen- oder Gummimasse oder Glas gefüllt. In dem Schaum befindet sich ein trockenes Gas. (E. P. 484 788 vom 30/11. 1937, ausg. 9/6. 1938. D. Prior. 5/12. 1936.) STREUBER.

**Corning Glass Works**, übert. von: **John C. Hostetter**, West Hartford, Conn., und **Jesse T. Littleton**, Corning, N. Y., V. St. A., *Elektrischer Isolator mit irisierender Oberfläche*. Um Koronaverluste u. Rundfunkstörungen zu verhindern, versieht man die Isolatoren mit leitenden irisierenden Oberflächen, z. B. durch Aufspritzen von  $SnCl_2$  auf den 600—750° heißen Isolator. Da diese Überzüge leicht verwittern, bringt man darüber zum Schutz einen zweiten, schlechtleitenden irisierenden Überzug durch Aufspritzen von  $FeCl_2$  oder  $TiCl_4$  an. (A. P. 2 133 768 vom 7/9. 1937, ausg. 18/10. 1938.) STREUBER.

**British Thomson-Houston Co. Ltd.**, London, England, *Keramischer Isolator mit Festigkeitserhöhender Glasur*. Der Isolator besteht aus keram. M. mit möglichst geringer Wärmedehnungszahl ( $4 \cdot 10^{-6}$ ) u. einer Glasur, deren Wärmedehnungszahl geringer ist als die der keram. M. ( $3,3—3,5 \cdot 10^{-6}$ ). Die Glasur steht dann infolge ihrer geringeren Kontraktion bei der Abkühlung nach dem Brande unter einem starken mechan. Druck, wodurch eine wesentliche Erhöhung der mechan. Festigkeit des Isolators hervorgerufen wird. Wichtig ist bei der Herst. langsames Anwärmen (54 Stdn.) u. langsame Abkühlung (40 Stdn.), damit keine inneren Spannungen auftreten. Beispiel für die Zus. des keram. Körpers: 72,65 (%)  $SiO_2$ , 23,16  $Al_2O_3$ , 3,08  $K_2O$ , 0,85  $Na_2O$ , 0,14  $CaO$ ; einer weißen Glasur: 64  $SiO_2$ , 17,8  $Al_2O_3$ , 3,06  $K_2O$ , 0,5  $Na_2O$ , 8,54  $CaO$ , 5,65  $ZnO$ ,



1,7 MgO; einer braunen Glasur: 64,3 SiO<sub>2</sub>, 13,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,12 K<sub>2</sub>O, 0,34 Na<sub>2</sub>O, 10,22 CaO, 7,8 Oxidfarben. (E. P. 493 599 vom 21/3. 1938, ausg. 10/11. 1938. A. Prior. 20/3. 1937.) STREUBER.

**Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin, Elektrischer Isolierstoff aus aufgelockerter Viskose.** Schwammförmige, nach dem Viskoseverf. hergestellte Hydrat-cellulose wird mit einer (20%/ig.) wss. Dispersion einer polymeren Acrylsäureverb. oder eines Vinylpolymerisates getränkt. Dabei tritt die gleiche Quellung wie bei Tränkung mit W. ein. Bei der nachfolgenden Trocknung lagert sich das in der Dispersion enthaltene Polymerisat zwischen u. auf der Cellulosemasse an u. verhindert eine zu weitgehende Schrumpfung. (D. R. P. 669 854 Kl. 21 c vom 16/8. 1935, ausg. 5/1. 1939.) STREUBER.

**Tilling-Stevens Ltd., Maidstone, und F. L. R. Brown, Stelling bei Canterbury, England, Elektrischer Akkumulatur.** Der Träger für die akt. M. besteht bei den negativen Elektroden aus einer Pb-freien Legierung, deren Lsg.-Druck wesentlich niedriger ist als die EK. des Elements. (Belg. P. 427 825 vom 29/4. 1938, Auszug veröff. 24/10. 1938. E. Prior. 29/4. 1937.) STREUBER.

**International Latex Processes Ltd., Guernsey, England, Behandlung von Bleiplatten für Akkumulatoren.** Die aus Pb u. PbO<sub>2</sub> bestehenden Platten werden in heißes W. u. dann in eine wss. Kautschukdispersion getaucht, um einen dünnen Kautschuküberzug zu erzeugen. Danach erhitzt man sie in W.-Dampf u. taucht sie wieder in die Dispersion. Zum Schluß wird der Kautschuk in heißem W. vulkanisiert. (Belg. P. 427 416 vom 6/4. 1938, Auszug veröff. 24/10. 1938. It. Prior. 8/5. 1937.) STREUBER.

**H. Wilmotte, Dampremy, Akkumulatorensäule.** Die Anode besteht aus agglomerierter Kohle. (Belg. P. 427 440 vom 9/4. 1938, Auszug veröff. 24/10. 1938.) STREUBER.

**Friedrich Trapp, Tschecho-Slowakei, Leclanché-Element, dad. gek., daß man der ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. eine geringe Menge eines Chlorats, z. B. KClO<sub>3</sub>, zusetzt.** (Tschech. P. 61 246 vom 18/2. 1933, ausg. 25/5. 1938.) KAUTZ.

**Canadian Westinghouse Co. Ltd., Hamilton, Can., übert. von: John H. Ramage, Bloomfield, N. J., V. St. A., Einführungsdraht für elektr. Glühlampen, bestehend aus einer Legierung von 50—51% Ni, unter 1% Co, unter 0,1% C, 0,3—0,5% Mn, unter 0,15% Si, Rest Fe.** Das Material wird durch Erhitzen in H<sub>2</sub> entgast; sein Ausdehnungskoeff. entspricht dem eines weichen Glases. (Can. P. 376 406 vom 26/11. 1935, ausg. 13/9. 1938.) ROEDER.

**Ken-Rad Tube and Lamp Corp., übert. von: Charles H. Mahoney, Owensboro, Ky., V. St. A., Kathode für Entladungsröhren.** Sie besteht aus einem Zylinder mit drei Schichten. Die innere Schicht besteht aus einer Fe-Co-Legierung mit wenigstens 19% Co; sie ist von der äußeren akt. Schicht durch eine eisenlose Zwischenschicht, z. B. aus Ni oder Cu, getrennt, um chem. Rkk. zwischen ihr u. der äußeren Schicht zu verhindern. Die Fe-Co-Legierung der inneren Schicht hat eine hohe magnet. Permeabilität bei hohen Temperaturen. Es soll dadurch verhindert werden, daß das verhältnismäßig starke magnet. Feld der im Innenraum der Kathode angeordneten Heizwicklung störend nach außen auf die Elektronenemission einwirkt. (A. P. 2 140 534 vom 11/1. 1937, ausg. 20/12. 1938.) ROEDER.

**General Electric Co. Ltd., London, John Turton Randall und John Walter Ryde, Wembley, England, Hochdruckmetaldampf Lampe aus Quarz, die von einer Glashülle umgeben ist, deren Innenwand mit Lumineszenzstoff belegt ist.** Es sind Kurven angegeben für die Lumineszenzleistung von Ca-Wolframat, Cd-Silicat, Zn-Cd-Sulfid u. Zn-Orthosilicat in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Leistung dieser Stoffe fällt mit steigender Temp. ziemlich schnell ab u. beträgt bei 200° nur ca. 50% der Leistung bei 0°. Für die Bemessung der Oberfläche der Glashülle mit Rücksicht auf diese Verhältnisse werden Anhaltspunkte gegeben. (E. P. 496 143 vom 27/5. 1937, ausg. 22/12. 1938.) ROEDER.

**Marconi's Wireless Telegraph Co. Ltd., übert. von: Humboldt Walter Leverenz, New Jersey, N. J., V. St. A., Verbesserung von Luminophoren.** Die durch das Zerreiben oder sonstige Zerkleinern eine unregelmäßige oder gestörte Krystalstruktur aufweisende Oberfläche der einzelnen Teilchen eines Luminophorpulvers (z. B. von manganaktiviertem Zinkorthosilicat) wird durch Behandeln mit schwach sauer oder schwach alkal. reagierenden Lsgg. weggelöst oder umkrystallisiert. (Aust. P. 104 823 vom 18/8. 1937, ausg. 15/9. 1938. A. Prior. 29/8. 1936.) SCHREINER.

**Schering Akt.-Ges., Berlin, Luminophor.** ZnS (oder 80% ZnS + 20% CdS) wird aktiviert durch 0,05% einer Aktivatorenmischung aus (6—10 Teilen) Ag u.



(1 Teil) Mn. (F. P. 830 540 vom 8/12. 1937, ausg. 2/8. 1938; Belg. P. 425 046 vom 7/12. 1937, Auszug veröff. 9/6. 1938. D. Prior. 8/12. 1936.) SCHREINER.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, England, *ZnSiO<sub>3</sub>-Luminophor*. ZnO u. SiO<sub>2</sub> (oder beim Erhitzen diese Oxyde ergebende Verb.) u. eine geringe Menge eines üblichen Aktivators (z. B. einer Mn-Verb.) werden in solchen Mengenverhältnissen erhitzt, daß der entstehende ZnSiO<sub>3</sub>-Luminophor 1—20% ZnO mehr als stöchiometrisch erforderlich enthält. (E. P. 493 722 vom 20/4. 1937, ausg. 10/11. 1938. A. Prior. 22/4. 1936.) SCHREINER.

Degea Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Deutschland, *Calciumwolframalumino-phor* mit einem Geh. von 2,5—6,5% Bleiwolframat. (F. P. 833 408 vom 9/2. 1938, ausg. 21/10. 1938. D. Prior. 9/2. 1937.) SCHREINER.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, *Calciumwolframalumino-phor* mit 0,5—2% PbO als Aktivator. Die Grundmasse enthält 1—10% mehr CaO als zur Bldg. von CaWO<sub>4</sub> erforderlich ist. (D. R. P. 666 086 Kl. 22f vom 16/8. 1936, ausg. 25/11. 1938. A. Prior. 22/4. 1936.) SCHREINER.

Herbert J. Reich, Theory and applications of electron tubes. New York: Mc-Graw-Hill. (688 S.) 8°. 5.00.

#### IV. Wasser. Abwasser.

John W. Hood, *Einjährige Erfahrung mit chemischer Flockung*. (Vgl. C. 1939. I. 1420.) Starkes Wachstum von *Beggiatoa* in den Entwässerungsleitungen bei 1—4° W.-Temp. verursachte Anfaulen u. Steigerung des Cl-Bedarfs auf 25—35 mg/l u. wurde durch CuSO<sub>4</sub>-Behandlung behoben; der durch Flockung erhöhte Geh. an freier CO<sub>2</sub> befördert das Algenwachstum in den Verteilungseinrichtungen der Tropfkörper. (Publ. Works 69. Nr. 10. 13—15. Okt. 1938. Ridgewood, N. J.) MANZ.

S. W. Brujewitsch und E. S. Bruck, *Die Bestimmung der Nitrate in Süßwässern nach der Diphenylaminmethode*. Vff. weisen nach, daß das Diphenylaminverf. für die Nitratbest. in Süßwässern von verschied. Nitratgeh. anwendbar ist. Bei kleinen Nitratgehh. (0,01—0,4 mg/l) ist das Reagens von TROFIMOW (C. 1937. I. 4409) vorzuziehen: 10 mg Diphenylamin + 150 ccm W. + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1 l. Bei höheren Nitratkonz. (0,4—0,5 mg/l) wird zweckmäßig das Reagens von RIEHM (C. 1930. II. 2819) angewandt: 50 mg Diphenylamin + 380 ccm W. + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1 l. Bei noch höheren Nitratkonz. wird die Probe mit nitratfreiem dest. W. verdünnt. In den Proben u. Vgl.-Lsgg. soll der NaCl-Geh. 1% betragen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 2144—52. Dez. 1937. Moskau, San. Inst., Hydrochem. Labor.) R. K. MÜLLER.

Eau et Assainissement, Anciens Établissements Ch. Gibault, Frankreich, *Reinigen von Wasser* gemäß dem Verf. des Hauptpatents, darin bestehend, daß man als Filtermaterial in W. unlösl. Stoffe benutzt, die ein großes Adsorptionsvermögen besitzen, z. B. Hochofenschlacke, verschied. Kohlearten, Ziegelstein u. von organ. Stoffen z. B. tern. natürliche oder künstliche celluloseähnliche Produkte. (F. P. 49 106 vom 3/6. 1937, ausg. 7/11. 1938. Zus. zu F. P. 83 1874; C. 1939. I. 1222.) M. F. MÜLLER.

Ernst Berl, Pittsburgh, Penn., V. St. A., *Reinigen von Trinkwasser und Wasser für andere Zwecke*, sowie von Abwässern u. wss. oder nichtwss. Lsgg. u. Fil. unter Verwendung eines Adsorptionsmittels, das ein großes Adsorptionsvermögen für Gase besitzt u. das vor dem Gebrauch in trockenem Zustande mit gasförmigem Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> oder J<sub>2</sub> gesätt. wurde. Solche Adsorptionsmittel sind z. B. akt. Kohle oder Silicagel. Das Zusatzmittel hat für die Fil. nicht nur eine bloße reinigende, sondern auch eine bakterientötende Wirkung. (E. P. 493 069 vom 24/3. 1937, ausg. 27/10. 1938.) M. F. MÜLLER.

Georg Ornstein, Berlin, *Reinigen von Wasser oder Abwasser* durch gemeinsame Einw. von Chlor u. Metall nach Patent 542 343, dad. gek., daß Cl<sub>2</sub>, gegebenenfalls in akt. Form, u. Gemische von Cu u. Ag bzw. von deren Salzen, z. B. Chloriden, angewendet werden. — Zeichnung. (D. R. P. 669 258 Kl. 85 b vom 6/8. 1929, ausg. 20/12. 1938. Zus. zu D. R. P. 542 343; C. 1932. I. 1562.) M. F. MÜLLER.

Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H., Deutschland, *Entfernen von Kohlensäure aus Wasser*, bes. zur Verhinderung der Korrosion, unter Verwendung eines Zersetzungsprod. von Dolomit, das bes. aus MgO u. CaCO<sub>3</sub> besteht. Dieses wird erhalten durch Erhitzen von Dolomit unter einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck bei 650—750°. — Zeichnung. (F. P. 833 370 vom 8/2. 1938, ausg. 20/10. 1938.) M. F. MÜLLER.



**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Fritz Walter und Carl Buff**, Berlin), *Elektrische Verhinderung der Kesselsteinbildung*, wobei eine wechselnde oder pulsierende Spannung an die Wände des zu schützenden Behälters gelegt wird, bes. in Verb. mit gleichzeitigem Hindurchleiten eines Gleichstroms mit Hilfe von Elektroden durch die im zu schützenden Behälter befindliche Fl., dad. gek., daß 1. die Wellenlänge des die Behälterwand durchfließenden Wechselstroms kleiner ist oder in derselben Größenordnung, die die Dicke der Wand liegt; — 2. die Frequenz des pulsierenden oder wechselnden Stromes durch einen abgestimmten Schwingungskreis erzeugt oder gleichbleibend gehalten wird. (D. R. P. 669 610 Kl. 13 b vom 31/10. 1933, ausg. 30/12. 1938.) M. F. MÜLLER.

**L'Auxiliaire des Chemins de Fer et de l'Industrie und Géza Victor Austerweil**, Frankreich, *Enthärten von Wasser* unter Verwendung von wasserunlös. organ. bas. Aminoverbb. als Anionenaustauscher. Solche Verbb. sind z. B. Eiweißstoffe tier. Ursprungs, z. B. *Wolle, Seide*, u. Keratin enthaltende Stoffe, wie *Horn, Haare* oder *Leder*. Ihre Wrkg. wird noch erhöht, wenn die Anionen in verd. Lsg. vorliegen. Z. B. wird *Wolle* veräthert oder diazotiert u. dann mit arom. Diaminen oder Polyaminen gekuppelt. — *Hornpulver* oder *Hauptpulver* wird 24 Stdn. lang in eine 1%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. eingeweicht, anschließend wird das Prod. gewaschen u. getrocknet. — *Wolle* wird in salzsaurer Lsg. mit A. oder Dimethylsulfat veräthert u. das Prod. nach dem Neutralisieren getrocknet. (F. P. 832 866 vom 21/5. 1937, ausg. 4/10. 1938.) M. F. MÜLLER.

**Soc. An. Établissements Phillips & Pain**, Frankreich, *Enthärten von Wasser durch Basenaustausch und Regenerieren des Basenaustauschers* in einem Zylinder, wo das Austauschmaterial zwischen zwei Siebplatten fest eingepreßt ist, damit es beim Durchlaufen des W. von unten nach oben fest liegen bleibt. Dadurch wird vermieden, daß sich in der M. Strömungskanäle bilden u. daß ein Teil der M. von dem W. nicht durchströmt wird. Beim Regenerieren mit Salzlsg. wird diese in entgegengesetzter Richtung von oben nach unten durchgeleitet. (F. P. 833 369 vom 8/2. 1938, ausg. 20/10. 1938. D. Prior. 12/2. 1937.) M. F. MÜLLER.

**National Aluminate Corp.**, Chicago, übert. von: **Gail J. Fink**, La Grange, Ill., V. St. A., *Verhinderung des Algenwachstums in Wasser* durch Zusatz eines Gemisches aus gleichen Teilen *Cu-Sulfat* u. *NH<sub>4</sub>-Sulfat*. Davon werden 3—100 Teile auf 1 Million Teile W. angewandt. (A. P. 2 140 401 vom 20/12. 1935, ausg. 13/12. 1938.) M. F. MÜ.

**United Gas Improvement Co.**, übert. von: **John R. Skeen**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Verhinderung des Bakterienwachstums und der Bildung von Schlamm an den mit Wasser abgedichteten Eisenhauben von Gasbehältern* (Gasometern). Dem W. werden Chromationen u. so viel Alkali zugesetzt, daß es dauernd alkal. bleibt. Z. B. wird NaHCO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 2 H<sub>2</sub>O zugesetzt. — Zeichnung. (A. P. 2 141 049 vom 14/10. 1937, ausg. 20/12. 1938.) M. F. MÜLLER.

## V. Anorganische Industrie.

**B. Rassow und Reinh. Lüde**, *Über die Verwendungsmöglichkeit des Lignins zur Herstellung von Aktivkohlen*. Torneschlignin wurde ohne bzw. mit Zusätzen von ZnCl<sub>2</sub>, Kieselgel, Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verkohlt. Das Entfärbungsvermögen der Kohlen gegenüber J<sub>2</sub>- u. Methylenblaulsg. u. die A.-Aufnahme waren bedeutend geringer als bei aus Holz hergestellten Kohlen u. anorgan. Adsorptionsmitteln. Das beste Präp., mit konz. HCl u. W. gewaschene P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ligninkohle, besaß nur eine halb so hohe Aufnahmefähigkeit wie Carboraffin. (J. prakt. Chem. [N. F.] 151. 191—203. 18/10. 1938. Leipzig, Univ.) NEUMANN.

**Kei-ichi Akiyama, Jiro Kajima und Hirozo Aiba**, *Darstellung von Tonerde und Bariumverbindungen aus Bariumaluminat*. I. Es wurden zunächst Klinker hergestellt durch 1-std. Erhitzen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. BaCO<sub>3</sub> in verschied. Mengenverhältnissen auf 1400 bzw. 1480°. Die gepulverten Klinker wurden am Rückfluß mit W., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. 2 Stdn. erhitzt u. in der Kochfl. die Menge herausgelösten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt. Die höchste Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausbeute wurde erhalten aus einem bei 1480° hergestellten Klinker mit 65% BaO u. 35% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hierauf wurden BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemische im Verhältnis 65 : 35 mit wechselnden Mengen SiO<sub>2</sub> auf 1400 bzw. 1480° erhitzt u. wie oben weiterbehandelt. Gute Ausbeuten wurden nur erhalten bei W.-Behandlung mit einem Klinker mit weniger als 5% SiO<sub>2</sub>, bei alkal. Behandlung mit weniger als 8% SiO<sub>2</sub>. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 41. 218 B—19 B. Juli 1938. Waseda Univ., Dep. of Applied Chemistry. [Nach engl. Ausz. ref.]) GOTTFRIED.



G. Berg und P. M. Wolf, *Die Radiumgewinnung in St. Joachimsthal*. Kurze Übersicht über das Vork. der Pechblende in St. Joachimsthal, ihre Gewinnung und Verarbeitung. An der Gesamtelterzeugung an Radium bis 1934 (766 g) war St. Joachimsthal mit 52,53 g beteiligt. Der gegenwärtige Preis für 1 g Ra beträgt je nach Verkaufsmenge 210 000—250 000 RM. (Z. Ver. dtsh. Ing. 82. 1513—16. 31/12. 1938. Berlin.) THILO.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Rusell W. Millar und Herbert P. A. Groll, Berkeley, Cal., V. St. A., *Schwefeldioxyd aus Gasen*. Die das SO<sub>2</sub> enthaltenden Gase werden mit einem fl. organ. Lösungsm., das hauptsächlich aus einem Glykoläther besteht, von dem kein Mol. mehr als drei benachbarte C-Atome in der Kette enthält, gewaschen. Geeignet sind Äther, Ester oder Gemische dieser mehrwertigen Alkohole, die bei gewöhnlicher Temp. noch fl. sind, z. B. Äthylenglykoldiacetat, Diäthylenglykoldiacetat, 3-Methoxybutylacetat, Äthylenglykolmethyl-, -äthyl- oder -butylacetat u. andere. Diese Verb. sind stabil, absorbieren schnell u. geben die absorbierten sauren Gase, wie SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, bei geringem Aufwand an Wärmeenergie wieder ab. (A. P. 2 139 375 vom 14/6. 1937, ausg. 6/12. 1938.) HOLZAMER.

Commonwealth Edison Co., Chicago, Ill., übert. von: Alamjit D. Singh, Urbana, Ill., V. St. A., *Schwefeldioxyd aus Sulfiten*. Das unlösl. Sulfit, z. B. ZnSO<sub>3</sub>, in möglichst wasserfreiem Zustand wird in einem mantelbeheizten Schachtofen oben in feiner Verteilung aufgegeben u. bei etwa 450° zersetzt. Das entstehende SO<sub>2</sub> wird entweder oben oder unten abgezogen, von mitgerissenem Oxyd gereinigt u. dann verflüssigt. Die Hauptmenge des Oxyds wird am Boden abgenommen. Vorrichtung. (A. P. 2 141 228 vom 14/6. 1937, ausg. 27/2. 1938.) HOLZAMER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London (Erfinder: Charles Frederick Reed Harrison), England, *Kontaktschwefelsäure*. Aus der Verarbeitung von CaSO<sub>4</sub> auf Zement stammende SO<sub>2</sub>-Gase werden nach der Kühlung zwecks Reinigung gewaschen, dann zur Absorption des SO<sub>2</sub> über bas. Al-Sulfat geleitet. Das so konz. SO<sub>2</sub> wird dann nach Zufügung von O<sub>2</sub> katalysiert. As, Cl<sub>2</sub> u. NO<sub>2</sub> werden von dem Sulfat zurückgehalten. Ein Teil des konz. SO<sub>2</sub> kann auch dem ungereinigten SO<sub>2</sub>-Gas zugemischt werden, um das Verhältnis von SO<sub>2</sub> zu den Verunreinigungen günstiger zu gestalten. (Aust. P. 105 384 vom 17/3. 1938, ausg. 3/11. 1938. D. Prior. 2/4. 1937.) HOLZAMER.

Calco Chemical Co., Inc., übert. von: Napoleon Arthur Laury, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Kontaktschwefelsäure*. Das SO<sub>2</sub> enthaltende Gas, z. B. Röstgas, wird in eine W. enthaltende Fl. (I) geleitet, damit es sich abkühlt u. mit der zur Bldg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> notwendigen Menge W. beladen wird, u. hierauf über einen gegen W. unempfindlichen Kontakt geführt. Die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfe werden dann kondensiert oder absorbiert. Als I kann verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet werden, die hierdurch konz. wird. Durch dieses Verf. wird die Kühlung der heißen SO<sub>2</sub>-Gase in Wärmeaustauschern usw. überflüssig. Vorrichtung. (A. P. 2 142 855 vom 28/7. 1933, ausg. 3/1. 1939.) HOLZAMER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Fluorsulfonsäure*. SO<sub>2</sub> + HF werden in äquivalenten Mengen kontinuierlich durch ein Al-Rohr, das auf etwa 20° gehalten wird, geleitet, z. B. etwa 80 (kg) SO<sub>2</sub> von 40° u. 20 HF von —10° in gasförmigem oder fl. Zustand stündlich. Es tritt hierbei weder Explosion, noch Korrosion ein. (E. P. 496 658 vom 2/6. 1937, ausg. 29/12. 1938. D. Prior. 11/6. 1936. Zus. zu E. P. 479 450; C. 1938. I. 3814.) HOLZAMER.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Edward B. Peck, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Reinigung von Halogenwasserstoff (I)*. Nicht mehr als etwa 20% Halogen, bes. Cl, enthaltender I, bes. HCl, wird in Gasform bei Temp. nicht wesentlich über 200° F mit einem fl. durch Cracken erhaltenen Petroleumöl behandelt, das wesentliche Mengen ungesätt. KW-stoffe enthält u. einen Kp. über 300° F besitzt. (A. P. 2 137 095 vom 24/12. 1936, ausg. 15/11. 1938.) DONAT.

Pierre Max Raoul Salles, Gironde, Frankreich, *Elektrolytische Herstellung weitgehend alkalifreier Hypochloritlösungen*. Die Elektrolyse der Alkalichloride wird in geschlossenen, druckfesten Gefäßen ausgeführt. Das entwickelte Cl<sub>2</sub> kann also nicht entweichen u. neutralisiert am Ende der Umsetzung das entstandene Alkalihydroxyd vollständig. Man kann daher von streng physiol. (iso-, hyper- oder hypoton.) Fl. ausgehen, was für die Erzielung eines zur Desinfektion von Wunden u. dgl. geeigneten Prod. wichtig ist. (F. P. 833 326 vom 7/2. 1938, ausg. 19/10. 1938.) DONAT.

Emilien Viel, Frankreich, *Elektrolytische Gewinnung von Jod*. In saurer Lsg. werden Algen oder Mineralien elektrolysiert, wobei die Elektrode aus mit Sand ge-



mischer Kohle besteht. Das abgeschiedene Jod wird bei n. oder verringertem Druck verdampft oder mittels Dampf oder eines Lösungsm. ausgewaschen. Das Meerwasser kann durch Anwendung von Elektroden verschied. Metalle zur Erzeugung des Stromes benutzt werden. Es werden verschied. Ausführungen von Elektrolysezellen angegeben. (F. P. 835 171 vom 31/7. 1937, ausg. 14/12. 1938.) GRASSHOFF.

Henkel u. Cie. G. m. b. H. (Erfinder: Willy Lange), Düsseldorf, Herstellung von Salzen der Thiodifluorphosphorsäure, H[PSF<sub>2</sub>O], durch Hydrolyse von Phosphorsulfotrifluorid u. anschließendes Neutralisieren des sauren Rk.-Gemischs mit bas. reagierenden Stoffen. Man kann die Hydrolyse auch direkt mit der berechneten Menge wss. bas. reagierender Stoffe durchführen. Die Salze mit komplexen Metallaminionen, Alkaloiden, quaternären Ammoniumverb., Nitron sind schwer lösl. u. sind deshalb leicht von den gleichzeitig gebildeten Fluoriden zu trennen. Aus ihnen sind durch Umsetzung reine Alkalithiofluorophosphate zu erhalten. Verwendung für analyt. Zwecke u. Insekticide. (D. R. P. 669 384 Kl. 12 i vom 4/3. 1938, ausg. 23/12. 1938.) ZÜRN.

International Combustion Ltd., London, England, Ausflocken von (Kohle-) Suspensionen mit Hilfe von Dispersionen, die durch Einw. der Lsg. eines leicht lösl. Salzes bei einer Temp. unter 50° auf Stärkemehle erhalten werden. (Belg. P. 426 204 vom 5/2. 1938, Auszug veröff. 18/8. 1938.) ZÜRN.

Brimsgdown Chemical Works Ltd., Brimsgdown, John Charles Liddle, Purley, und Herbert Meyer, Brimsgdown, England, Herstellung von A-Kohle durch Behandeln von Holzkohle, z. B. aus Holz oder aus Nußschalen, bei über 700° mit einem Luft-Dampfgemisch, das zwischen 5 u. 20 Vol.-% Luft enthält u. das vorteilhaft auf über 350° vorehitzt wird. (E. P. 496 942 vom 3/6. 1937, ausg. 5/1. 1939.) ZÜRN.

Godfrey L. Cabot, Inc., Boston, übert. von: Harold H. Offutt, Winchester, Mass., V. St. A., Graphitierter Ruß. Der nach A. P. 1 957 314; C. 1934. II. 4498 hergestellte, nicht staubende Perluß (unter dem Handelsnamen „Spheron“ bekannt) wird unter Luftabschluß im elektr. Ofen auf etwa 2000° erhitzt. In Kathoden von Trockenelementen an Stelle des sonst üblichen Graphits verwendet, steigert dieser graphitartige Ruß deren Leistung, z. B. wird die Dauer des Spannungsabfalls von 1,6 auf 0,75 V bei Entladung um etwa 20% verlängert. (A. P. 2 134 950 vom 20/8. 1934, ausg. 1/11. 1938.) SCHREINER.

American Magnesium Metals Corp., Pittsburgh, Pa., V. St. A., Herstellung von Wasserstoff durch Umsetzung von Kohlenmonoxyd mit Wasserdampf mittels Katalysatoren. Den bekannten Katalysatoren aus Magnesiumoxyd, Alkalicarbonat u. Kohlenstoff wird Eisenoxyd, bes. natürliche Eisenerze im Verhältnis 1:30 bis 1:2 bezogen auf die Summe von MgO u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, jedoch höchstens 10% des gesamten Katalysators zugesetzt. (Holl. P. 44 648 vom 13/8. 1936, ausg. 15/12. 1938. Oe. Prior. 23/10. 1935.) GRASSHOFF.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: William J. Shiffler und Melvin M. Holm, Berkeley, Cal., V. St. A., Schwefelverbindungen. Vgl. A. P. 2 135 879; C. 1939. I. 1227. Die Oxydation wird mit elementarem S z. B. nach der Gleichung  $8 \text{Ca}(\text{SH})_2 + 24 \text{S} + 4 \text{O}_2 \rightarrow 8 \text{CaS}_5 + 8 \text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Zeichnung. (A. P. 2 138 215 vom 8/7. 1935, ausg. 29/11. 1938.) DONAT.

National Lead Co., New York, N. Y., übert. von: Titanium Pigment Co. Inc., South Amboy, N. J., und New York, N. Y., übert. von: Jean McCallum, Ferguson, Mo., V. St. A., Bariumsulfat und Calciumsulfat in reinem, weißem, feinverteiltem Zustand durch Schmelzen einer Mischung von Rohsulfat mit einem Alkali- oder Erdalkalisalz (z. B. NaCl) oder einer Mischung von Säure u. bas. Flußmittel, u. kohlenstoffhaltigem Material auf 1000—1200°. Hierbei wird Fe zu Ferroxyd red., ein Teil des Sulfats über Sulfid in Oxyd übergeführt. Das Oxyd bildet eine Schlacke, die die Verunreinigungen (FeO) aufnimmt u. spezif. schwerer ist als die gereinigte Sulfatschmelze, die leicht abgetrennt werden kann. (Can. P. 374 234 vom 28/2. 1936, ausg. 7/6. 1938.) REICHELT.

Rudolf Adler, Karlsbad, Herstellung von gesättigtem Kalkwasser, wobei das W. über beliebig geformtes Ca(OH)<sub>2</sub> fließt, dad. gek., daß das zufließende W. erst mit der zur Bindung der freien u. halbgebundenen CO<sub>2</sub> erforderlichen Menge gesätt. Kalkwassers vermischt, dann über einen Fällungsbeschleuniger, wie Quarz, Calcit, Aragonit u. dgl., u. schließlich über das Ca(OH)<sub>2</sub> geleitet wird. — Zeichnung. (D. R. P. 669 214 Kl. 85 b vom 9/4. 1936, ausg. 19/12. 1938. Tschechosl. Priorr. 13/4. 1935 u. 14/2. 1936.) M. F. MÜLLER.



**Dyckerhoff, Portland-Zementwerke A.-G.**, Mainz-Amöneburg, Deutschland, *Reine Tonerde*. Wss. Lsgg. von Erdalkalialuminat werden mit CO<sub>2</sub> unter Druck behandelt, um Al(OH)<sub>3</sub> auszufällen. Unter demselben Druck erfolgt das Abtrennen des Al(OH)<sub>3</sub> in Filterpressen u. das Auswaschen der Mutterlauge. Aus der bicarbonathaltigen Mutterlauge wird durch Zusatz von CaO CaCO<sub>3</sub> gefällt, der Überschuß von CO<sub>2</sub> wird durch Erhitzen gegebenenfalls im Vakuum entfernt. Das gereinigte Filtrat kann für die Herst. neuer Erdalkalialuminatlauge u. die abgetrennte CO<sub>2</sub> für die Fällung von Al(OH)<sub>3</sub> verwendet werden. (Ind. P. 24 912 vom 7/2. 1938, ausg. 10/12. 1938.)

REICHELTL.

**Cowles Detergent Co.**, übert. von: **Roy C. Folger**, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Kontinuierliche Gewinnung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* aus aluminiumsilicathaltigen Rohstoffen, wie *Feldspat*, *Leucit* u. dergleichen. Der Rohstoff wird mit CaO u. *Alkalihydroxyden* bzw. *Carbonaten* geschmolzen. Die Schmelze wird mit W. extrahiert. Hierbei geht *Alkalialuminat* (I) in Lösung. Der unlösl. Rückstand wird auf *Kieselsäure* verarbeitet u. die anfallenden *Erdalkalisalze* werden in *Oxyd* übergeführt u. gehen in den Kreisprozeß zurück. Aus der I-Lsg. wird Al(OH)<sub>3</sub> (II) gefällt; die anfallende *Alkalisalz*-lsg. geht als *Carbonat* oder *Hydroxyd* in den Kreisprozeß zurück. Das II wird in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> übergeführt. (A. P. 2 141 132 vom 11/6. 1936, ausg. 20/12. 1938.)

HEINZE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Konzentrierte Zinkhyposulfittlösungen*. SO<sub>2</sub> wird auf Zn-Amalgam in Ggw. von W. u. in Abwesenheit von Alkalisalzen zur Einw. gebracht. In dem W. können schwach saure oder bas. Zn-Salze gelöst enthalten sein, um eine Pufferung zu erreichen, z. B. Zn-Bisulfid, -Sulfid, -Malonat oder -Malat, -Hydroxyd oder -Oxyd. (F. P. 835 153 vom 12/3. 1938, ausg. 14/12. 1938. D. Prior. 20/4. 1937.)

HOLZAMER.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**G. Gerth**, *Die Bedeutung der Aufbereitung von Steinen und Erden für die Rohstoffbewirtschaftung Deutschlands*. Besprechung der Aufbereitung von Straßenbaugesteinen (Schotter u. Splitt) u. anderen Werksteinen, sowie der Gewinnung von Nutzmaneralien (Feldspat, Magnesit, Talk, Kaolin, Ton, Flußspat, Quarz, Eisenglimmer) aus Gesteinen. (Chemiker-Ztg. 62. 897—900. 14/12. 1938. Köthen, Deutsches Forschungsinst. f. Steine u. Erden.)

SKALIKS.

**Paul S. Dear, A. A. L. Mathews und John W. Whittemore**, *Eine Untersuchung einiger Virginiafeldspäte*. Es wird das Vork. von Feldspäten in einem Gebiet von 3500 Quadratmeilen Virginias geograph. u. geolog. untersucht u. ihre techn. Verwendbarkeit für die Herst. von Porzellan u. Glasuren, Emailen u. Gläsern geprüft. (Chem. u. petrograph. Analyse, Erweichungspunkt, Schmelzverh., Verfärbung beim Brennen.) Es zeigte sich, daß die Virginiafeldspäte den besten Sorten handelsüblicher Qualitäten gleichwertig sind. Außerdem sind die Virginiafeldspatlager leicht auszubeuten. (Bull. Virginia polytechn. Inst. Nr. 35. 40 Seiten. Dez. 1938.)

THILO.

**G. A. McIntyre**, *Die weniger gebräuchlichen Elemente bei der Herstellung von Emailfrüthen*. (Emailerie 6. 7—17. 21. Nov. 1938. — C. 1939. I. 215.)

NEELS.

**Vielhaber**, *Glas im Emailversatz*. Vf. rät vor einer Verwendung von käuflichem Glasmehl ab, da die Ungewißheit über die Zus. des Glases eine große Unsicherheit in den Emailierprozeß bringt. (Emailwaren-Ind. 15. 329—30. 15/12. 1938.)

NEELS.

**J. E. Hansen**, *Mahlung des Emails*. Systemat. Übersicht über Rohstoffe, App., W.-Zusatz u. im Betrieb zu beachtende Fragen. (Emailerie 6. Nr. 7. 11—16. Nr. 8. 9—22. Nr. 9. 7—21. Nr. 10. 26—28. Okt. 1938.)

PLATZMANN.

**Richard Aldinger**, *Emailfehler, Beizfehler, Blechfehler*. 90% aller Emailfehler sind nach Ansicht des Vf. auf unsachgemäße Arbeitsweise zurückzuführen. An zwei Beispielen wird gezeigt, daß z. B. Blasen an den Rändern u. den Ansatzstellen der Griffe durch Fehler beim Beizen u. das Abplatzen von Email in Krügen durch schlechte Überwachung des Glühens entstehen können. Im ersteren Fall hatten sich durch Ca(OH)<sub>2</sub>-haltiges Spülwasser nach dem Beizen in HCl Ndd. von Fe(OH)<sub>2</sub> u. CaCl<sub>2</sub> gebildet, die im zweiten W.-Spülbad aus den schwerer zugänglichen Stellen (Bord, Ansatzlappen des Stieles) nicht entfernt worden waren. — Beim zweiten Fehler war das Öl aus den betreffenden Krügen nicht vollständig verbrannt, wobei gerade im Innern der Krüge eine feste, schwarzgraue Zunderschicht zurückblieb, die auch beim Beizen nicht entfernt werden konnte. (Glashütte 68. 891—94. 24/12. 1938. Chemnitz.)

NEELS.



**C. D. Clawson**, *Einige Beobachtungen über die Blasenbildung bei Stahlblechdeckemails*. Das vereinzelt Auftreten von Blasen ist nach Ansicht des Vf. immer zurückzuführen auf Verunreinigungen, u. zwar auf Verunreinigungen des Emails u. der Metalloberfläche. In den Emailierwerken wird der Staub durch Feuchtigkeit niedergeschlagen u. setzt sich auf den emailierten Gegenständen u. in den Schlickern ab oder gelangt durch die Spritzgeräte in die Emailschiicht. Für letzteren Fall werden Luftfilter (mit Öl getränkt) vorgeschlagen. Welche Verunreinigungen der Metalloberfläche ungünstig wirken, wurde bisher nicht eindeutig festgestellt. In einem Werk konnte die Beobachtung gemacht werden, daß schwächeres Beizen sowie das Mahlen der Fritte in kleineren Mengen (kurze Mahldauer) die Blasen beseitige. Ebenfalls gute Resultate ergaben schnell u. heiß aufgebrannte Deckemails (Grundemails gut u. fest eingebraunt) u. gut gealterte Grundemailschlicker. (Enamelist 16. Nr. 3. 5-8. Dez. 1938. Cleveland, O., Ferro Enamel Corp.) NEELS.

**George H. Spencer-Strong**, *Ursachen und Verhinderung der Bildung von Beschlägen auf Emails*. Vf. untersucht den Einfl. verschied. Faktoren auf die Bldg. von nichtsulfat. Beschlägen auf Emails. Die Bldg. wird begünstigt durch höheren Tonzusatz zur Mühle, durch Trübungsmittel, nach Spritzauftrag, grobes Mahlgut, hohen Feuchtigkeitsgeh. der Luft u. ungleichmäßige Brenntemperatur. (Ceram. Ind. 31. Nr. 6. 48-50. Dez. 1938. Baltimore, Md., Porcelain Enamel and Mfg. Co.) NEELS.

**Vielhaber**, *Haftfestigkeit des Emails auf Gußeisen*. Besprechung der Vorgänge bei der Schlagfestigkeitsprüfung von emailierten Gußeisenstücken, u. zwar beim Schlagen auf die Rückseite des Stückes. Der Frittegrund zeigt hierbei eine geringere Haftkraft als der Schmelzgrund. Die Haftfestigkeit ist von der Ausdehnung des Deckemails u. der Oberflächenbeschaffenheit des Eisens abhängig. In den Lücken, die der Graphit nach dem Glühen hinterläßt, verankert sich das Email. Durch Umwandlung von Ferrosilicium in SiO<sub>2</sub> u. FeO u. deren Aufslg. im Email findet ebenfalls eine Aufrauung der Oberfläche des Gußeisens statt. Das Blechemail haftet fester als das Gußemail. (Emailwaren-Ind. 15. 319-20. 8/12. 1938.) NEELS.

**Fritz**, *Die Emailierung von Kupfer, Tombak und Edelmetallen*. Übersicht über die bekanntesten Emailtechniken. Die Abzeichen- u. Plakettenindustrie hat ihre Verff. aus dem alten Grubenschmelzverf. entwickelt. — Angaben über die Auswahl des Metalles, seine Vorbehandlung u. die Herst. von Schmuckemails (Abzeichen). (Glashütte 68. 858-60. 10/12. 1938. Wien.) NEELS.

**F. H. Norton**, *Der Transformationspunkt von Glasuren*. Zur Kontrolle der Spannungsverhältnisse zwischen Glasur u. Scherben ist die Kenntnis der Ausdehnungskoeff. der Glasur unterhalb u. oberhalb des Transformationspunktes notwendig. Liegt nämlich die Temp., bei der die ersten bleibenden Spannungen beim Abkühlen eines glasierten Scherbens auftreten, etwas oberhalb des Transformationspunktes, so kann eine Änderung der Glasurzus. den Transformationspunkt heraufsetzen u. dadurch die Spannungsverhältnisse umkehren, ohne den Ausdehnungskoeff. der Glasur unterhalb des Transformationspunktes verändert zu haben. Vf. weist darauf hin, daß bei der Messung der Ausdehnungskoeff. die Zone gleicher Temp. mindestens so lang wie der Probestab u. dieser frei von Spannungen sein muß, wenn man exakte Transformationspunkte erhalten will. (Bull. Amer. ceram. Soc. 17. 445. Nov. 1938. Cambridge, Mass., Technol. Inst.) NEELS.

**H. H. Macey**, *Die relativen, größtmöglichen Trockengeschwindigkeiten verschiedener Tonkörpergrößen und -formen*. Für würfelförmige Tonkörper fand der Vf. eine lineare Beziehung zwischen dem log der größtmöglichen Trockengeschwindigkeit ( $g/\text{Stde.}/\text{qcm}/\text{Oberfläche}$ ) u. dem log der Länge der Würfelkante. Eine Formel, die dem Verlauf dieser Geraden entspricht, ist  $-\log R = \log A + n \cdot \log l$ , wobei  $R$  die größtmögliche Trockengeschwindigkeit,  $l$  die Länge der Würfelkante u.  $A$  eine Konstante ist. Für  $n$  ergab sich aus dem Verlauf der Kurve ein Wert von 2,6, so daß die Formel  $l/R = A \cdot l^{2.6}$  entstand. Die Konstante  $A$  ist nach Ansicht des Vf. ein Maß für das Verh. verschied. Tone beim Trocknen. Bei den untersuchten drei Würfelgrößen sind die Werte für  $l/A = 5800, 5890$  u.  $5760$  ( $R = 55, 19,5$  bzw.  $9$  u.  $l^{2.6} = 105,5, 302$  bzw.  $640$ ). (Brit. Clayworker 47. 278-80. 15/12. 1938.) NEELS.

**H. H. Macey**, *Einige Beobachtungen über das sichere Trocknen von großen Feuerblöcken*. Vf. fand durch seine Verss. die Annahme bestätigt, daß es eine günstigste Temp. zur Erreichung der größtmöglichen Trockengeschwindigkeit geben muß, eine Temp., bei deren Überschreiten die auftretenden Spannungen wegen der gleichzeitig erfolgenden Abnahme der Festigkeit ein Reißen des Tonkörpers bewirken. Bei dem



untersuchten Ton lag diese Temp. zwischen 45 u. 50°. Die größtmögliche Trockengeschwindigkeit nimmt zu mit fallendem Feuchtigkeitsgeh. der Tonmasse sowie mit deren Maukzeit. Ein während des Maukens stattfindendes Trocknen wirkt sich ebenfalls günstig auf das spätere Trocknen bei höherer Temp. aus. (Brit. Clayworker 47. 280—82. 15/12. 1938.) NEELS.

**J. F. Hyslop**, *Feuerfeste Stoffe und Wärmestoff*. Besprechung der einzelnen Faktoren bei der Best. der Abschreckfestigkeit von feuerfesten Körpern. An 2 Beispielen wird bes. darauf hingewiesen, daß, bedingt durch verschied. Festigkeitsgrößen, bei gleicher Beanspruchungsart bei verschied. Tonkörpern verschied. Spannungen (n. u. tangential) auftreten können, die einmal ein Abplatzen der Kanten u. Ecken u. zum andern ein Querreißen des Körpers verursachen können. Der ideale, feuerfeste Körper zeigt eine hohe Widerstandsfähigkeit sowohl gegen n. als auch gegen tangentialen Spannungen. (Brit. Clayworker 47. 282—84. 15/12. 1938.) NEELS.

**Seiji Kondo und Hiroshi Yoshida**, *Über den Elastizitätsmodul von Magnesitsteinen*. IX. *Der Wassergehalt der Massen*. (VIII. vgl. C. 1939. I. 1033.) Der Einfl. des W.-Geh. auf das Mischen, das Verh. beim Brennen, die Formgebung u. die physikal. Eigg. werden untersucht. Totgebrannter Magnesit, gekörnt wie bei den früheren Unterss., wurde mit feinem Magnesitmehl (20—100 Teile) u. 6—24 Teilen MgSO<sub>4</sub>-Lsg. (D. 1,15) auf 100 Teile M. angemacht. Die Unters.-Proben wurden handgeformt oder bei einem Druck von 300 kg/qcm gepreßt u. auf Kegel 20 gebrannt. — Unters.-Ergebnisse. Niedrige Mengen MgSO<sub>4</sub>-Lsg. bewirken bei Handformung gleichförmiges Bedecken u. Verbinden der groben Körner durch das Feinste. Große Lsg.-Mengen verhindern gleichförmige Verteilung des Feinsten u. der Lösung. Die Hohlräume zwischen den Körnern füllen sich mit dem feinen Pulver u. verursachen so Blasen u. Sprünge. Bei niedrigen Lsg.-Mengen ist der Elastizitätsmodul ( $E$ ) der gebrannten Proben klein u. das Verhältnis von Bruchmodul ( $M$ ) zu Elastizitätsmodul erreicht sein Maximum. Je kleiner der Anteil an Feinstem, desto größer die Änderung von  $E$  u.  $M/E$  bei Änderung der Menge an MgSO<sub>4</sub>-Lösung. Der Einfl. der MgSO<sub>4</sub>-Menge nimmt ab mit steigendem Verformungsdruck. Die Druckfestigkeit steigt an mit zunehmendem Geh. an MgSO<sub>4</sub>-Lösung. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 46. 595—96. Okt. 1938. Tokio, Techn. Hochsch., Keram. Abt. [Nach engl. Ausz. ref.]) NEELS.

**A. H. Jay**, *Eine Röntgenuntersuchung feuerfester Tonerdesilicate*. (Vgl. auch C. 1938. II. 2819.) Durch Vgl. mit den Photometerkurven der Röntgen-Pulverdiagramme bekannter feuerfester Körper konnte die Brenntemp. unbekannter Proben bis auf etwa 50° geschätzt werden. Der Grad der Umwandlung der einzelnen Tonbestandteile zwischen 900 u. 1400° diente dabei als Anhalt. So wurden vom Vf. mit Hilfe der Photometerkurven die Gehh. an Quarz,  $\gamma$ -Tonerde, Cristobalit u. Mullit geschätzt u. zu den Brenntemp. in Beziehung gesetzt. Untersucht wurden ein SiO<sub>2</sub>-reicher, ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reicher, ein bauxit. Ton u. ein China clay. Dabei wurde beobachtet, daß Quarz bei etwa 1100° in Cristobalit umgewandelt wird. Oberhalb 1300° war kein Quarz mehr vorhanden.  $\gamma$ -Tonerde trat auf zwischen 900 u. 1000°. Oberhalb 1100° wurde  $\gamma$ -Tonerde nicht mehr beobachtet. Cristobalit verschwand allmählich zwischen 1300 u. 1400°, wobei Glasbildg. eintrat. Mullit erschien bei 1100°. Änderte sich wenig bis 1400°. Erst oberhalb dieser Temp. deutliche krystalline Ausbildung. (Brit. Clayworker 47. 276—78. 15/12. 1938. Stocksbridge The United Steel Cos., Ltd.) NEELS.

**Michel J. M. Jaspers**, *Die Untersuchung des Zementbrandes im Drehofen*. (Vgl. C. 1937. I. 403.) Zusammenfassende Übersicht, in der kapitelweise die physikal.-chem. Umwandlung des Rohmaterials in Zementklinker, die Wärmebilanz des Drehofens u. Betriebsprobleme im einzelnen behandelt werden. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 1938. 6. 52 Seiten bis 216. Jan. Antwerpen, S. A. Cimenteries et Briqueteries réunies.) PLATZMANN.

—, „Über Zusatzstoffe zum Beton“ und „Chemischer Bautenschutz“. Es wird klar gestellt, daß Grobporen nur mit Hilfe von Füllstoffen, wie Traß, Steinmehl etc., ausgefüllt werden können, während Mikroporen durch Mörteldichtungsmittel wasserdicht gemacht werden können. Für Zementmörtel kommen bes. solche Mittel in Frage, die in der Lage sind, porenstöpfende Gele zu bilden oder sich mit den bei der Zementhärtung entstehenden chem. Verbb. umzusetzen oder auch solche, welche durch Verminderung des Anmachwasserbedarfes eine Verengung der Mikroporenstruktur herbeiführen. Das ideale Dichtungsmittel für Kalkmörtel ist eines, welches die Capillarattraktion der Feinporenstruktur aufhebt u. möglichst in eine W.-Abstoßung umwandelt,



dabei aber die Atmungsfähigkeit des Mörtels bestehen läßt. (Zement 28. 39—40. 19/1. 1939.) SEIDEL.

**Seiji Kondo, Toshiyoshi Yamauchi und Tutomu Kosikawa**, *Über die Reaktion zwischen „weißen Erden“ oder vulkanischen Aschen und Kalk*. Mit Hilfe mkr. Unterss., Röntgen- u. therm. Analyse u. der Best. von freiem CaO wurde die hydraul. Rk. von gelöschem Kalk mit „weißen Erden“ u. vulkan. Aschen beobachtet. Die Aschen bzw. Erden hatten folgende Zus.: Weiße Erde Beppu: unlösl. Rückstand 12,20%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lösl. 2,16%, SiO<sub>2</sub> lösl. 78,45%; vulkan. Asche „Karatsu“: unlösl. Rückstand 28,82%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lösl. 13,42%, SiO<sub>2</sub> lösl. 25,68%. Es wurde festgestellt, daß bei Hinzufügen von W. das Ca(OH)<sub>2</sub> auf der Oberfläche der Körner der Erden adsorbiert wird u. dann langsam mit ihnen reagiert, indem sich Hydrate im Gelzustand bilden. Je mehr lösl. Bestandteile die Erden aufweisen, desto besser reagieren sie. Der Anteil an lösl. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist dabei von bes. Bedeutung. Werden die Erden auf 800° erhitzt, so steigt ihre Rk.-Fähigkeit. Die Anfänge der Rk. können mkr. beobachtet, der weitere Verlauf muß mit Hilfe der therm. Analyse u. der Best. des freien CaO errechnet werden. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 46. 602. Okt. 1938. Tokyo, Univ. of Engineering, Dep. of Ceramic Eng. (Nach engl. Ausz. ref.]) SEIDEL.

—, *Gipsschlackenzement, ein Erzeugnis von ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und hoher chemischer Widerstandsfähigkeit*. Die chem. Vorgänge beim Abbinden des Gipsschlackenzementes u. die Ursachen der Widerstandsfähigkeit gegen angreifende Wässer werden dargestellt. Auf Grund von Verss. französ. u. belg. Prüfstellen wird die Überlegenheit der Gipsschlackenzemente gegenüber Portlandzement hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit gegen angreifende Lsgg., Meerwasser u. Öle u. der W.-Undurchlässigkeit gegenüber Portland- u. Tonerdezement festgestellt. Letztere Eig. bringt es auch mit sich, daß die Eiseneinlagen in einem Beton, der mit Gipsschlackenzement hergestellt ist, besser geschützt sind als in Portland- oder Tonerdezementbeton. Die Festigkeiten des Gipsschlackenzementes sind höher als die der Portlandzemente. (Chem. Age 40. 25—26. 14/1. 1939.) SEIDEL.

**Otto Graf**, *Einige Bemerkungen zum derzeitigen Stand der Prüfung der Straßenzemente*. Infolge der Einführung des neuen Prüfverf. für Straßendeckenzement mit weich angemachtem Mörtel an Prismen, 4 × 4 × 16 cm, ist erreicht worden, daß heute Zemente mit höherer Biegefestigkeit geliefert werden können als früher. Das mit Hilfe des neuen Prüfverf. ermittelte Schwindmaß der Zemente kann nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse, wie sie auf der Fahrbahn vorliegen, übertragen werden. Es wird aber an Hand von Verss. nachgewiesen, daß der Einfl. des Schwindens u. Quellens des erhärteten Zementes auf die Veränderlichkeit der Biegezugfestigkeit erheblich ist. Die Verluste an Biegezugfestigkeit betragen beim Austrocknen der Prüfmörtel bis rund 50%. An Betonbalken, die nur einseitig austrocknen konnten, wurden annähernd gleiche Ergebnisse erhalten. (Zement. 28. 1—4. 5/1. 1939.) SEIDEL.

**H. E. Schwiete und H. Berchem**, *Über die Verbesserung des Schwindmeßverfahrens für Straßenzemente*. (Vgl. C. 1939. I. 1626.) Es wurde festgestellt, daß die Feuchtigkeitsänderung in Schwindkästen über Pottasche stetiger verläuft als über Schwefelsäure, daß aber, da die relative Luftfeuchtigkeit über einer gesätt. Pottaschelslg. 47 gegen 50% über Schwefelsäure von der D. 1,33 beträgt, die Schwindwerte über Pottaschelslg. größer sind als über Schwefelsäure. Der Unterschied betrug bei dem untersuchten Zement 10%, erfahrungsgemäß kann er bei anderen Zementen auch höher sein. Auf Grund der Ergebnisse wurde bestätigt, daß der Ersatz des Trockenmittels Schwefelsäure durch gesätt. Pottaschelslg. als Verbesserung anzusehen ist. (Zement 27. 815—17. 29/12. 1938.) SEIDEL.

**A. F. Roscher Lund**, *Über die Beurteilung von Portlandzementen zum Gießen von Konstruktionsbeton*. Kurze Anleitung, wie man in der Praxis vorzugehen hat, u. zwischen verschied. Zementen einer Preislage die geeignetsten herauszufinden, wenn man gewisse Druckfestigkeiten erzielen will. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 11. 33—36. 1938.) DREWS.

**Karl Schulz**, Grünberg, Schlesien, *Aufschließen und Entlüften von Erden, Mineralien und keramischen Massen*. Das Verf. nach D. R. P. 652 074 wird zum Aufschließen u. Entlüften anderer Mineralien oder Massen als Ton angewendet. (D. R. P. 669 011 Kl. 80 b vom 2/11. 1937, ausg. 15/12. 1938. Zus. zu D. R. P. 652 074; C. 1938. I. 694.) HOFFMANN.



**Alexander Kasser**, Budapest, *Farbverbesserung von Kaolin* (I) u. anderen Tonarten, indem wss. I oder Tondispersionen schwach angesäuert, mit so viel  $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. versetzt werden, bis die gelbe Farbe des Tones verdeckt ist. (Ung. P. 117 700 vom 15/5. 1936, ausg. 1/2. 1938.) KÖNIG.

**Corning Glass Works**, Corning, N. Y., V. St. A., übert. von: **Bunpei Yoshiki**, Tsurumi-ku, Yokohama, Japan, *Mullithaltige feuerfeste Formlinge*. Ein alkalifreies Gemisch aus  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  u. MgO wird geschmolzen u. verformt. Der Formling besteht aus Mullit- u. Korundkristallen, die in einer kordierithaltigen Grundmasse eingebettet sind. (Can. P. 375 955 vom 14/9. 1937, ausg. 23/8. 1938.) HOFFMANN.

**Yosemite Portland Cement Corp.**, übert. von: **Harry M. Larmour** und **Stephen C. Pierce jr.**, Merced, Cal., V. St. A., *Zement*. Rotglühender Portlandzementklinker wird mit Stoffen, wie  $CaO$ ,  $SiO_2$  oder dgl. vermischt, die in der Lage sind, mit dem Klinker in Rk. zu treten. Das Gemisch wird bis zum Abschluß der Rk. erhitzt. (A. P. 2 133 622 vom 12/6. 1934, ausg. 18/10. 1938.) HOFFMANN.

**Durable Materials Patent Corp.**, Chicago, übert. von: **Bryan F. Brice** und **Paul B. Brice**, Cook County, Ill., V. St. A., *Zementmischung*. Ein trockenes Gemisch aus 80 (Teilen) Portlandzement, 35 grob- u. 15 feingemahlener Hochofenschlacke, 32 eines Gemenges aus kurz- u. langfaserigem Asbest u. 6,65 eines durch Wärme härtbaren Kunstharzes (I) wird mit 72 W. angemacht, dem ein Abbindebeschleunigungsmittel, wie  $AlCl_3$ , zugesetzt ist. Durch die beim Abbinden des Zements auftretende Wärme wird I gehärtet u. füllt die Hohlräume in der M. aus. (A. P. 2 133 245 vom 11/6. 1936, ausg. 11/10. 1938.) HOFFMANN.

**Torfit-Werke G. A. Haseke & Co.**, Deutschland, *Plastische Masse zur Herstellung von Bauplatten, Türen, Mauern usw.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahingehend weiter ausgebildet, daß hier organ. u. anorgan. Fasern aller Art, auch Stengel u. Hülsen von gestampftem Mais, Hülsen von Kaffeebohnen usw., gegebenenfalls mit Zusatz von Asbestzementabfällen oder von Quarz, Traß, Talkum usw. u. Bindemittel, wie Dextrin, Casein, Knochen- oder Lederleim, natürliche oder künstliche Harze verwendet werden können, z. B. im Verhältnis von 3 Füllstoff zu 1 Bindemittel. Die Mischungen werden ohne Zusatz von W., gegebenenfalls nach Trocknung heiß oder kalt verpreßt. (F. P. 49 136 vom 4/2. 1938, ausg. 7/11. 1938. D. Prior. 12/11. 1937. Zus. zu F. P. 819 811; C. 1938. I. 2101.) SARRE.

**Karl Helfen**, Wien, *Herstellung spezifisch leichter Formkörper für Bauzwecke*. Holz- oder ein ähnlicher pflanzlicher Stoff wird vor dem Verformen durch Pressen mit einem wss. Brei aus Ton, Lehm, Löß, Tonmergel u. einem hydraul. Bindemittel behandelt. Auf den Formling wird nach dem Abbinden eine wss. Wasserglaslg. zur Einw. gebracht. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 155 037 Kl. 80 d vom 31/3. 1937, ausg. 25/11. 1938.) HOFFMANN.

**Owens-Illinois Glass Co.**, übert. von: **Jesse Hopkins Plummer**, Newark, O., V. St. A., *Wärmeisolerstoff*, bestehend aus anorgan. Faserstoffen, wie Glaswolle, die mit einem Stoff (z. B.  $CaF_2$ ,  $SiO_2$  oder Alkalihalogenen) überzogen sind, der für infrarote Wärmestrahlen durchlässig ist. (A. P. 2 134 340 vom 3/10. 1935, ausg. 25/10. 1938.) HOFFMANN.

**Giovanni Rodio**, Italien, *Verfestigung toniger Böden* durch elektrolyt. Vorgänge unter Verwendung von Metallelektroden. Das Verf. des Hauptpatents, das mit einer Elektrode aus Al-Metall u. einer anderen Elektrode aus Kupfer oder einem anderen Metall arbeitet, wird dahin abgeändert, daß beide Elektroden aus Al-Metall bestehen. (F. P. 49 027 vom 11/12. 1927, ausg. 14/10. 1938. D. Prior. 12/12. 1936. Zus. zu F. P. 783 714; C. 1935. II. 3815.) M. F. MÜLLER.

**Francis D. Sullivan**, Memphis, Tenn., V. St. A., *Verfestigen von durchlässigen oder losen Bodenschichten* durch Einleiten einer wss. *Bitumendispersion* u. Koagulieren derselben. Z. B. wird Fasermaterial, wie *Papierstoff* oder *Asbestfaser*, mit einer wss. *Asphaltdispersion* verrührt. Geeignete Fällungsmittel sind  $CaCl_2$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Ca(OH)_2$  oder andere Alkalien. Diese werden gegebenenfalls zusammen mit Verfestigungsmitteln, wie Portlandzement oder hydraul. Zement, angewandt. (A. P. 2 138 713 vom 11/8. 1931, ausg. 29/11. 1938.) M. F. MÜLLER.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**C. F. Greeves-Carpenter**, *Pflanzen durch flüssige Kultur*. Gefäße u. Nährlsgg. (Zuss.) zur Pflanzenkultur ohne Boden in W.-Kultur in großem Ausmaß werden beschrieben. (Sci. American 160. 5—7. Jan. 1939.) LINSER.



**J. Reinhold**, *Kompostierungsversuche*. Vergleichende Kompostierungsvers. mit Zusätzen von Hakaphos, Biophosphat-Phosphatogen, Sperkit, Zuckerwasser, Fäkalien, Jauche, Spül- u. Leitungswasser. Best. von Nitrat-N, Ammoniak-N u. Gesamt-N, sowie der Cellulosezers. nach verschied. Zeitabschnitten. Durch mehrmaliges Umsetzen des Komposthaufens wurde ein besserer Zers.-Grad erreicht. Aus Düngungsvers. geht hervor, daß durch mineral. Düngerzusatz zum Kompost wohl dessen Düngewirkg. etwas gesteigert wird, jedoch bei getrennter Anwendung von Mineraldünger u. Kompost höhere Pflanzenerträge zu erzielen sind. Vf. empfiehlt die Herst. eines Betriebskompostes ohne die handelsüblichen Zusätze, außer Kalk, der bei keiner Kompostierung fehlen soll. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 11 (56). 343—75. 1938. Pillnitz.)

W. SCHULTZE.

**G. Dorf Müller**, *Kompostdüngung und Düngung mit Kunstdünger*. Es werden einige Kompostierungsmethoden besprochen, wobei auf die Bedeutung hingewiesen wird, die der Erhaltung der Humussubstanz bei der heutigen Anwendung von Kunstdünger zukommt. (Dtsch. Zuckerind. 63. 952—54. 1/10. 1938.)

W. SCHULTZE.

**F. Bach**, *Ein Beitrag zur Charakterisierung der Humusstoffe*. Gefäßvers. über den Einfl. einiger organ. Substanzen mit verschied. Zers.-Grad auf das Pflanzenwachstum in Abhängigkeit vom C:N-Verhältnis. Die höchsten Ertragsdepressionen traten bei Zusatz von Lignin-Zuckergemischen u. reinem Zucker auf. Die Vers. mit Zucker ergeben, daß die Mikroben sich sehr langsam zersetzen, wodurch der N-Bedarf der jungen Pflanzen nicht befriedigt werden kann. Nach 4 Monaten war eine genügende Zers. der Mikroben eingetreten, so daß bei nochmaligem Bepflanzen mit Senf die mit Zucker versetzten Gefäße das beste Wachstum zeigten. Die Erhöhung der Hygroskopizität von Lignin, Torf u. Braunkohle durch Zusatz von Li, Na, K, Ca u. Ba erfolgte im Sinne der HOFFMEISTERSchen Reihe. Die pro Mol Kation gebundene W.-Menge nahm mit sinkendem T-Wert der organ. Substanz zu. Die Unterss. zeigen, daß die Hygroskopizitätszahl nach MITSCHERLICH abhängt von einem, jeder organ. Substanz eigenen Grundwert, von der Menge der sorbierten Kationen u. vom Sättigungsverhältnis  $V/T$ . (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 11 (56). 283—316. 1938. Jena, Univ.)

W. SCHULTZE.

**P. A. Baranow**, *Die Neutralisation der Mineraldüngung als ein ihre agrochemische und physikalische Eigenschaften verbessernder Faktor*. Auf leichtem sandigem Boden wurde die negative Wrkg. physiol. saurer N-Düngung (Sinken der Mehrerträge usw.) schon im 3.—4. Jahre ihrer Anwendung beobachtet. Die Neutralisation physiol. saurer Düngung durch die Mischung mit mäßiger Dosis von Kalk, Kreide usw. beseitigt die nachteilige Wirkung. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 7. Nr. 4. 45—54. April 1938. WINAA, Labor. f. Mineraldüngung.)

GORD.

**Jos. A. Chucka** und **B. E. Brown**, *Untersuchungen über Magnesium bei Kartoffeln*. (Vgl. hierzu C. 1938. II. 1845.) Ausführliche Wiedergabe der zitierten Arbeit. (Amer. Potato J. 15. 301—12. Nov. 1938. Orono, Me., Maine Agric. Exp. Stat., u. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agric.)

PANGRITZ.

**F. Vogel**, *Düngung und Geschmack bei Gemüse*. (Vgl. C. 1939. I. 1038 u. früher.) Zusammenstellung von Vers.-Ergebnissen über die Beeinflussung des Geschmacks durch verschied. Düngung von Kohl- u. Fruchtgemüse, Leguminosen, Spargel u. Salat. (Forschungsdienst 6. 551—56. 1/12. 1938. Weihenstephan.)

LUTHER.

**F. Vogel** und **R. v. Hösslin**, *Sorten- und Standortseinflüsse auf die Güte des Sauerkrautes*. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 9/10 (54/55). 665—95. 1938. Weihenstephan, Staatl. Lehr- u. Forschungsanst. f. Gartenbau.)

LUTHER.

**P. A. Kurtschatow**, **I. S. Lupinowitsch** und **M. I. Busjuk**, *Einfluß von Düngemitteln auf die Anreicherung von Citronensäure in Blättern von „Machorka“ von BSSR*. Verschied. „Machorka“-Sorten aus BSSR (Weißrußland) enthalten bis zu 9,3% Citronensäure. Durch eine zweckmäßige Düngung der Böden wird eine Anreicherung an Citronensäure in den Tabakblättern erreicht. Das Maximum der Citronensäureanhäufung wurde bei Kalidüngung festgestellt. Zur Zeit wird je ha ca. 330 kg Citronensäure gewonnen. (Ann. white russ. agric. Inst. [russ.: Trudy belorusskogo sselkokochojsajstwennoگو Instituta] 5. 61—68. 1936.)

GUBIN.

**Arthur C. Foster** und **Everett C. Tatman**, *Einfluß gewisser Umweltsbedingungen auf die Stärkeablagerung in Tomatenstengeln*. Verss. ergaben, daß erhöhte Stärkeablagerung stets mit N-Mangel, bedeutendem Rückgang der Bodenfeuchtigkeit u. der Temp. parallel geht. Einzelheiten im Original. (J. agric. Res. 56. 869—81. 15/6. 1938.)

GRIMME.



**Lee Vanderlinden**, *Tomaten verlangen nach weniger häufigen Pflanzennährstoffen*. Bodenunterss. auf Feldern, wo Tomaten nur noch schlecht gedeihen wollten, ergaben, daß B, Cu, Mn, Cl u. Zn nur noch in Spuren vorhanden waren. Düngung mit einem organ. Dünger Milorganit u. Doppelsuperphosphat, in welchen diese Elemente mehr vorhanden waren, zeigte gute Wachstumsergebnisse. (Amer. Fertilizer 89. 5—6. 24/12. 1938. Ottawa, O., Ohio Sugar Comp.) W. SCHULTZE.

**J. E. Mc Murtrey jr.**, *Krankheitserscheinungen an auf freiem Feld gezogenen Tabakpflanzen als Merkmal für die unzureichende Versorgung mit verschiedenen chemischen Elementen*. Es werden die Veränderungen beschrieben, die an Blättern u. Stengeln der Tabakpflanze sichtbar werden, sobald von den Elementen N, P, K, Mg, Ca, B, Mn, S u. Fe eines u. auch mehrere gemeinsam in zu geringer Menge vorhanden sind. (Commerc. Fertilizer 58. 12—26. Jan. 1939. Washington, U. S. Department of Agriculture.) W. SCHULTZE.

**K. Schmalfluss und H. Micheel**, *Einige Untersuchungen über den Eiweißhaushalt des Getreidekorns in Abhängigkeit von der Ernährung der Pflanzen*. Gefäß- u. Freilanddüngungsverss. mit steigenden N-, K- u. Ca-Gaben zu Sommerroggen u. Sommerweizen. Der N-Geh. der Körner geht bei stärkerer Düngung mit höherem Tausendkorngewicht zurück. Diese Erscheinung ist mit morpholog. bzw. anatom. Veränderungen im Roggenkorn zu erklären. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 11 (56). 270—77. 1938. Berlin, Univ., Inst. f. Pflanzenernährungslehre u. Bodenbiologie.) W. SCHULTZE.

**W. Schropp und B. Arenz**, *Gefäßversuche über den Einfluß zusätzlicher und zeitlich gestaffelter Stickstoffzufuhr auf den Ertrag und die Eiweißbildung zweier Gerstensorten bei verschieden hoher Wasserversorgung*. Als Vers.-Pflanze diente eine eiweißreiche u. eine eiweißarme Gerstensorte. Die Nachahmung eines trockenen Klimas geschah durch eine ständige Bewässerung bei 40% W.-Kapazität, die eines anfänglich feuchten u. dann trockenen Klimas durch Bewässerung mit 75% W.-Kapazität bis zum Schossen u. dann 40% W.-Kapazität. Bei knapper W.-Versorgung war eine zusätzliche N-Zufuhr erfolglos. Die Vers.-Ergebnisse wurden durch starken Mehлтаubefall beeinträchtigt, wobei sich die eiweißarme Sorte als widerstandsfähiger erwies. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 11 (56). 317—43. 1938. München, Weihenstephan, Agrikulturchem. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. SCHULTZE.

**Ant. Němec**, *Der Einfluß einseitiger Stickstoffdüngung auf die Ernährung der Fichtenzapfen in Waldbaumschulen*. VIII. *Der Einfluß der Düngung auf die Eisen- und Aluminiumaufnahme*. (Vgl. C. 1939. I. 228. 1432.) Unters. des Einfl. der Bodenrk., des  $P_2O_5$ -Geh. des Bodens u. verschied. N-Düngemittel auf die Fe- u. Al-Aufnahme der Fichtennadeln. (Sborník českoslov. Akad. Zemědělské 13. 445—55. 1938. Prag-Dejvice.) KAUTZ.

**K. Woyhoff**, *Beitrag zur Kenntnis einiger bulgarischer Böden*. Von sauren u. alkal. Böden werden Absorptionsvermögen, Austauschacidität u. Zus. untersucht. An Hand der gefundenen Daten werden die Möglichkeiten von Bodenverbesserungen besprochen. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 11 (56). 263—69. 1938. Varna, Handelshochschule.) W. SCHULTZE.

**K. Pawelka**, *Die physikalisch-chemischen Grundlagen der modernen Bodenkunde*. Zusammenfassung unter Berücksichtigung der prakt. Voraussetzungen für sachgemäße Bodenkultur. (Österr. Chemiker-Ztg. 42. 1—7. 5/1. 1939. Landesbauernschaft Donauland.) W. SCHULTZE.

**H. Segeberg**, *Neuere Ergebnisse der Moorchemie*. Kurzer Abriß der für die landwirtschaftliche Praxis wichtigen neueren Befunde an Hand der Literatur. (Angew. Chem. 52. 69—72. 21/1. 1939. Bremen, Preuß. Moor-Vers.-Station.) W. SCHULTZE.

**B. E. Beater**, *Die Beweglichkeit und Festlegung von Superphosphat im Boden*. (Vgl. C. 1938. II. 2179.) Best. von wasserlösl., citronensäurelösl. u. Gesamtphosphorsäure in verschied. Bodenschichten nach Düngung mit Superphosphat. Entgegen der Erwartung war die Beweglichkeit der Phosphorsäure auf schwerem Lehmboden größer als auf sandigem Lehmboden. (Soil Sci. 46. 453—66. Dez. 1938. Natal, Experiment Station of the South African Sugar Association.) W. SCHULTZE.

**D. I. Aquino und W. V. Macapagal**, *Der Einfluß verschiedener Dünger und Bodenbearbeitung auf die nitrifizierende und denitrifizierende Kraft von Nanhaya-Lehm, einem alluvialen Boden*. Bei Reis wurde die größte Körnerernte bei Gabe von 5 g NaCl erzielt, der größte Strohertrag dagegen bei Gabe von 3 g  $(NH_4)_2SO_4$ , 4 g KCl u. 2,5 g Superphosphat. Die stärkste Nitrifikation wurde in der Zeit vom April bis Ende Mai beobachtet. Zwischen Nitrifikation u. Denitrifikation zeigte sich eine Beziehung: bei



Nitratanhäufung als Folge der Nitrifizierung wurde auch geringe Nitratred. festgestellt. (Philippine Agriculturist 27. 376—84. Okt. 1938.)  
LINSER.

**Yellow Hwang und Melanie Frank**, *Mikrobiologische und biochemische Untersuchungen über das Auftreten von zwei Maxima der Ammoniakanhäufung im Boden.* Die Änderungen des Gesamtbakteriengenh., der Zahl der denitrifizierenden u. der nitrat-reduzierenden Bakterien verlaufen in humusreichen Böden mit den Änderungen des  $\text{NH}_3$ -Geh. u. der  $\text{pH}$ -Werte zeitlich gleichsinnig. Bei extremer Veränderung eines der Hauptfaktoren (Bodenfeuchtigkeit, Bodentemp. u. Boden- $\text{pH}$ ) sind zwei Maxima der  $\text{NH}_3$ -Anhäufung, aber nur ein Maximum der Nitrifikation zu beobachten; erstere treten unter Außenbedingungen auf, die für die Nitrifikation unter- bzw. überoptimal sind. Alle Mikroben, auch die anaeroben Bakterien, weisen unter aeroben Verhältnissen bei sonst gleichen Vers.-Bedingungen reichlicheres Wachstum auf als unter anaeroben Bedingungen. Pilze wachsen aerob bei extremer Rk. besser als bei neutraler u. verlangen niedrigeren optimalen Feuchtigkeitsgeh. als die Bakterien. Mangel an Feuchtigkeit hemmt ebenso wie Überfeuchtung auch unter aeroben Bedingungen die Entw. der nitrifizierenden Bakterien. (Arch. Mikrobiol. 9. 469—76. 27/12. 1938. Sopron, Ungarn, Univ.)  
LINSER.

**G. Gopala Rao und Ch. I. Varadanam**, *Photo-Ammonifikation organischer Stickstoffverbindungen im Boden.* Sterile wss. Lsgg. von Glycin, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure u. Harnstoff zeigen, zusammen mit erhitzter Erde oder Ferrioxyd als Photokatalysatoren im Pyrexkolben 30 Stdn. lang dem Sonnenlicht ausgesetzt, nachweisbare Ammoniakbildung. (Nature [London] 142. 618. 1/10. 1938. Waltair, Andhra Univ.)  
LINSER.

**W. H. MacIntire, W. M. Shaw und L. J. Hardin**, *Direkte Bestimmung des Gehaltes an ausnutzbarer  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Düngemitteln.* (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 143—52. 15/3. 1938. — C. 1938. II. 2178.)  
GRIMME.

**A. Blenkinsop**, *Bodenuntersuchungen zur Düngeberatung.* Methoden zur Best. von  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  u.  $\text{pH}$  in wss. Bodenauszügen. Die Wurzellöslichkeit bleibt nicht konstant u. wird im Laufe der Zeit durch viele Faktoren wie Kulturzustand des Bodens, Bodentemp., W.-Geh. u. Geh. an zersetzlicher organ. Substanz des Bodens stark beeinflusst. (Agric. Progr. 15. 184—94. 1938. Seale-Hayne, Agricultural Coll.) W. SCHULTZE.

**M. S. Anderson**, *Die Bodenanalyse in ihrer Beziehung zum Ernteertrag.* Bestimmungen von pflanzenaufnehmbarem P u. K nach verschied. Methoden, sowie der elektr. Leitfähigkeit von mehreren Böden, deren Ernteerträge bekannt waren. Vf. ist der Ansicht, daß es allg. gültige Unters.-Methoden noch nicht gibt, mit denen man den Ernteertrag eindeutig voraussagen kann. (Amer. Fertilizer 89. Nr. 9. 5—26. 29/10. 1938. U. S. Department of Agriculture.)  
W. SCHULTZE.

**R. Herrmann**, *Einheitliche Verfahren zur Untersuchung von Böden.* (Vgl. C. 1938. II. 4117 u. früher.) Für die systemat. Unters. der Böden auf den  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Zustand ist in Zukunft die Lactatmeth. nach EGNÉR (vgl. RIEHM, C. 1939. I. 230) anzuwenden, für die einzelne Wirtschaftsberatung bzgl. P u. K die Keimpflanzenmeth. nach NEUBAUER-SCHNEIDER, u. der Kalkzustand ist mit Hilfe der Austausch- u. hydrolyt. Säure, sowie Best. des  $\text{pH}$ -Wertes zu ermitteln. Ferner gelten ab 1/1. 1939 einheitliche Gruppen u. Stufeneinteilungen, sowie Darst. in bestimmten Farben. (Forschungsdienst 6. 561—63. 15/12. 1938. Augustenberg.)  
LUTHER.

**O. Franck und N. G. Bengtsson**, *Methoden zur Bestimmung des Düngemittelbedarfes von Böden.* III. Bondorffs Natriumchloridmethode und Kirssanoffs Salzsäuremethode zur Bestimmung des Kalibedarfes, verglichen mit Mitscherlichs Topfmethode. (II. vgl. C. 1933. II. 1081.) Bei der Best. des Kalibedarfes des Bodens nach KIRSSANOFF oder BONDORFF sollte der  $\text{pH}$ -Wert des Bodens in Rechnung gezogen werden. Wenn die ermittelten K-Gehh. nach dem  $\text{pH}$ -Wert des Bodens in einer n. KCl-Lsg. eingerichtet werden, wird eine gute Übereinstimmung zwischen den nach diesen Methoden u. nach MITSCHERLICHs Topfvers. benötigten K-Mengen erzielt. (Kung. Landbruks-Akad. Handl. Tidsskr. 77. 458—63. Medd. Centralanst. Försöksväs. Jordbruksområd. Nr. 485. 6 Seiten.)  
DREWS.

**M. G. Tjuwin**, *Wasserfreie Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs im Boden.* Die Phenoldisulfonsäuremeth. zur Best. von Nitratstickstoff im Boden wurde folgenderweise modifiziert: 3 g lufttrockenen Bodens werden mit 3 ccm Phenoldisulfonsäure gut gemischt, dann werden 18 ccm dest. W. zugegeben u. nach Abkühlung abfiltriert; zu 14 ccm Filtrat werden 5 ccm 7%ig. Kalium-Aluminiumalaunlg. zugegeben u. mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert; nach Verdünnen mit dest. W. bis auf 50 bzw. 100 ccm wird filtriert, mit



Standardlsg. verglichen. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialisticheskogo Semledelija] 7. Nr. 4. 113—14. April 1938.)

GORDIENKO.

**I. Dobrescu und Th. Russev**, *Untersuchungen über den Zusammenhang der Ergebnisse der Keimpflanzenmethode und der Methode der wässrigen Extraktion gegorenen Bodens*. 10 g Boden werden mit 8 cem einer Nährlsg. aus 100 g Saccharose, 6 g Ammoniumsulfat u. 1 g Pepton auf 1000 cem dest. W. 72 Stdn. lang im Thermostaten bei 40° vergoren. Die  $P_2O_5$ -Best. erfolgt nach DENIGÉS unter Benutzung eines HELDIGE-DUBOSQUE-Colorimeters, wobei das Verhältnis von Boden:W. = 1:60 beträgt. Nach Zusatz von Monocalciumphosphat u. nochmaliger Vergärung wird bestimmt, welcher Bruchteil der zugesetzten Phosphorsäure lösl. geblieben ist. Diese Größe wird als Maß für die Wrkg. einer  $P_2O_5$ -Düngung angesehen.  $P_2O_5$ -Bestimmungen an verschied. Böden nach der neuen Meth. u. nach NEUBAUER. Durch Anwendung der Korrelations- theorie von GALLTON wird nachgewiesen, daß beide Methoden denselben Phosphorsäurebedarf anzeigen. Ferner gibt die neue Meth. ein Kriterium zur Best. der Wrkg. von Phosphatdüngemitteln. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 11 (56). 257—62. 1938. Cluy, Rumänien, Landw. Hochsch.)

W. SCHULTZE.

**S. Schonberg**, *Colorimetrische Bestimmung des Rotenons*. Nach krit. Überblick über die bestehenden analyt. Methoden zur quantitativen Best. des *Rotenons* (I), nämlich der Meth. der Isolierung als Krystalle oder als kryst.  $CCl_4$ -Komplex im Vgl. mit der insekticiden Wrkg. wird eine colorimetr. Best.-Meth. beschrieben. Diese beruht auf der Eig. des I, mit naszierender  $HNO_2$  eine beständige Rotfärbung zu erzeugen. 1 g des zu prüfenden Materials wird 5—6 Stdn. im SOXLETH-App. mit 100 cem Aceton extrahiert. Nach Auffüllen auf 100 cem werden 2 cem dieser Lsg. mit 2 cem folgender Mischung versetzt: 1 Teil einer Mischung von 1 cem 10%/ig.  $NaNO_2$ -Lsg. mit 100 Teilen 95%/ig. A. + 7 Teile einer 40%/ig.  $K_2CO_3$ -Lsg. Nach Umschütteln wird 5 Min. im W.-Bad auf 25—30° erwärmt, danach mit verd.  $H_2SO_4$  (1 Teil, D. 1,84 + 3 Teile W.) unterschichtet, 15 Min. im W.-Bad erwärmt u. umgeschüttelt. Die Färbung wird mit der einer I-Lsg. bekannten Geh. verglichen. Eine gelegentlich auftretende Trübung kann mit Ä. ausgeschüttelt werden. — Die Meth. eignet sich bes. für kleine Mengen u. liefert Werte, die mit den biol. ermittelten übereinstimmen. *Dehydrorotenon* (II) gibt die Färbung nicht, die Abnahme der Wirksamkeit des I durch Bldg. von II kann dadurch colorimetr. verfolgt werden. Das ebenfalls tox. *Dequelin* u. das *Dihydrorotenon* geben die Färbung auch, nicht dagegen das fast unwirksame *Tephrosin* u. *Toxicarol*. *Pyrethrum* u. *Nicotin* beeinflussen die Färbung nicht. (Ann. Falsificat. Fraudes 31. 290—95. Juni 1938. Labor. GEORGES TRUFFAUT.)

OFFE.

**Wintershall Akt.-Ges.**, Kassel, *Herstellung von magnesiumhaltigen Phosphatmischdüngern* nach Patent 661 277, dad. gek., daß die Mengen des der Aufschlußg. zugesetzten  $NH_3$  u.  $MgSO_4$  in der Weise verringert werden, daß ein neben  $MgHPO_4$  u. neutralen  $H_3PO_4$ -freien  $NH_4$ -Salzen auch noch  $NH_4H_2PO_4$  enthaltendes Gemisch entsteht. Man erhält lagerbeständige Düngemittel, die größere Mengen an in W. lösl.  $P_2O_5$  enthalten. (D. R. P. 669 865 Kl. 16 vom 27/9. 1934, ausg. 6/1. 1939. Zus. zu D. R. P. 661 277; C. 1938. II. 1298.)

KARST.

**Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.**, Dortmund-Eving, *Herstellung von Kalkammonsalpeter*. Man vermischt  $NH_4HCO_3$  mit  $Ca(NO_3)_2$  u. erhält ein brauchbares, lagerbeständiges Düngemittel. (Belg. P. 426 979 vom 16/3. 1938, Auszug veröff. 19/9. 1938. D. Prior. 18/3. 1937.)

KARST.

**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A. G.** (Gampel und Basel), Basel, Schweiz, *Herstellung von hochprozentigem, wasserarmem Kalksalpeter*. Eine gesätt., etwa 78,5%/ig.  $Ca(NO_3)_2$ -Lsg. wird langsam im Vakuum unter langsamem Rühren bei 120—150° erhitzt. Durch Zusatz von  $Mg(NO_3)_2$  wird Bldg. von grobkristallin.  $Ca(NO_3)_2$  begünstigt. Die Mutterlauge wird von dem ausgeschiedenen Salz bei 110—140° durch Filtration oder Sedimentation getrennt. (Schwz. P. 197 867 vom 3/12. 1936, ausg. 1/10. 1938. D. Prior. 9/12. 1935.)

REICHELT.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **William J. Hale**, Midland, Mich., V. St. A., *Stickstoffdüngemittel*. Torf, Stroh, Lignin oder ähnliche poröse organ. Trägerstoffe werden, gegebenenfalls im Gemisch mit Superphosphat u. Kalisalzen, mit Ammoncarbamat oder  $NH_3$  u.  $CO_2$  im Autoklaven unter Druck auf Temp. von 150—250° mehrere Stdn. erhitzt. Man erhält harnstoffhaltige Düngemittel mit wasserlösl. u. wasserunlösl. N-Gehalt. (A. P. 2 142 965 vom 4/6. 1936, ausg. 3/1. 1939.)

KARST.



**Chemische Werke Albert**, Mainz-Kastel (Amöneburg) (Erfinder: **Karl Uhl**, Wiesbaden), *Überführung von Schlempekohle in ein Düngemittel*. Die feingemahlene Schlempekohle wird mit solchen Torfaufschlußmassen innig vermischt, die durch Behandlung von Torf mit sauren,  $P_2O_5$  u.  $NH_4$  bzw.  $H_3PO_4$  u.  $(NH_4)_2SO_4$  enthaltenden Lsgg. hergestellt worden sind. Man erhält nicht hygroskop., gut streufähige u. lagerbeständige Düngemittel. Außerdem werden die Sulfide u. Cyanide der Schlempekohle, die bei der unmittelbaren Verwendung eine schädliche Wrkg. auf das Pflanzenwachstum ausüben können, bei der Umsetzung mit der sauren Aufschlußmasse zersetzt. (**D. R. P. 669 962** Kl. 16 vom 22/9. 1934, ausg. 7/1. 1939.) GRÄGER.

\* **Karl Fahrenkamp**, Stuttgart, *Verfahren zur Belegung von Pflanzenteilen und zur Förderung des Pflanzenwachstums*. (Vgl. F. P. 828 677; C. 1938. II. 927.) Zu ergänzen ist, daß bes. horzwirksame Glykoside zu verwenden sind, wie sie z. B. in den Pflanzen der Gruppe des Fingerhutes, der Meerzwiebel, der Adonispflanze, des Oleanders oder des Maiglöckchens vorhanden sind. (**D. R. P. 666 809** Kl. 451 vom 6/11. 1936, ausg. 28/10. 1938.) GRÄGER.

**Schering-Kahlbaum Akt.-Ges.**, Berlin, *Saatgutbeizmittel*, enthaltend Hg-Verbb. der allg. Formel  $R-Hg-R_1$ , in der Hg unmittelbar an C-Atome gebunden ist, R ein Aralkyl- oder ein gesätt. oder ungesätt. substituierter KW-stoffrest u.  $R_1$  ein nicht-substituierter oder substituierter, von R verschied. KW-stoffrest ist, in Mischung mit Verdünnungs-, Stimulations-, das Stäuben verhindernden u./oder Haftmitteln. Beispiele: Äthyl-Hg-äthylmethyläther, Trichloräthen-Hg-äthylmethyläther oder Äthyl-Hg-äthanol. (**E. P. 487 512** vom 21/1. 1937, ausg. 21/7. 1938.) GRÄGER.

**Elmar Profft**, Berlin-Lichterfelde, *Bekämpfung von pilzlichen Schädlingen, besonders Beizen von Saatgut*. Es werden aromat. acylierte Nitrooxycarbonsäuren, ihre Salze oder Derivv., wie Acetyl-3- bzw. -5-nitrosalicylsäure oder deren Methyl ester, acetylnitrosalicylsäures Na, o-chlorbenzoyl-2-nitro-3-oxy-p-toluylsäures K, Acetyl-5-nitro-2-oxy- oder Benzoyl-5-nitro-6-oxy-m-toluylsäure,  $\alpha$ -Chlorpropionyl-3- (oder -5-) nitrosalicylsäure oder  $\alpha$ -Butyryl-4-nitro-2-oxy-m-toluylsäurebutylester, gegebenenfalls mit anderen Fungiciden, Streck-, Netz- oder Haftmitteln verwendet. (**D. R. P. 667 818** Kl. 451 vom 10/11. 1935, ausg. 21/11. 1938.) GRÄGER.

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung hochkonzentrierter Schädlingsbekämpfungsmittel*, die in W. emulgierbar sind. Die wasserunlös. Mittel, wie Rotenon, Pyrethrine oder Thiocyanverbb., u. eine oder mehrere als Emulgiermittel wirkende quaternäre Ammoniumverbb., an deren N ein Alkylrest mit wenigstens 6 C-Atomen gebunden ist, wie Trimethyloctadecyl- oder Trimethylhexadecylammoniumchlorid, -bromid oder -methosulfat, werden in einem geeigneten mit W. nicht mischbaren organ. Lösungsm. gelöst, z. B. in  $CHCl_3$ , Bzl., Trichloräthylen oder  $CCl_4$ . (**E. P. 487 503** vom 21/12. 1936, ausg. 21/7. 1938. D. Prior. 21/12. 1935.) GRÄGER.

**Frank F. Lindstaedt**, Oakland, Cal., V. St. A., *Ölspritzmittel*, bestehend aus einem KW-stofföl, wie Petroleum, mit einem verhältnismäßig kleinen Zusatz eines trocknenden Öles, das in dem KW-stoff lösl. ist, z. B. eines gekochten, geblasenen oder polymerisierten Fischöls oder anderen fetten Öls. Durch diesen Zusatz wird das Eindringen der KW-stoffe in die Pflanzenteile verhindert. (**A. P. 2 134 136** vom 31/5. 1935, ausg. 25/10. 1938.) GRÄGER.

**Nathalie Zarine und Constantin de Gendre**, Frankreich, *Flüssige und feste Insekticide aus Nicotinsalzen*. Zur Herst. des Nicotiniformats, -lactats u. -acetats wird der Tabaksaft nach dem Eindampfen, Alkalisieren u. Reinigen mit NaCl versetzt u. dann mit Petroleum gemischt. Das nicotinhaltige Petroleum wird z. B. in der Schleuder vom Saft getrennt u. dann mit der entsprechenden Säure gemischt, so daß sich das entsprechende Nicotinsalz bilden kann. Die Säure kann aber auch unmittelbar mit dem Alkaloid zur Rk. gebracht werden. Die Nicotinsalze sind zweckmäßig mit Alkalisifen organ. Säuren mit der SZ. 240—380 zu mischen. (**F. P. 827 851** vom 18/1. 1937, ausg. 5/5. 1938.) GRÄGER.

**Schering A. G.**, Berlin, *Ein Fraßgift enthaltendes Mittel zum Bekämpfen des großen braunen Rüsselkäfers auf jungen Nadelhölzern*, bestehend aus dem Fraßgift u. solchen Mengen von Füllstoffen, wie Kreide, Blanc fix, u. einem Haftmittel, wie Casein, Leim, daß das Mittel beim Tünchen oder Bespritzen der jungen Nadelhölzer einen borkenartigen Überzug bildet. Z. B. wird ein Gemisch von 50%  $Ca_3(AsO_4)_2$ , 12,5% Zinkweiß, 12,5% Schlammkreide, 12,5% Casein u. 12,5% Kalk als 5%ig.



wss. Aufschlammung verspritzt. (D. R. P. 668 478 Kl. 451 vom 9/7. 1932, ausg. 3/12. 1938.) GRÄGER.

**Siemens-Reiniger-Werke Akt.-Ges.**, Berlin (Erfinder: **Johannes Pätzold**, Erlangen), *Verfahren zum Töten von Schädlingen in Stoffen, zum Beispiel von Kornkäfern im Getreide*, mit Hilfe eines Feldes kurz- bzw. ultrakurzwelliger elektr. Schwingungen, dad. gek., daß die Stoffe unmittelbar vor der Behandlung im Feld der elektr. Schwingungen in an sich bekannter Weise durch Wärmezufuhr vorerwärmt werden. (D. R. P. 667 609 Kl. 45 k vom 18/5. 1935, ausg. 26/11. 1938.) GRÄGER.

**Soc. Nobel Française**, Frankreich, *Verfahren zum Schutze von Cellulosemassen oder -fasern gegen den Angriff von Insekten*, bes. gegen Termiten. Cocosnußfasern, Baumwolle, Holz, Papier werden mit einer wss. Lsg. von Dinitro-o-kresol oder dessen Na-Salz, dem geringe Mengen eines Netzmittels, wie isopropyl-naphthalinsulfosaures Na zugesetzt sein können, durch Tauchen, Anstrich oder Besprühen mit oder ohne Vakuum- u./oder Druckenwendung tiefimprägniert. (F. P. 826 544 vom 16/12. 1936, ausg. 1/4. 1938.) GRÄGER.

**Hammond Paint & Chemical Co., Inc.**, übert. von: **Dalton B. Faloon**, Beacon, und **Roland M. Whittaker**, New York, N. Y., V. St. A., *Verfahren zum Schutze von Waren*, wie Wolle, Kleiderstoffe, Teppiche, Papier oder Bücher, gegen Schädlinge, wie Motten, Teppichkäfer, Silberfischchen oder Bücherwürmer. Das zu schützende Gut wird erst mit der wss. Lsg. eines lösl. Erdalkaliselenats, wie  $\text{CaSeO}_4$ , u. dann mit der wss. Lsg. eines lösl. Fluorids, wie  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{BaF}_2$  oder  $\text{SrF}_2$ , behandelt, so daß sich auf der zu schützenden Faser durch gegenseitige Umsetzung die wasserunlösl. Salze  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$ ,  $\text{BaSeO}_4$  oder  $\text{SrSeO}_4$  niederschlagen. (A. P. 2 119 458 vom 16/12. 1935, ausg. 31/5. 1938.) GRÄGER.

**Monsanto Chemical Co.**, St. Louis, Mo., übert. von: **Robert L. Sibley**, Nitro, W. Va., V. St. A., *Tierbad* z. B. für Schafe u. Rinder zur Bekämpfung der Räude oder der Zecken, das als wirksame Mittel z. B.  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}$ , Tabakabsud, Helleborus, Terpentin, Kreosot oder Phenol enthalten kann, erhält zur Erhöhung der Netz- u. Emulgierfähigkeit einen Zusatz eines Alkali-(K-, Na- oder  $\text{NH}_4$ )-Salzes des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Deriv., eines Rk.-Prod. eines einwertigen aliphat. Alkohols, wie des Amyl-, Octyl-, Cetyl- oder Butylalkohols oder des Cyclohexanols mit einer nicht kondensierten aromat. Verb., wie Diphenyl, u./oder p-Oxydiphenyl. (A. P. 2 122 389 vom 17/2. 1934, ausg. 28/6. 1938.) GRÄGER.

**Erich Helmut Reinau**, Deutschland, *Verfahren zur Untersuchung von Bodenproben*. Die zu untersuchenden Proben werden auf den gleichen W-, Luft- u. Erdegeh., z. B. 25% W., 25% Luft u. 50% Erde, eingestellt. Nach Zusatz von Humus oder Zucker u. den verschiedensten Düngestoffen, z. B. 30 oder 60 mg N,  $\text{K}_2\text{O}$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$ , J, B, Zn, Cu, Mn, Mo u. dgl., wird der Verlauf der durch die Bodenbakterien entwickelten Wärme während etwa 3—5 Tagen gemessen, u. die erhaltenen Temp.-Werte werden in Form von Kurven dargestellt. Aus den Temp.-Kurven werden die Mengen u. Arten der zur Erzielung von Höchstträgen notwendigen Dünge- oder Stimulationsmittel berechnet. Vorr. u. Zeichnung. (F. P. 829 895 vom 25/11. 1937, ausg. 8/7. 1938. D. Prior. 16/4. 1937.) KARST.

**Niagara Sprayer and Chemical Co., Inc.**, übert. von: **John F. Les Veaux**, Middleport, N. Y., und **Robert G. Mewborne**, Albuquerque, N. Mex., V. St. A., *Bestimmung der Schwefelmengen in wässrigen Schwefelsuspensionen*, die z. B. als Insektenspritzmittel oder für Tierbäder geeignet sind. Zur schnellen feldmäßigen Ermittlung des S-Geh. wird eine Probe mit Alkalihydroxydsg. zwecks Bldg. von Alkalimonosulfid erhitzt u. dann mit W. verdünnt. 165—170 ccm der verd. Lsg. werden mit einer eingestellten J-Lsg. titriert, wobei ein lösl. Salz der Nitroprussidwasserstoffsäure als Indicator dient. Bei der Titration wird die Temp. auf 70—80° F gehalten. Die verbrauchte Menge Jod entspricht etwa 80% der nach der Formel  $\text{Na}_2\text{S} + \text{J}_2 = 2\text{NaJ} + \text{S}$  errechneten. (A. P. 2 124 307 vom 18/6. 1937, ausg. 19/7. 1938.) GRÄGER.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**R. Stewart**, *Metallurgische Fortschritte führen zu besseren Werkstoffen*. Überblick über die Fortschritte des letzten Jahres auf dem Gebiete der Werkzeugstähle, Automatenstähle (Zusatz von 0,2% Pb), des Gußeisens, der Konstruktionsstähle u. der Nichteisenmetalle. (Canad. Machinery manufacture. News 49. 179—80. 231—33. Dez. 1938. PRATT & WHITNEY, Canada.) HABELL.



**R. S. Dean**, *Jahresbericht 1937—1938 der metallurgischen Abteilung des Bureau of Mines.* (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Tep. Invest. 3419. 80 Seiten. Okt. 1938.) HABEL.

**W. Gründer**, *Fortschritte in der Entwicklung der Schaumswimmaufbereitung.* Zusammenfassender Bericht über Neuerungen in den letzten Jahren. (Z. Ver. dtsh. Ing. 82. 1483—88. 24/12. 1938. Breslau.) SKALIKS.

**Th. Geilenkirchen**, *25 Jahre Entwicklung im Gießereiwesen.* Überblick. (Gießerei 25 [N. F.] 11). 657—64. 30/12. 1938.) HABEL.

**T. Tyrrie**, *Sandforschung und Abfallverminderung.* An Beispielen aus der Praxis wird der Wert der Sandprüfung u. -kontrolle gezeigt. Bes. wird die Wiederaufbereitung von gebrauchten Formsanden behandelt. Die Vorteile u. Nachteile von synthet. zusammengestellten u. natürlichen Sanden werden erörtert. (Foundry Trade J. 59. 479—82. 29/12. 1938. Brit. Cast Iron Res. Ass.) PLATZMANN.

**W. G. Leitess**, *Verwendung der Abgänge von der Gewinnung von Pflanzenölen als Bindemittel.* In Fortsetzung der Unterr. über die Verwendbarkeit von Kleirot (vgl. C. 1938. II. 3626) wurde festgestellt, daß es möglich ist, das Kleirot als Bindemittel für Quarzsand in der Gießerei unter Bedingungen einer Trocknung bei 220—240° unter Zusatz von nicht weniger als 2,5—3% Kleirot u. 6% W. zu verwenden. Bes. eignet sich dazu das Kleirot von Lein- u. Ricinussamen. (Gießerei [russ.: Liteinoje Djelo] 9. Nr. 7. 22—25. 1938.) KLEVER.

**William A. Bone, H. L. Saunders und H. J. Tress**, *Versuche über die Wechselwirkung zwischen Gas und Erz im Hochofen.* V. Einfluß von Wasserstoff und Wasserdampf bei 450—850°. (IV. vgl. C. 1935. I. 2876.) Ausschlaggebend sind zwei Umsetzungen: Die Ausscheidung des C bei Temp. von 450—500° nach der Gleichung  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ . Voraussetzung hierzu ist die Ggw. von katalyt. wirkenden Eisenoxiden. Ab 650° beginnt dann die Rk. der Eisenoxyde nach der Gleichung  $\text{Fe}_x\text{O}_y + \text{CO} = \text{Fe}_x\text{O}_{y-1} + \text{CO}_2$ . Beschleunigung des Kohlenoxydzerfalls durch  $\text{H}_2$  u. W.-Dampf. Schnellere Red. der Eisenoxyde durch  $\text{H}_2$ -Zusätze. Einfl. von W.-Dampf gering. (J. Iron Steel Inst. 137. 85—107. London.) HENFLING.

**K. Guthmann**, *Gebrannter Kalk oder Kalkstein?* Stellungnahme zu den Bemerkungen von BROSCHE (C. 1939. I. 1044). (Tonind.-Ztg. 62. 1059. 28/11. 1938.) HENFLING.

**Paul Klinger**, *Die Chemie im Eisenhüttenwesen, insbesondere die Entwicklung und die Aufgaben der analytischen Chemie des Eisens und seiner Begleitelemente.* Kurze Mitt. zu der C. 1939. I. 1611 referierten Arbeit. (Stahl u. Eisen 58. 1481—89. 29/12. 1938. Essen.) BOMMER.

—, *Allgemeine Eigenschaften, Verarbeitung und Abguß von Ni- und Ni-Cr-haltigen Gußeisensorten.* Allg. Überblick. (Centre d'Informat. Nickel Ser. C. Nr. 7. 10 Seiten. 1937.) HOCHSTEIN.

**S. C. Massari**, *Eigenschaften und Verwendung von Schalenhartguß.* (Canad. Metals metallurg. Ind. 1. 216—22; Foundry Trade J. 59. 105—08. Aug. 1938. — C. 1939. I. 1239.) PAHL.

**J. Cournot**, *Nickel- und molybdänhaltige Stähle und Gußeisensorten.* Überblick über die Zus., Warmformgebung, Wärmebehandlung, Eigg. u. Anwendungsgebiete von gewalzten oder geschmiedeten NiMo-Stählen sowie über die Herst., Zus., Eigg. u. Anwendungsgebiete von Ni- u. Mo-haltigen Gußeisensorten. (Centre d'Informat. Nickel Ser. B. Nr. 13. 9 Seiten. 1937.) HOCHSTEIN.

**A. McCance**, *Anwendung der physikalischen Chemie bei der Stahlerstellung.* Nach allg. Angaben werden behandelt die Red. von Oxyden durch C u. die Rkk. mit Mn, Si, Mn-Si, S u. P. (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 331—71. Glasgow.) HABEL.

**R. Hay, J. M. Ferguson und J. White**, *Schlackenkontrolle beim Schmelzbetrieb.* Besprechung der Rolle der Stahlschlacken auf Grund der Gleichgewichtsdiagramme  $\text{FeO-MnO-SiO}_2$  u.  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ . (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 52—63. Glasgow.) HABEL.

**J. G. Fairgrieve und J. Gibson**, *Martin-Ofenbetrieb in Schottland.* Überblick. (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 1—41. Glasgow.) HABEL.

**J. M. Ferguson**, *Saure Herstellung von Kohlenstoffstählen in Schottland.* Überblick. (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 41—52. Motherwell.) HABEL.

**J. Sinclair Kerr, J. V. Morgan, W. Goldbrough und D. Binnie**, *Herstellung von Martinstahl auf den Irlamer Werken der Lancashire Steel Corp., Ltd.* (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 65—81. Irlam.) HABEL.



**J. W. Danks** und **V. W. Davison**, *Die Barrow Haematite Steel Company, Ltd.* Geschichtliches, Aufbau u. Arbeitsweise, bas. u. saure Martinstahlherstellung. (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 82—92. Barrow-in-Furness.) HABEL.

**A. Robinson**, *Schmelzbetriebe der Appleby-Frodingham Steel Company.* (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 92—102. Scunthorpe.) HABEL.

**J. B. R. Brooke**, *John Lysaght, Ltd., Normanby Park Steelworks, Scunthorpe.* Überblick über die Arbeitsweise bei der Stahlherstellung. (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 103—11. Scunthorpe.) HABEL.

**S. R. Isaac**, *Schmelzbetrieb der Redbourn-Stahlwerke der Messrs. Richard Thomas & Co. Ltd.* (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 111—15. Scunthorpe.) HABEL.

**Frank Bainbridge**, **W. Geary**, **James Winter** und **P. W. Wood**, *Saurer und basischer Martinofenbetrieb an der Nordostküste Englands.* (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 117—22.) HABEL.

**James Winter**, *Arbeitsweise auf den Stahlwerken der South Durham Steel & Iron Co., Ltd. und der Cargo Fleet Iron Co., Ltd.* (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 123—49. Middlesbrough.) HABEL.

**P. W. Wood**, *Saurer und basischer Martin-Ofenbetrieb der Consett Iron Co., Ltd.* (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 149—59. Consett.) HABEL.

**W. Geary**, **L. E. Crooks** und **E. Drewery**, *Aufbau und Arbeitsweise der Stahlwerke von Messrs. Dorman, Long & Co., Ltd.* (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 159—99. Middlesbrough.) HABEL.

**Frank Bainbridge**, *Schmelzbetrieb auf den Stahlwerken der Skinningrove Iron Co., Ltd.* (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 199—209. Skinningrove.) HABEL.

**E. Dawtry**, **W. H. Hatfield** und **C. W. Wright**, *Saures Siemens-Martin-Verfahren.* Beschreibung der Stahlherst. auf den Atlas-Werken in Sheffield. (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 211—19. Sheffield.) HABEL.

**R. Percival Smith**, *Herstellung von basischem Martin-Stahl.* Überblick über Anlage u. Betrieb der STEEL, PEECH AND TOZER in Templeborough. (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 219—30; Blast Furnace Steel Plant 26. 705—07. 837—38. 931—33. Sheffield.) HABEL.

**R. T. Lintern** und **R. A. Hacking**, *Arbeitsweise bei der basischen Martin-Stahl-Herstellung der Park Gate Iron and Steel Co., Ltd., Rotherham.* (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 230—37. Canad. Metals metallurg. Ind. 1. 176—78.) HABEL.

**James A. Davies**, *Schmelzbetrieb mit Mischgas auf den Stahlwerken von Guest Keen Baldwins, East Moors, Cardiff.* (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 295—314. Cardiff.) HABEL.

—, *Betriebsangaben über britische Martin-Öfen und ihre gegenseitigen Beziehungen.* (Iron Steel Inst., Spec. Rep. 1938. 373—408.) HABEL.

**I. Brainin** und **I. Aisikowitsch**, *Die Herstellung von Blöcken für das Mannesmann-Verfahren auf dem Eisenwerk Stalin in Donbaß.* Einsatz u. Schmelzföhrung in einem 100-t-Martinofen, Desoxydation u. Beruhigung des Bades, Gießen der Blöcke, Anwärmen u. Walzen, Ausschub beim Sortieren sowie Makro- u. Mikrogefüge der fertigen Rohre. Rohre, die aus beruhigtem Stahl hergestellt waren, ergaben weniger Ausschub als Rohre, die aus unruhig vergossenem Stahl erzeugt waren. Zur Erzielung eines feinen Kornes muß in die Pfanne ca. 0,1% Al zur Desoxydation des Stahles zugesetzt werden. Jedoch hängt die Korngröße nicht nur vom Al-Zusatz, sondern auch von der Art der Schmelzföhrung ab, die einen vollkommen desoxydierten Stahl gewährleisten muß. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 12. Nr. 3. 41—49. März 1938. Donezki Industrie-Institut.) HOCHSTEIN.

**A. Pelewin**, *Über die auf die Oberfläche von Blöcken aus Sonderstahl wirkenden Faktoren und die Rolle der Ausschmierung der Kokillen.* Beurteilung des Beeinflussungsgrades verschied. Faktoren auf die Oberflächenbeschaffenheit von Stahlblöcken aus Sonderstahl. Hierbei mißt der Vf. neben der Gießtemp. u. -geschwindigkeit der Ausschmierung der Kokillen den größten Einfl. zu. Von allen Arten der Schmiermittel für Kokillen wird für Sonderstähle Naphthapech vorgeschlagen. Ferner können noch eine Lsg. von Teer in Schwerbenzin, Graphit u. Petroleum, Leningrader Lack oder eine Teerlsg. in Terpentinöl als Ersatz als Naphthapech verwendet werden. Beim Abguß von Stählen aus der Carbidgeklasse soll man die Kokillen mit Melasse ausschmieren. (Stahl [russ.: Stal] 8. Nr. 8/9. 28—31. Aug./Sept. 1938. Werk Elektrostahl.) HOCHST.

**Henry D. Hibbard**, *Erstarrung von Stahlblöcken.* Bldg. von Gasblasen in den Blöcken. Die Randblasen enthalten bes. H<sub>2</sub> u. die auf den Querschnitt verteilten



Blasen vornehmlich CO. Die in der Mitte der Blöcke liegenden Blasen wurden nicht untersucht, enthalten aber vermutlich N<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub>. Der H<sub>2</sub> entsteht aus den in den Verbrennungsgasen u. der Luft enthaltenen W.-Dampf. Beim Gießen der Blöcke entwickelt sich bes. CO, während beim Aufschäumen noch H<sub>2</sub> entweicht u. ins Bad gelangt. Während des Erstarrens bilden sich im zuletzt fest werdenden Teil Seigerungen u. eine schaumige Schlacke aus Mangansilicat. (Iron Age 142. Nr. 15. 69—70, 72. 74. 76. 13/11. 1938. Plainfield, N. J.)

HENFLING.

**J. Galibourg**, *Nickelhaltiger Stahlguß*. Überblick über die Erstarrungsverhältnisse, Formgebung, Zus., die hauptsächlichsten mechan. Eig. im Gußzustand sowie nach verschied. Wärmebehandlungen von Ni-haltigem Stahlguß von verschied. Zusammensetzung. (Centre d'Informat. Nickel. Sér. B 1936. Nr. 5. 23 Seiten.)

HOCHSTEIN.

**J. Williams**, *Die Herstellung von nichtrostenden Stählen*. I—VI. Zusammenstellung einiger bevorzugten Ausführungen von Schweiß-, Niet- u. Lötverb. bei der Blechverarbeitung von austenit. Cr-Ni-Stählen. Anwendung von Acetylen-O<sub>2</sub>-Brennern, des atomaren H<sub>2</sub>-Schweißverf. in der elektr. Lichtbogenschweißung beim Schweißen von nichtrostenden Stahlgegenständen. Entfernung der beim Walzen oder der Wärmebehandlung entstandenen Oxydoberflächenschicht durch Beizen, Sandblasen oder Polieren. Überblick über die n. Festigkeitseigg. sowie über die üblichen Verformungsmaßnahmen u. Bearbeitungsmöglichkeiten. Anwendungsbeispiele für die Behälterherst. aus nichtrostenden Stahlblechen. (Silk and Rayon 12. 678. 21 Seiten bis 1166. 1938.)

HOCHSTEIN.

**Masaru Yamaguchi**, *Die Herstellung von nichtrostenden austenitischen Chrom-Nickelstählen*. Überblick. (Japan Nickel Informat. Bur. Ser. C. 19. 102 Seiten. Okt. 1938.)

HOCHSTEIN.

**M. Gerschorn** und **R. Popow**, *Das Schmelzen von wenig alterndem Stahl MS*. Die Herst. eines billigen Stahles MS von der Zus. 0,15—0,25% C, 1,2—1,6% Mn, 0,2—0,4% Si, bis 0,05% P, bis 0,05% S u. 0,3—0,4% Cu mit einer nur geringen Neigung zur Alterung u. mit guten Festigkeitseigg. wird durch Verwendung energ., komplexer Desoxydationsmittel, wie Ferroaluminium (0,21% C, 6,7% Al) u. AMS-Legierung (2% C, 9,17% Mn, 6,3% Si, 4,45% Al, 0,8% Cu) gewährleistet. Selbst wenn der MS-Stahl unter sonst bei weitem unzureichenden Schmelzbedingungen erschmolzen wird, so werden doch bei Anwendung der komplexen Desoxydationsmittel hohe Güteeigg. erzielt. Ferroaluminium u. AMS-Legierung lassen sich in jedem metallurg. Betrieb herstellen u. ermöglichen eine Beschleunigung der Kochperiode u. somit eine Verkürzung der Schmelzzeit. Die Feinkörnigkeit des MS-Stahles wird durch weitgehende Desoxydation u. Al-Zusatz in der Pfanne erzielt. (Stahl [russ.: Stal] 8. Nr. 8/9. 31—38. Aug./Sept. 1938. Charkow, Ukrain. Inst. für Metalle, u. Konstantinowka, Werk Frunse.)

HOCHSTEIN.

**Gr. Weinberg** und **S. I. Proschutinski**, *Wasserstoff und sein Einfluß auf die Stahleigenschaften*. Bei der Unters. der Einw. von strömendem H<sub>2</sub> auf Arniccoisen, das bis 16 Stdn. auf Temp. bis 1200° erhitzt wurde, zeigte es sich, daß der vom Stahl aufgenommene H<sub>2</sub> die Härte erhöht u. die Dehnung, Einschnürung u. Kerbschlagfestigkeit wesentlich erniedrigt. Der Einfl. von H<sub>2</sub> zeigt sich bes. dann, wenn die Proben sehr lange Zeit seiner Einw. ausgesetzt waren; während man nach 2—4 Stdn. Glühdauer noch kaum einen Einfl. feststellen konnte, zeigte sich dieser nach 8 Stdn., bes. aber nach 16 Stunden. Bei 1200° red. H<sub>2</sub> das im Eisen vorhandene FeO u. MnO. Desgleichen tritt bei diesen Temp. eine Entschwefelung u. eine Entkohlung ein. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 13. Nr. 9. 31—36. Sept. 1938.)

HOCHSTEIN.

**Friedrich Karl Naumann**, *Der Einfluß von Legierungszusätzen auf die Beständigkeit von Stahl gegen Wasserstoff unter hohem Druck*. Die nicht carbiddbildenden Elemente Si, Ni u. Cu haben keinen Einfluß. Mn erhöht die Beständigkeit etwas. Cr, W u. Mo bewirken eine starke, stetige Steigerung der H-Beständigkeit. Die Wrkg. von Cr ist vom C-Geh. abhängig. Gleichzeitig mit dem Verschwinden des Eisencarbids (Fe, Cr)<sub>3</sub>C u. dem Auftreten des Sondercarbids (Cr, Fe)<sub>3</sub>C<sub>2</sub> tritt eine unetstetige Erhöhung der Beständigkeit ein. V, Ti, Zr u. Nb bewirken nach anfänglicher Steigerung der H-Beständigkeit keine weitere Verbesserung u. werden in diesem Bereich durch W u. Mo übertroffen. Erst bei Überschreitung einer bestimmten, vom C-Geh. abhängigen Zusatzmenge bewirken sie eine außerordentlich starke Erhöhung der H-Beständigkeit. Die Höhe dieser Zusätze kann gering sein, u. zwar um so geringer, je niedriger das At.-Gew. des betreffenden Zusatzelementes ist. Ein Stahl mit 0,10% C u. 0,5% Ti oder 0,6% V ist beständiger als ein Stahl mit 3% Cr u. gleichem C-Gehalt. Dieser Stahl besitzt aber



keine erhöhte Beständigkeit gegen H<sub>2</sub>S, seine Verwendungsmöglichkeit für Treibstoffgewinnungsanlagen ist daher eingeschränkt. (Stahl u. Eisen 58. 1239—50. Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1. 223—43. 1938. Essen.) PAHL.

**L. Katzen und A. Ofengenden**, *Einfluß der Mangankonzentration im Metall auf die Geschwindigkeit der Kohlenstoffverbrennung und auf die Stahlgüte*. Bei der Stahlherst. bestimmen die C-Verbrennungsgeschwindigkeit u. der Mn-Geh. die Stahlgüte. Zur Verringerung von Ausschuß ist es unerlässlich, daß während der letzten Stde. der Kochzeit des Bades die mittlere C-Verbrennungsgeschwindigkeit nicht unter 0,0035% je Min. beträgt. Ein Ferromanganzusatz während der Kochzeit ist unerwünscht, weil er die C-Verbrennungsgeschwindigkeit stark verringert u. so die Stahlgüte verschlechtert. Der günstigste Mn-Geh. im Stahl hängt davon ab, ob er herrührt von der Mn-Red. aus der Schlacke oder vom Ferromanganzusatz während der Kochperiode. Im ersten Falle schwankt der günstigste Mn-Geh. im Stahl zwischen 0,35 bis 0,45%, im zweiten Falle soll er 0,32% nicht überschreiten. (Metallurgist [Russ.: Metallurg] 13. Nr. 9. 37—40. Sept. 1938.) HOCHSTEIN.

**M. L. Begeman**, *Oberflächenhärtungsverfahren und Werkstoffe*. Überblick. (Mech. Engng. 60. 931—35.; Engineer 166. Met. Suppl. 743—45. Dez. 1938.) HOCHSTEIN.

**Wm. Conley und Donald E. Roda**, *Beeinflussung der Härte*. Durch Härteunters. an Bandstahl mit verschied. Dicke sowie mit wechselnden C- u. Mn-Gehh. wird nachgewiesen, daß zwecks Erreichung gleichmäßiger Härtewerte die Stärke des abgeschreckten Querschnitts mit dem C- und Mn-Geh. des Stahles in einer bestimmten, durch Verss. zu ermittelnden Beziehung stehen muß. (Steel 103. Nr. 24. 56—58. 12/12. 1938.) HOCHSTEIN.

**W. Nelson und F. D. Waterfall**, *Die Salzbadbehandlung von Metallen*. Kurzer Überblick über die Wärmebehandlung von Stählen in Salzbadern. (J. Inst. Product. Engr. 17. 771—78. Dez. 1938.) HOCHSTEIN.

**Ralph F. Bisbee**, *Güteüberwachung von Stahl*. Kurzer Überblick über die bei der WESTINGHOUSE ELECTRIC & MFG. Co., Mansfield, O., angewendeten mechan., chem. u. metallograph. Prüfverff. zur Güteüberwachung der von ihr verarbeiteten Stahlgegenstände. (Iron Age 142. Nr. 26. 20—22. 29/12. 1938.) HOCHSTEIN.

**I. A. Oding**, *Theorie der Ermüdungsgrenzen von Metallen bei nichtsymmetrischen Beanspruchungszyklen und mehrschichtigem Spannungszustand*. Auf Grund der Literatur (vgl. bes. GOUGH, C. 1936. I. 3210) u. einiger eigener Verss. mit C-Stahl, Cr-Ni-Stahl u. Sonderguß werden die Ermüdungserscheinungen bei asymm. Beanspruchung untersucht u. ihre Übereinstimmung mit verschied. Gleichungen geprüft. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 471—79. April 1937.) R. K. MÜLLER.

**G. Welter**, *Neue Erkenntnisse über Ermüdungseinflüsse bei Zug-Druckbeanspruchungen*. Die Verss. führten zu folgendem Ergebnis: der Einfl. der Probenoberfläche auf die Ermüdungsgrenze ist geringer als beim Dauerbiegeversuch. Die Ermüdung von weichem Stahl verläuft in vier Etappen, die näher beschrieben werden. Die obere u. untere Streckgrenze verschwinden nach den ersten Dauerbeanspruchungen, die Bruchlast steigt mit der Lastwechselzahl. Oberflächenveränderungen sind am dauerbeanspruchten Werkstoff kurz vor oder selbst nach dem Dauerbruch nicht zu bemerken. Beim Zug-Druckvers. mit weichem Stahl wurden Temp.-Erhöhungen festgestellt, die von der spezif. Belastung abhängig sind u. in Nähe der Ermüdungsgrenze sehr klein werden oder ganz verschwinden. An gut polierten Proben wurden bei verschied. langer Dauerbeanspruchung bereits in der ersten Hälfte der Prüfdauer Oberflächenveränderungen festgestellt. An kon. Proben konnten Zonen, die über die Dauerbelastungsgrenze von solchen, die unter dieser Grenze lagen, mkr. unterschieden werden. (Rev. techn. luxembourg. 29. 294—305. 1937.) PAHL.

**I. Musatti und E. Hugony**, *Der Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit auf die mechanischen Eigenschaften einiger austenitischer Stähle*. Mit 4 austenit. Cr-Ni-, einem Mn- u. (zum Vgl.) zwei ferrit. Stählen werden Zerreißproben mit Geschwindigkeiten von 0,5, 2, 5, 25, 50 u. 90 mm/Min. durchgeführt. Neben der mechan. u. mkr. Unters. wird auch die magnet. Remanenz geprüft. Es zeigt sich, daß die Stähle, die in ihrer Zus. nahe an der Grenze zwischen Austenit- u. Martensitgebiet liegen, mit zunehmender Zerreißgeschwindigkeit eine Abnahme der Bruchgrenze u. der Dehnung aufweisen, was bei Stählen, die innerhalb des Austenitgebietes liegen, nicht der Fall ist; außerdem werden die erstgenannten Stähle bei der Zerreißprobe magnet., offenbar infolge einer mehr oder weniger weitgehenden Umwandlung von Austenit in Martensit unter Einw. der mechan. Verformung. Der untersuchte austenit. Mn-Stahl zeigt mit zu-



nehmender Zerreißgeschwindigkeit eine Zunahme der Bruchgrenze u. der Dehnung. Bei den ferrit. Stählen ist ein merklicher Einfl. der Zerreißgeschwindigkeit nicht festzustellen. — Die Best. des Restmagnetismus an den der Zerreißprobe unterworfenen Stäben wird erluert. (*Metallurgia ital.* **30.** 545—64. 16/10. 1938. Mailand [Sesto S. Giovanni], Wiss.-Techn. Inst. ERNESTO BREDA.) R. K. MÜLLER.

**C. T. Edgerton**, *Untersuchung über die Dauerfestigkeit von starken Spiralfedern.* Ermittlung der Festigkeitseigg., bes. der Dauerfestigkeit u. des Elastizitätsmoduls bei Zug- u. Verdrehungsbeanspruchungen an Spiralfedern von verschied. Größe u. Stärke aus folgenden Stählen: 1. reiner bas. Martinofen-C-Stahl mit 1,05% C; 2. reiner Elektrofen-C-Stahl mit 1,05% C, 0,04% Cr u. 0,09% Ni; 3. Si-V-Stahl mit 0,94% C, 0,63% Si, 0,11% Ni, 0,37% Cr, 0,17% V u. 4. reiner saurer Martinofen-C-Stahl mit 1,05% C. (*Wire, Wire Products* **13.** 17—26. 41. 69—73. 97. 125—31. 155. 183—85. 204. April 1938.) HOCHSTEIN.

**O. A. Tesche**, *Der Gleitwiderstand und das Kohsionsvermgen von Ferrit.* Der Gleitwiderstand von Stahl mit einem zusammenhängenden ferrit. Gefüge, ausgedrückt durch den Quotienten aus der Streckspannung mit  $\sqrt{2}$ , wächst mit steigendem C-Geh., auch dann, wenn der Ferritzusammenhang durch Perlitbdg. nicht unterbrochen wird. Das Kohsionsvermgen von Ferrit, ausgedrückt durch den Quotienten aus  $50 \times$  Bruchspannung mit  $(100 - \nu)$ , wobei  $\nu$  die prozentuale Querschnittsverminderung der Probe beim Zerreivers. bedeutet, fällt bei normalisierten reinen C-Stählen mit zusammenhängendem ferrit. Grundgefüge etwas mit steigendem C-Gehalt. Durch Zusatz geeigneter Legierungselemente, z. B. von 3,5% Ni, wird das Kohsionsvermgen jedoch wesentlich gesteigert. (*Metal Progr.* **34.** 66. 72. Juli 1938.) HOCHSTEIN.

**H. Zschokke**, *Beeinflussbarkeit und Bewertung des Kriechens und der Erholung bei hohen Temperaturen.* An Hand von Beispielen wird zunächst eine Übersicht über den Einfl. von Zus., Wärmebehandlung u. Verformungsgrad auf die Dauerstandfestigkeit von Stählen gegeben. Besprochen werden die Prüfverf. zur Best. u. die Verwertung der Dauerstandfestigkeit. — Langzeitvers. für informator. Zwecke, z. B. zur Kontrolle der Stabilität des Kriechvorganges. — Weiterhin werden Dauerstandvers. des Vf. an Cr-Mo-Stahl mit eingeschalteten Entlastungspausen bei konstanter u. sinkender Temp. mitgeteilt. Es zeigt sich bei einer längere Zeit bei hoher Temp. vorbelasteten Probe nach der Entlastung eine allmähliche Verktzung, die jedoch nie so groß wird wie die vorausgegangene Kriechdehnung. Bei aufeinanderfolgenden Be- u. Entlastungen nehmen Kriechdehnung u. Geschwindigkeit bei jeder weiteren Belastung stark ab, u. zwar im gleichen Sinne wie bei einem ununterbrochenen Dauerstandversuch. Die Entlastungspausen bei 500° ergeben jedoch eine etwas größere resultierende Verlängerung als die Pausen bei 25°. Die Verfestigung des Stahles bleibt dabei bei 500° erhalten. Die Erholungsverktzung tritt nicht nur mit Pausen bei 500°, sondern auch mit Pausen bei 25° während der Abkühlung ein u. zwar annähernd in gleicher Größe. — Auf Grund der Ergebnisse werden einige Überlegungen über das plast. Verh. von Metallen angestellt. (*Brown Boveri Mitt.* **25.** 247—61. Dez. 1938. Baden, BROWN, BOVERI & Cie. A.-G., Materialprüfungsanstalt.) KUBASCHEWSKI.

**Charles S. Barrett**, *Das Gefüge von Eisen nach einer Stauchung.* Gefgeunters. nach dem LAUE-RÖNTGEN-Verf. und nach einem bes. mkr. Verf. an  $\alpha$ -Eisen-Einkristallen sowie Vielkristallen über die Krystallorientierung u. Flieerscheinungen nach Stauch- oder Walzverformungen, die in verschied. Richtungen u. bis zur Erreichung der Werkstoffzerstrung ausgeführt wurden. Einkristalle oder individuelle  $\alpha$ -Eisenkrner bilden im allgemeinen keine einzige Orientierung während der Stauchverformung. Ein Krystall, der zu Beginn eine Orientierung von [1 0 0] nahe der Stauchachse hat, ist nach der Verformung ein verzerrter Krystall mit [1 0 0] parallel zu der Achse, während ein Krystall, der bei Verformungsbeginn eine Orientierung von [1 1 1] nahe der Achse hatte, als verzerrter Krystall mit [1 1 1] parallel zur Achse endet. Alle anderen hören auf, Einkristalle zu sein, u. bilden ein Gefüge, das in der Literatur als Verformungs- oder X-Linien bekannt ist. (*Metals Technol.* **5.** Nr. 7. Techn. Publ. Nr. 977. 27 Seiten. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

**N. Lewe, A. Gurewitsch und I. Malaschenko**, *Nichtmetallische Einschlüsse in Kupfer- und Chromkupfersthlen.* Den Hauptnachteil bei den bekannten Best.-Verf. von nichtmetall. Einschlüssen im Stahl sehen die Vff. darin, daß bei der Trennung der Schlackenrckstnde von den Carbiden die weniger beständigen Einschlüsse zum Teil zerstört werden. Das ausgearbeitete anod. Sublimatverf. zur Best. nichtmetall.



Einschlüsse basiert auf der Behandlung des elektrol. Rückstandes, abgeschlossen aus einer Lsg. nach FITTERER, mit  $\text{HgCl}_2$  in Anwesenheit von Citronensäure (Reagens zur Trennung nichtmetall. Einschlüsse von Carbiden). Das Verf. gewährleistet die völlige Erhaltung der weniger beständigen nichtmetall. Einschlüsse, wie der Sulfide u. der freien Oxyde des Fe, Mn u. Cu u. eignet sich für Bestimmungen bei C-Stählen sowie bei einigen legierten Stählen (Cu-, CrCu-Stählen mit Cr-Gehh. bis 0,5%). Die unmittelbare Stahlbehandlung mit einer Sublimatlg. läßt sich zwar etwas schneller durchführen, jedoch ist dieses Verf. nur geeignet für Stähle mit niedrigem S- u. P-Geh. u. fordert einen höheren Sublimatverbrauch. In Cu-Stählen mit niedrigem Cu-Geh. kann ferner eine Best. der Schlackenbestandteile durch das Cl-Verf. bei Chlorierungstemp. von 375—380°, jedoch mit geringem Genauigkeitsgrad durchgeführt werden. (Stahl [russ.: Stal] 8. Nr. 8/9. 51—60. Aug./Sept. 1938. Charkow, Ukrain. Inst. f. Metalle.) HOCHSTEIN.

**S. I. Chitrik und Ja. F. Zybakin**, *Der elektrische Widerstand der Schicht beim Schmelzen von Ferrosilicium*. Der spezif. elektr. Widerstand von Koks steigt mit fallender Korngröße. Dieses Verh. wird durch die mit fallender Korngröße wachsende Anzahl von Übergangswiderständen bedingt. Mit steigendem Druck nimmt der Widerstand des Kokes ab, wobei die Abnahme um so beträchtlicher ist, je kleiner die Koksstücke sind. Mit steigender Temp. bleibt der Widerstand des Kokes bis ca. 600° ziemlich unverändert. Zwischen 600—850° fällt der Widerstand stark ab, was auf Umkrystallisation u. Ausscheidung von gasförmigen Stoffen zurückzuführen ist. Von 850—1450° bleibt der Widerstand ziemlich konstant. Der Widerstand eines Gemenges von Koks u. Quarz hängt vom Verhältnis der Stückgröße beider Stoffe ab, ist jedoch von den absol. Größenverhältnissen unabhängig. Je kleiner dieses Verhältnis ist, um so kleiner ist der spezif. Widerstand des Gemenges. Die gleiche Gesetzmäßigkeit gilt auch für Gemenge aus Koks + Eisenerz oder Koks + Eisenspäne. Der spezif. Widerstand eines Gemenges von Quarz + Koks + Eisenspäne ändert sich im Temp.-Bereich von 500 bis 850° ähnlich wie der Widerstand des Kokes. Der spezif. Widerstand des Gemenges Koks + Quarz + Eisenerz ändert sich beim Erhitzen bis auf 950° fast nicht. (Theorie u. Praxis Metallurg. [russ.: Teorija i Praktika Metallurgii] 10. Nr. 3. 23—29. 1938.) ERICH HOFFMANN.

**M. G. Corson**, *Kupfer-Chromlegierungen*. Zusammenfassende Übersicht über die Entw. u. Eigg. von Cu-Cr-Legierungen. (Iron Age 142. Nr. 15. 78—81. Nr. 16. 25—28. 20/10. 1938. New York.) KUBASCHEWSKI.

—, *Cupalrohre an Stelle von Kupferrohren*. Beschreibung der Eigg., Verarbeitung u. Anwendung. (Oberflächentechnik 16. 12—13. 17/1. 1939.) SKALIKS.

**S. M. Shelton und M. B. Royer**, *Einfluß der Konzentration der Lösungen bei der elektrolytischen Gewinnung von Mangan*. Vff. berichten über die Erfahrungen, die sie bei Betrieb einer Vers.-Anlage zur elektrolyt. Mn-Gewinnung sammelten. Die  $\text{MnO}_2$ -Erze wurden zunächst einer reduzierenden Röstung unterworfen u. dann mit saurer Ammoniumsulfatlg. ausgelaugt. Nach Beseitigung der Fe-As-Verunreinigungen wurde die Lsg. mit Pb-Anoden u. Cr-Stahlkathoden unter Benutzung eines Segeltuchdiaphragmas elektrolysiert. Der Einfl. der Konz. auf den Zellenwiderstand wurde untersucht. Falls die Konz. des  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  125 g/l nicht unterschreitet u. solange die Stromdichte geringer als 3,2 Amp./qdm ist, hat eine Änderung der  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konz. nur wenig Einfl. auf die untersuchten Betriebsdaten der Zelle. (Trans. electrochem. Soc. 74. Preprint 33. 12 Seiten. 1938.) ADENSTEDT.

**H. Röhrig**, *Gewinnung, Eigenschaften und Verwendungsgebiete des elektrolytisch geläuterten Aluminiums*. Besprechung des nach dem Dreischichtenverf. hergestellten, mehr als 99,99% Al enthaltenden Metalls u. seiner Anwendungen. (Z. Ver. dtsh. Ing. 83. 33—39. 7/1. 1939. Lautawerk/N.-L.) SKALIKS.

**W. R. N. Hughes**, *Aluminium und seine Legierungen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen in Kriegsschiffen*. Zusammenfassende Besprechung. (Trans. Instn. Naval Architects 80. 220—29. 1938.) SKALIKS.

**M. Bosshard und H. Hug**, *Der Einfluß des Eisengehaltes auf die Eigenschaften von Aluminium-Magnesium-Siliciumlegierungen (Aldrey)*. Es wird der Einfl. des Fe-Geh. auf die mechan. Eigg., die elektr. Leitfähigkeit, sowie auf die Korrosionsfestigkeit von Al-Mg-Si-Legierungen, dem sogenannten Freileitungswerkstoff „Aldrey“, untersucht u. festgestellt, daß, abgesehen von einer geringen Verbesserung der Biegefähigkeit, nur die Korrosionsbeständigkeit wesentlich gesteigert wird. (Metallwirtsch., Metallwiss.,



Metalltechn. 18. 6—8. 6/1. 1939. Neuhausen, Aluminium-Industrie A.-G., Forsch.-Labor.) KUBASCHEWSKI.

**F. Bollenrath** und **K. Bungardt**, *Dauerfestigkeit einiger Leichtmetall-Knetlegierungen bei verschiedenen Arten der Beanspruchung; Einfluß der Kaltverformung*. Vff. untersuchen die Dauerfestigkeit von verschied. Leichtmetallknetlegierungen (wesentliche Bestandteile: Al, Cu, Mg sowie Si u. Mn) bei Normalbeanspruchung durch Zug u. Biegung. Dabei ergibt sich, daß bei allen Legierungen der für die Dauerfestigkeit maßgebliche Spannungsausschlag bei Biegewechselbeanspruchung am größten ist. Durch Erhöhung der Mittelspannung bei Biegeschwellbeanspruchung tritt eine Verringerung des Ausschlages ein, u. bei Zugschwellbeanspruchung nimmt er schließlich den geringsten Wert an. Verss. über den Einfl. des Kaltwalzens der Legierungen ergaben, daß bei einigen Legierungen die Biegewechselfestigkeit schwach zunimmt. Die Kerbempfindlichkeit steigt bei erhöhtem Kaltwalzgrad an, während die Kerbschlagzähigkeit abnimmt. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 18. 2—6. 6/1. 1939. Berlin-Adlershof, Deutsche Vers.-Anstalt für Luftfahrt E. V., Inst. für Werkstofforschung.) KUBASCHEWSKI.

**G. Welter** und **Z. Bukowski**, *Einfluß einer wiederholten thermischen Behandlung auf die mechanischen Eigenschaften der Aluminiumgußlegierungen RR-53 und Y*. (Vgl. auch C. 1938. II. 2184.) Eine mehrfache therm. Behandlung ist prakt. ohne Einfl. auf die mechan. Eig. der gegossenen RR-55-Al-Legierung; bei der Y-Legierung tritt sogar eine Erhöhung dieser Eig. auf. Eine zu hohe Erhitzungstemp. erniedrigt die mechan. Eig. so stark, daß sie nicht mehr durch eine darauffolgende n. therm. Behandlung verbessert werden können. Die bei zu niedrigen Tempp. wärmebehandelten Legierungen weisen dagegen nach n. Wärmebehandlung gute mechan. Eig. auf. (Wiadomości Inst. Metalurg. Metaloznawstwa 5. 113—19. 1938. Warschau, Techn. Hochschule, Inst. für Metallurgie u. Metallkunde.) KUBASCHEWSKI.

—, *Schwarze Flecken auf Aluminium*. Es wird die Erscheinung von schwarzen Flecken auf glatten Al-Oberflächen untersucht u. durch die Entstehung von amorphen Oberflächenschichten in der Art der BEILBY-Schichten, die eine teilweise Absorption des Lichtes bei der Reflexion verursachen, gedeutet. (Light Metals [London] 1. 381. Dez. 1938.) KUBASCHEWSKI.

**Paul Sommer**, *Leichtmetallgleitflächen*. Kurze Übersicht über die Gleiteigg. von Leichtmetalllegierungen. — Zusammenhang zwischen Gefüge u. Oberflächengüte. Vorgänge beim Einlaufen u. beim „Fressen“. Verschleißverh. von Werkstoffen. (Maschinenbau. Der Betrieb 17. 579—82. Nov. 1938. Stuttgart.) KUBASCHEWSKI.

**F. Roll**, *Neuere Verfahren zur mikroskopischen Untersuchung von Metallen*. (Gießerei 26 [N. F. 12]. 1—8. 13/1. 1939. Leipzig, Fa. MEIER & WEICHEL, Prüfamt.) KUBASCHEWSKI.

—, *Die gebräuchlichsten Ätzmittel für makroskopische Ätzungen*. Kurze Zusammenstellung. (Techn. Zbl. prakt. Metallbearbg. 48. 811. Nov. 1938.) KUBASCHEWSKI.

**H. De Leiris**, *Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Werkstoff-Festigkeit in Beziehung zum Schiffbau*. Zusammenfassende Besprechung über die Bedeutung der experimentellen Forschungen im Schiffbau an Hand von einigen Beispielen. (Trans. Instn. Naval Architects 80. 341—57. 1938.) SKALIKS.

**A. Thum**, *Die Zeitfestigkeit von Maschinenteilen*. Begriffsbest., Erörterung des Einfl. von Überbelastungen, der Ermittlung der Dauerfestigkeit, Aufstellung von WÖHLER-Kurven, des Einfl. auf die Dauerfestigkeit (Kerbempfindlichkeit), Bruchaussehens sowie des Verh. der Festigkeitseigg. bei hohen Betriebstemperaturen. (Mech. Wld. Engng. Rec. 104. 393—94. 402. 21/10. 1938.) HOCHSTEIN.

**G. Welter** und **A. Bukalski**, *Statische und dynamische Untersuchungen von gegossenen und gewalzten Werkstoffen, die gleichzeitig einem Zug und einer Torsion unterworfen werden*. Es wird eine Meth. ausgearbeitet, um stat. u. dynam. Zugverss. an gegossenen u. gewalzten Werkstoffen (Gußeisen, AlCu<sub>3</sub>Zn<sub>12</sub> u. weichen u. halbweichen C-Stählen), die gleichzeitig einer Torsion unterworfen werden, auszuführen. Es zeigt sich, daß mit steigender Deformation der Widerstand der Probe gegen den stat. u. dynam. Zug sinkt, ebenso wie die Dehnung. Die Qualität der Stähle ändert sich kaum bis zu einer gewissen Deformationsgrenze. Stärkere Deformation bewirkt bei dem weichen Stahl ein Anwachsen des Widerstandes gegen stat. Zug, verbunden mit einer Abnahme der Dehnung. Durch dynam. Zug werden alle untersuchten Eigg. eines solchen Stahles herabgesetzt. Allg. sind die deformierten Werkstoffe empfindlicher gegen dynam. als gegen stat. Zug. (Wiadomości Inst. Metalurg. Metaloznawstwa 5.



120—26. 1938. Warschau, Techn. Hochschule, Inst. für Metallurgie u. Metallkunde.) KUBASCHEWSKI.

**Harry Shaw**, *Messung der Werkzeugfertigungsbearbeitung und Anzeichen über die Lebensdauer des Werkzeugs, die Oberflächengüte, die Bearbeitbarkeit und die Verwendung von Schneidflüssigkeiten*. Überblick. (Mech. Wld. Engng. Rec. 104. 389—92. 21/10. 1938.) HOCHSTEIN.

**S. R. Williams**, *Die Brinellhärtebestimmungsmethode*. (Vgl. C. 1939. I. 2252.) Es werden die verschied. App. zur Best. der BRINELL-Härte beschrieben. (Instruments 11. 115—19. April 1938. Amherst College.) GOTTFRIED.

**M. A. Grossmann**, *Härtbarkeit und ihre Einwirkung bei warmbehandelten Teilen*. (Heat Treat. Forg. 24. 182. April 1938. Chicago, Ill. — C. 1938. II. 2345.) PAHL.

**Albert Portevin**, *Die Härtung von Metallen durch Absorption von Gasen*. Durch Einschaltung verschied. Metallproben als Kathode in einer Vakuumröhre wurden die Proben einer Ionenbombardierung ausgesetzt. Die Kathode wird hierbei nicht erhitzt, u. die Gase werden bei niedriger Temp. aus den Metallen entfernt u. abgesaugt. Die so erhaltenen Resultate hinsichtlich des Gasgeh. entsprechen den bei chem. Verff., z. B. der Vakuum-Heißextraktion. Es wird eine selektive Gasentfernung beobachtet, indem aus Al, das CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO u. H<sub>2</sub> enthält, zunächst CO<sub>2</sub>, dann N<sub>2</sub>, darauf CO u. schließlich H<sub>2</sub> entfernt wird. Die Verss. an Al, Fe, Pd u. Ta zeigen, daß eine Kaltentgasung weder die Härte noch die Krystallstruktur ändert. Die Krystallstruktur bleibt verzerrt. Das Korn ist größer u. die Linien des Röntgenstrahlspektr. sind genau wie bei dem Metall nach einer Kaltverformung. Ein kaltentgastes Metall erhält durch Glühung seine ursprüngliche Korngröße wieder zurück, die Spekt.-Linien werden fein u. klar, während die Härte u. der elektr. Widerstand wieder n. werden. Der Vf. schließt daher, daß das Kaltentgasungsverf. als eine Art von Kaltverformung durch Gasatome wirkt, wobei der Einfl. der Kaltverformung nach dem Gasabzug verbleibt, genau so wie eine mechan. Kaltverformung bleibt, nachdem die mechan. Einw. aufgehört hat. Die Verss. zeigen ferner, daß der elektr. Widerstand von Draht durch eine zeitweilige Einführung von H-Atomen genau so steigen kann wie durch eine Kaltverformung. Die Härte u. der elektr. Widerstand eines Metalls kann so durch eine keine Spuren hinterlassende chem. Einw. geändert werden. (Metal Progr. 34. 694—95. Dez. 1938.) HOCHSTEIN.

**A. G. Robiette**, *Blankglühen*. Ag, Cu u. Cu-Legierungen mit nur geringen Gehh. an anderen Legierungselementen können leicht in solchen Gasen blankgeglüht werden, die keine Spuren von O<sub>2</sub> mehr enthalten, da diese Metalle H<sub>2</sub>O u. CO<sub>2</sub> nicht zersetzen. Bes. eignen sich hierzu teilweise verbranntes Leuchtgas u. verbranntes NH<sub>3</sub>. Beim Blankglühen von Cu darf zur Vermeidung der H<sub>2</sub>-Krankheit der H<sub>2</sub>-Geh. der Gase nur maximal 5% betragen. Ni u. Ni-Cu-Legierungen erfordern bereits einen höheren Geh. an reduzierenden Bestandteilen des Schutzgasgemisches. Zum Blankglühen von Zn-haltigen Legierungen sind verbranntes Leuchtgas oder NH<sub>3</sub> geeignet, wobei der H<sub>2</sub>-Geh. zweckmäßig zwischen 10—15% liegt. In kontinuierlichen Öfen tritt beim Blankglühen von Zn-haltigen Legierungen infolge der Kürze der Wärmebehandlungszeit eine Zn-Verdampfung kaum auf, während diese sich in diskontinuierlichen Öfen nicht vermeiden läßt. NiCr-Legierungen u. nichtrostende Stähle erfordern als Schutzmittel solche Gase, die sehr weitgehend von O<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O gereinigt sind. Bei n. Stählen. muß je nach dem C-Geh. das Verhältnis CO/CO<sub>2</sub> geregelt werden. (Wire Ind. 5. 707—08. Nov. 1938.) HOCHSTEIN.

**Louis J. Larson**, *Metallurgische Aussichten des Schweißens*. Auf Grund von verschied. Schweißverss., die mit nackten u. umhüllten Elektroden an verschied. Stahl-sorten ausgeführt wurden, wird geschlossen, daß nackte Elektroden nur noch beim Schweißen von solchen Leichtbauteilen angewandt werden können, bei denen es nicht auf hohe Dehnung ankommt. Beim Schweißen von schweren Teilen u. beim Schweißen von solchen Konstruktionen, die hohe Zähigkeit u. Dehnung verlangen, sind umhüllte Elektroden zu verwenden, bei denen die Zus. der Umhüllung der Stahlzus. anzupassen ist, um die günstigsten Festigkeitseigg. zu erzielen. (Metal Progr. 34. 657—61. Dez. 1938.) HOCHSTEIN.

**R. H. Harrington**, *Verschleißfeste Schweißelektroden*. Metallurgische Ausblicke. Herst., Elektrodenmaterial, Eigg. u. Anwendung bei verschied. zu schweißenden Werkstoffen. (Metal Ind. [London] 54. 3—6. 6/1. 1939.) KUBASCHEWSKI.

**P. P. Bustedt und W. I. Djatlow**, *Automatische Schweißung mittels Stab-elektroden von großem Durchmesser mit hochwertigen Überzügen*. Festigkeitsunterss. von



Stahlproben, die unter Verwendung von 10 mm starken umhüllten Elektroden geschweißt waren, zeigten, daß eine Schweißung mit diesen starken Elektroden niedrigere Güteeigg. besitzt, als wenn die Schweißung mit n. starken Elektroden ausgeführt worden wäre. Jedoch können durch eine nachfolgende Glühung die Festigkeitseigg. wieder auf die n. Höhe gebracht werden. (Autogene Ind. [russ.: Awtogennoje Djelo] 9. Nr. 4. 4—12. April 1938.) HOCHSTEIN.

**D. Séférian**, *Kraterbildung. Seine Ursachen und Folgen beim Schweißen.* Die Erscheinung der Kraterbildg. beim Schweißen, verursacht durch eine Desoxydation durch C, führt nicht nur zu einer 40—50% ig. C-Abnahme, sondern auch zu schwammigen u. heterogenen Schweißstellen. Die C-Abnahme u. der Mangel an metall. Zusammenhang verursachen eine wesentliche Verringerung der mechan. Eigg. der Schweißstelle. Zur Vermeidung dieses Fehlers wird vorgeschlagen: 1. Auswahl einer geeigneten chem. Zus. des Stahles, 2. Verwendung desoxydierender Flußmittel, bes. von Ferrosilicium u. 3. Vermeidung von Eisenoxydbldg. durch Anwendung eines starken Red.-Mittels wie H<sub>2</sub>. (Rev. Soudure autogène 30. 558—61. Dez. 1938.) HOCHSTEIN.

**Je. A. Greil**, *Über die Ursachen von Rissen beim Schweißen von Stahl mittleren Kohlenstoffgehalts.* Auf Grund von Schweißvers. an Stählen mit ca. 0,3—0,5% C wurde als Ursache der Rißbildg. die Verschiedenheit im Vorzug vom Grundwerkstoff u. von der Auftragung aus niedrig gekohltm Stahl sowie Korngrenzenseigerungen ermittelt. (Autogene Ind. [russ.: Awtogennoje Djelo] 9. Nr. 4. 12—16. April 1938.) HOCHSTEIN.

**A. M. Bogdanow**, *Über die Ursachen der Zerstörung von Aufschweißungen.* Als Zerstörungsursache werden angegeben: Oberflächenfehler u. Fehler bei der Auftragung u. bei der nachfolgenden Bearbeitung sowie mangelnde Überwachung bei Beginn der Verwendung der Gegenstände im Betriebe. (Autogene Ind. [russ.: Awtogennoje Djelo] 9. Nr. 4. 19—20. April 1938.) HOCHSTEIN.

**W. C. Swift**, *Schweißen von Kupfer und Kupferlegierungen mit langem Kohlelichtbogen.* Die Verwendung von langen Kohlelichtbogen bei der Schweißung von Cu u. Cu-Legierungen verhindert in weitem Maße eine Oxydation der Schweißnaht, da infolge der hohen Schweißtemp. eine starke CO<sub>2</sub>-Entw. entsteht. Eine Absorption des CO<sub>2</sub> durch das heiße Cu tritt nicht ein. Zur Erhaltung dieses Zustandes ist es nötig, daß die geschweißte Stelle abgeschreckt wird. (Weld. Engr. 23. Nr. 12. 30—33. Dez. 1938. Chicago [Ill.], Compressed Industrial Gases, Inc.) KUBASCHEWSKI.

**R. K. Wells** und **A. G. Bissell**, *Eine Untersuchung von Lichtbogen- und Gas-schweißstücken an Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Vff. stellten Schweißstücke aus Al u. Al-Legierungen verschied. Zus. unter jeweiliger Verwendung von Lichtbogen u. Knallgas- bzw. Acetylenegebläse her u. prüften diese dann hinsichtlich ihrer Festigkeitseigenschaften. Sie kamen zu dem Resultat, daß allg. die Lichtbogenschweißung als günstiger angesehen werden muß. (Weld. J. [New York] 17. Nr. 11. Suppl. 55—63. Nov. 1938.) KUBASCHEWSKI.

**G. O. Hoglund** und **G. S. Bernard jr.**, *Die Bedeutung des Stromes, des Druckes und der Zeit für Scherkräfte und Struktur an Schweißstellen von Aluminiumlegierungen.* Vff. untersuchten die Faktoren, die bei der Herst. von Schweißstellen von Al-Legierungen maßgebend für die Güte derselben sind. Es sind dies einerseits die Materialkomponenten, wie Zus., Dicke u. Oberflächenbeschaffenheit u. andererseits die Faktoren, die für die Herst. der Schweißstellen von Bedeutung sind, wie Schweißstrom, Elektrodenform, Schweißdauer u. Elektrodendruck. Als Maß für die Güte der Schweißstellen wurden die Scherkräfte gemessen, u. es ergaben sich folgende Resultate: Von größter Bedeutung ist die geeignete Wahl des Schweißstromes u. der Gebrauch einer passenden Form der Elektroden. Wesentlich ist weiterhin, daß der Elektrodendruck u. die Schweißdauer im richtigen Maße gewählt werden. Von untergeordneter Bedeutung ist dagegen die Oberflächenbeschaffenheit des Werkstückes an der zu schweißenden Stelle. Der Zus. der Legierungen müssen alle Herst.-Faktoren angepaßt sein. Das Gleiche gilt für die Dicke des Werkstückes, für die jedoch die Elektrodenform von untergeordneter Bedeutung ist. (Weld. J. [New York] 17. Nr. 11. Suppl. 45—54. Nov. 1938.) KUBA.

**Paul Bräuer** und **Otto Lehmann**, *Schweißen von Magnesiumlegierungen.* Allg. Übersicht. (Autogene Metallbearbeitg. 31. 398—401. 15/12. 1938. Berlin.) KUBA.

**Rud. Müller**, *Beizeeinrichtungen aus Monelmetall.* (Draht-Welt 31. 637—38. 26/11. 1938.) GOLDBACH.

**Palmer H. Langdon**, *Beschreibung von Oberflächenbehandlungen von Metallgegenständen.* Genaue Angaben über die Vorbehandlung, Versilberung, Vergoldung,



Verzinkung oder Vernicklung von Gebrauchsgegenständen. (Metal Ind. [New York] 36. 522—23. Nov. 1938.) MARKHOFF.

**Karl Schmitt**, *Oberflächenveredelung von Metallen durch Galvanisieren*. Es wird ein Überblick gegeben über die für die Feinmechanik wichtigen galvan. Methoden u. Metallniederschläge. (Feinmech. u. Präzision 46. 335—36. 23/12. 1938.) ADENSTEDT.

**Walter Eckardt**, *Praktische Winke bei der Untersuchung galvanischer Bäder*. Allg. Angaben über die Durchführung chem. Analysen von Lösungen. (Z. Metall- u. Schmuckwaren-Fabrikat. Verchrom. 20. 16—17. 10/1. 1939.) MARKHOFF.

**J. Liger**, *Das elektrolytische Potential. Seine Bedeutung in der Galvanotechnik*. Kurze Erklärung des Potentialbegriffes, Darst. der Meßmethoden. (Galvano [Paris] 1938. Nr. 79. 15—19. Nov. 1938.) MARKHOFF.

**W. A. Helbig**, *Aktive Kohle in galvanischen Bädern*. Akt. Kohle (I) entfernt koll. Verunreinigungen galvan. Bäder u. zwar läßt man die Lsg. durch eine Lage dieses Stoffes auf einem Filter durchlaufen. I muß für diesen Zweck frei von lösl. Stoffen wie Fe, Sulfiden u. Alkali sein. Nach dem Auswaschen der mit einer Säure behandelten I soll das Waschwasser eine  $p_H$ -Zahl von 5—6 haben. Die Körnung darf nicht zu fein sein, um ein Durchlaufen durch das Filter zu vermeiden. (Metal Ind. [New York] 36. 553—55. Dez. 1938. New York, Darco Corp.) MARKHOFF.

**C. B. F. Young und Gerald Reid**, *Eine Studie über galvanische Kupfercyanidbäder*. Der beste  $p_H$ -Bereich konz. galvan., cyanikal. Cu-Bäder ist 11. Beispiel: 12 Unzen/Gallone CuCN, 14 NaCN, 10,5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Temp. 70° F. Stromdichte bis zu 20 Amp./Quadratfuß. Anod. Stromausbeute 75%, kathod. 91. (Metal Ind. [New York] 36. 560—62. Dez. 1938. New York, Columbia Univ., Head Inst. of Electrochem. and Metallurgy.) MARKHOFF.

**Floyd Oplinger**, *Ein neues Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Weißmessingüberzügen*. Zur Elektrolyse wird folgende Lsg. verwendet: 8—10 Unzen/Gallone (bes. 8) Zn(CN)<sub>2</sub>, 1,85—2,4 (2,25) Cu(CN)<sub>2</sub>, 11—13 (8) NaCN, 8—11 (8) NaOH, 0,05 bis 0,1 (0,05) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Anoden: 72% Zn u. 28 Cu. Temp. 20—80°; 1—3 V; anod. Stromdichte: 10 Amp./Quadratfuß bei 25°, 15 bei 80°. Anod. Stromausbeute: 80—100%. Kathod. Stromdichte: bei 25° 10—40 Amp./Quadratfuß, bei 40° 10—60, bei 80° 10 bis 100. Kathod. Stromausbeute: 60—90%. Der Nd. besteht annähernd aus 28% Cu u. 72 Zn. Durch Zusatz von Glanzmitteln erhält man auch weiße, glänzende Schichten. Sie besitzen erheblichen Widerstand gegen Anlaufen u. die Einw. von Schweiß. Nicht ganz so korrosionsbeständig wie Zn; jedoch sind sie porenfrei u. schützen besser als Ni. In der Atmosphäre bildet sich nach 1—3 Monaten ein weißgrauer Film auf der Oberfläche, der durch Reiben mittels eines mit NH<sub>3</sub> getränkten Tuches leicht entfernt werden kann. (Metal Ind. [New York] 36. 513—16. Nov. 1938. Niagara Falls, N. Y., E. I. du Pont de Nemours u. Co.) MARKHOFF.

**D. S. Hartshorn jr.**, *Die Anwendung von Nickelhydroxyd zur Erhöhung des  $p_H$ -Wertes von heißen Nickellösungen*. Durch Verss. wurde festgestellt, daß Ni(OH)<sub>2</sub> nur den  $p_H$ -Wert von heißen Ni-Bädern mit einer  $p_H$ -Zahl unter 6 beeinflusst. Außerdem ist es in diesen Lsgg., bes. in der von WATT angegebenen Lsg., sehr schwer löslich. (Metal Clean. Finish 10. 742—44 u. 748. Nov. 1938. Springfield, Mass., Westinghouse Electric & Mfg. Co.) MARKHOFF.

—, *Verunreinigungen in Nickelbädern*. Überblick über die möglichen metall. Verunreinigungen (Cu, Fe, Cr, Zn) u. die bekannten Verff. zu ihrer Ausfällung. (Z. Metall- u. Schmuckwaren-Fabrikat. Verchrom. 20. Nr. 1. 14—15. 10/1. 1939.) MARKH.

**W. M. Peirce**, *Die Metallurgie der Feuerverzinkung*. Kurzer Überblick. (Canad. Metals metallurg. Ind. 1. 222—24. Aug. 1938. New Jersey Zinc Co.) MARKHOFF.

—, *Der Schutz von Stahloberflächen durch gespritzte Zinküberzüge*. Anwendungsmöglichkeiten von gespritzten Zn-Überzügen. (Engineering 146. 657—58. 2/12. 1938.) MARKHOFF.

**H. R. Hanley und Charles Y. Clayton**, *Das Anhaften von Zink an Aluminiumkathoden*. Al eignet sich als Kathodenwerkstoff infolge 1. des Vorhandenseins einer Oxydschicht auf dem Al, 2. weil Al sich mit dem Zn-Nd. nicht legiert, 3. infolge des verschied. Ausdehnungskoeff., 4. infolge der Stellung des Al in der elektr. Spannungsreihe der Elemente. Dünne Zwischenschichten anderer Metalle, wie Cu, sowie das Aufrauen der Oberfläche steigern die Haftfähigkeit des Zn auf Al u. müssen daher vermieden werden. Vff. haben den Einfl. der verschiedensten Ursachen auf das Haften zahlenmäßig durch prakt. Verss. festgestellt. (Metal Ind. [London] 53. 498—500; Metals Technol. 5. Nr. 7. Techn. Publ. Nr. 983. 8 Seiten. 1938.) MARKHOFF.



**R. E. Seabloom**, *Bimetallkonstruktion von Hochtemperaturstahlventilen*. Bericht über die Anwendung von Metallüberzügen auf Ventilflächen. (Weld. J. [New York] 17. Nr. 11. 28—36. Nov. 1938.) KUBASCHEWSKI.

**W. H. Spencer**, *Reibungswiderstand*. Phosphatierung von aufeinanderreibenden Fe-Teilen verhindert das Festfressen bei Mangel an Schmiermittel. (Steel 103. Nr. 23. 60—62. 5/12. 1938. Muskegon, Mich., V. St. A., Sealed Power Corp.) MARKHOFF.

—, *Das Synhibitverfahren zum Schutz von Stahloberflächen*. Durch das Synhibitverf. wird die Fe-Oberfläche in einer Cr- u. Fe-Phosphatschicht verwandelt, die als Grundlage für Lackanstriche bes. gut geeignet ist. (Metal Clean. Finish. 10. 623. Sept. 1938.) MARKHOFF.

**E. E. Halls**, *Chemische Vorbehandlungsverfahren für Eisenmetalle*. Vf. zeigt an Hand von Reihenverss., daß die Erzeugung von Phosphatschichten die Haftung u. die Korrosionssicherheit von Lack- u. Farbüberzügen auf Fe verbessert. (Machinery [London] 53. 397—99. 29/12. 1938.) MARKHOFF.

**M. N. Rosow**, *Korrosionsbekämpfung in der Aluminium-Magnesiumindustrie*. Es werden die durch das Auftreten einer Reihe von aggressiven chem. Verb. bei der Fabrikation von Al u. Mg verursachten Zerstörungen besprochen u. die Anwendung nichtmetall. Stoffe für die App.-Teile zusammenfassend erörtert. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnyje Metally] 13. Nr. 7. 95—99. Juli 1938.) REINBACH.

**Albert Portevin**, *Einflußgrößen bei Korrosionsversuchen*. Die Korrosion hängt von verschied. wichtigen Bedingungen ab, bes. vom Oberflächenzustand der Vers.-Gegenstände. Dieser muß vor u. nach der Korrosion genau betrachtet werden u. zwar in geometr. Hinsicht, in physikal. u. kristallograph. Richtung u. nach der chem. Seite. Vor der Korrosion erfolgt z. B. eine mechan. Aufzeichnung des Oberflächenprofils durch opt. Verff., ferner eine Unters. der dünnen, unsichtbaren Häutchen auf passivierten Oberflächen, z. B. durch Elektronenbeugung, sowie der Oxydschichten u. des Walzunders. Bei Entnahme von Proben für Korrosionsverss. ist der Seigerungsrechnung zu tragen, da ihr Einfl. je nach dem angreifenden Mittel, den Angriffsbedingungen u. der Natur der Seigerungsbestandteile sehr unterschiedlich ist. Vf. beschreibt dann eine Vorr. zur Durchführung der Verss., die Einhaltung gleichmäßiger Bedingungen gewährleistet. Die Entfernung der Korrosionsprodd. erfolgt durch kathod. Behandlung in 15%<sub>ig</sub>. NaOH oder Weinsäure (Abheben durch H<sub>2</sub>-Entw.) oder durch Auflsg. in HCl, der Formollsg., As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. ZnCl<sub>2</sub> zugesetzt sind. Vf. betont die Wichtigkeit der Unters. der Korrosionsprodd., die die Korrosion durch Lokalelementbildg. stark beeinflussen. (Stahl u. Eisen 58. 1421—32. 15/12. 1938. Paris.) MARKHOFF.

**Felix Daehn und Wilhelm Loos**, Wiesbaden, und **Hermann Köhler**, Niederwalluf/Rhein, *Herstellen von Verbundgußstücken*. Nach dem bes. zur Herst. von Gleitlagern mit einer Cu-Pb-Auskleidung dienenden Verf. wird die zu bekleidende Stützschaale, die vorteilhaft mit einem unten geschlossenen rohrförmigen Hohlkern ausgerüstet ist, in eine mit fl. Borax von ca. 1200° gefüllte Hilfsform aus Graphit eingesetzt, darin auf diese Temp. gebracht u. alsdann unter Verdrängung der Boraxfüllung mit dem Auskleidungswerkstoff ausgegossen; nach kurzem Stehenlassen werden Hilfsform samt Inhalt abgekühlt u. nach Zertrümmern der Hilfsform das Werkstück in der üblichen Weise fertig bearbeitet. (E. P. 496 023 vom 19/3. 1938, ausg. 22/12. 1938.) FENNEL.

**American Brass Co.**, Waterbury, übert. von: **Samuel C. Spalding**, Watertown, Conn., V. St. A., *Gießform für Metall* besteht aus Gußeisen mit 2,5—3,8 (%) Gesamt-C (0,4—0,8 gebundenem C, 2,1—3 Graphit) u. 0,25—6 Cu. — Keine Ribldg. auf der Innenfläche der Kokille beim Eingießen des Metalls. (A. P. 2 132 276 vom 29/12. 1937, ausg. 4/10. 1938.) HABEL.

**Meier und Weichelt**, Leipzig, *Herstellung schwingungs- und verschleißbeanspruchter Werkstücke aus hochgraphit. Eisenlegierungen (schwarzer Temperguß)*, dad. gek., daß die Werkstücke zur Erzielung erhöhter Dauerhaltbarkeit einer Warmbehandlung unterworfen werden, derart, daß sie mit einem Mantel aus martensit. oder martensit.-zementit. Gefüge versehen werden, der einen weichen graphit. Kern von etwa  $\frac{3}{5}$  des Gesamtdurchmessers umgibt. (D. R. P. 666 258 Kl. 18 c vom 15/3. 1936, ausg. 21/10. 1938.) HENFLING.

**Meyer Mineral Separation Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Ralph F. Meyer**, Freeport, Pa., V. St. A., *Herstellung von Ferrolegerungen*, bes. solchen mit Mo, V oder W. Die Erze werden mit C-haltigen Red.-Mitteln innig vermischt; die Mischung wird derart erhitzt, z. B. auf 300—900°, daß eine teilweise Red. des Erzes bewirkt wird,



ohne daß ein Schmelzen, Sintern oder eine wesentliche Red. der Erzbestandteile zu Metall u. deren Entfernung aus dem Erz eintritt; hierbei wird ein Metalloxyd geringerer Wertigkeit erhalten. Dann wird das Gut unter nichtoxydierenden Bedingungen auf n. Temp. abgekühlt, mit essigsaurer Lsg. angefeuchtet, das Pb u. Cu herausgelangt u. aus dem Rückstand die Ferrolegierung gewonnen. (A. P. 2 125 642 vom 27/7. 1934, ausg. 2/8. 1938.) HABEL.

Isidore André, Frankreich, *Zusetzen von Ferrolegierungen* bei der Herst. von legiertem Gußeisen oder Stahl. Die Ferrolegierungen (Ferro-Si, -Mn, -Cr, -W, -Ti) werden in gewünschter Menge in Behälter verpackt, die aus weichem Stahlblech bestehen u. deren Wandstärke derart bemessen ist, daß der in die Schmelze eingebrachte Behälter erst zu einer vorbestimmten Zeit schmilzt. — Genaue Regelbarkeit des Legierungszeitpunktes u. der Zus. des Eisens oder Stahles. (F. P. 830 471 vom 7/12. 1937, ausg. 1/8. 1938.) HABEL.

Duriron Co. Inc., übert. von: James A. Parsons jr., Dayton, O., V. St. A., *Korrosionsbeständige Eisenlegierung* enthält bis 0,12 (%) C, 17—22 Cr, 20—23 Ni, 2—4 Mo, 0,5—3 Cu u. 0,5—2 Si; Mo > Si; Mo + Si = bis 5%; Ni > Cr; vorzugsweise sind vorhanden 0,06 (%) C, 18,5 Cr, 20,8 Ni, 3,2 Mo, 0,9 Cu, 1 Si, Rest Fe. — Sehr korrosions-beständig, auch gegen interkristalline Korrosion; gut vergieß- u. warmverformbar; gute mechan. Eigenschaften. (A. P. 2 134 670 vom 28/12. 1935, ausg. 25/10. 1938.) HABEL.

Monsanto Chemical Co., Del., übert. von: Marvin J. Udy, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Flußstahl*, hergestellt nach dem Verf. gemäß A. P. 2 105 020; C. 1938. II. 1122; enthält 0,01—0,14 (%) C, 0,6—3 P, 0,004—0,1 Si u. 0,001—0,003 S. Ein Stahl mit 0,65—1,07 P besitzt eine Zugfestigkeit von 55—60 kg/qmm. — Der P-Stahl besitzt einen hohen Reinheitsgrad. (A. P. 2 138 797 vom 3/12. 1934, ausg. 29/11. 1938.) HABEL.

Thos. Firth & John Brown Ltd., bzw. William Herbert Hatfield, und Joseph Fenwick Bridge, England, *Austenitischer Chrom-Nickel-Stahl* mit einer geringen Menge Ti u. einer verhältnismäßig großen Menge Co enthält bis 0,6 (%) C, 6—20 Cr, 20—40 Ni, 10—30 Co u. 1—5 Ti; bevorzugte Gehh.: 0,1 C, 10 Cr, 30 Ni, 20 Co u. 2 Ti. Ein Teil des Cr (bis ca. 3%) kann durch Si, ein Teil des Ni (bis ca. 5%) kann durch Mn ersetzt sein. — Hohe Warm- u. Dauerstandsfestigkeit. (F. P. 834 883 vom 7/3. 1938, ausg. 5/12. 1938. E. Prior. 19/4. 1937. E. P. 493 311 vom 19/4. 1937, ausg. 3/11. 1938. Aust. P. 105 096 vom 30/3. 1938, ausg. 6/10. 1938. E. Prior. 19/4. 1937.) HABEL.

Etablissements Jacob Holtzer, Frankreich, *Oxydationssichere Stähle*. Innerhalb des Legierungsbereiches des Hauptpatentes sind folgende 4 Legierungen sicher gegen interkristalline Korrosion nach Abschrecken von 1150° u. Anlassen bei 700°: 1. mit 0,1 (%) C, 0,6 Si, 1,4 Mn, 21,4 Cr, 4,6 Ni; 2. mit 0,07 C, 0,34 Si, 2,4 Mn, 21,1 Cr, 3,8 Ni, 2 Cu, 1,4 Mo; 3. mit 0,1 C, 0,4 Si, 1,7 Mn, 21,2 Cr, 5 Ni, 1,5 Cu; 4. mit 0,07 C, 0,15 Si, 2,8 Mn, 20,1 Cr, 2,5 Ni, 1,6 Cu. (F. P. 49 211 vom 10/8. 1937, ausg. 7/12. 1938. Zus. zu F. P. 803 361; C. 1937. I. 1004.) HABEL.

Towarzystwo Starachowicki Zakładów Górniczych Spółka Akcyjna, Warschau, *Stahl für Ventile der Verbrennungsmotoren*, enthaltend 0,02—0,6 (%) C, 0,5 bis 2,5 Mn, 10—25 Cr, 10—18 Ni u. eventuell 2—5 W, sowie 0,3—3 Mo oder einen dieser beiden Bestandteile, dad. gek., daß der Stahl außerdem noch 1,5—4 Al u. 0,5—2,5 Ti enthält. (Poln. P. 26 577 vom 14/11. 1936, ausg. 2/7. 1938.) KAUTZ.

Paul Spiess, Schweiz, *Bodenplatten für Kochgefäße*, die auf Heizplatten erwärmt werden, bestehen z. B. aus Fe-Legierungen mit 0,15 (%) C, 6,2 Co u. 31,3 Ni oder mit 2,2 C, 8,6 Co u. 32,8 Ni oder mit 2,3 C, 36,5 Ni u. 1 Mn. Im übrigen vgl. F. P. 802 451; C. 1938. II. 1213. (E. P. 471 328 vom 27/2. 1936, ausg. 3/9. 1937. Schw. Prior. 28/2. 1935.) HABEL.

Maximilian von Schwarz, Deutschland, *Durch Wasserschlag beanspruchte Gegenstände* bestehen aus unlegierten perlit. Stählen, aus ledeburit. Fe-Cr-C-Legierungen oder aus Fe-Cr-Mn-Legierungen mit 0,2—2 (%) C, 6—30 Cr u. 2—12 Mn, die auch noch Zusätze an Carbiddbildnern enthalten. Ferner können Stähle verwendet werden, die nur an ihrer Oberfläche aus perlit. Stahl oder einer Fe-Cr-C-Legierung bestehen, oder die an ihrer Oberfläche angereichert sind mit Al, Cr, Si, Ti, V, Mo, W, Co, Ni u./oder Mn. Es wird festgestellt, daß die Ursache für die Anfrassungen durch W.-Schlag rein mechan. Natur ist, u. daß hochverschleißfeste Werkstoffe dem Angriff durch



W.-Schlag gut widerstehen müssen. (F. P. 831 132 vom 22/12. 1937, ausg. 23/8. 1938. D. Prior. 24/12. 1936.) HABEL.

**Adalbert Vertel Vrtyel**, Budapest, *Legierungen für Zahnersatz*, bestehend aus 60—80% Ni, 17—20% Cr u. höchstens 23% Fe, wobei der C-Geh. stets < 0,1% liegen soll. (Ung. P. 117 754 vom 13/7. 1936, ausg. 15/2. 1938.) KÖNIG.

**Allan Robert Gibson**, London, England, *Elektrolytische Herstellung von Erdalkalimetallen und ihren Legierungen*. Als Elektrolyt dient eine Salzschmelze, die aus einer Lsg. von Erdalkalimetallsulfid in dem Chlorid des entsprechenden Erdalkalimetalls sowie gegebenenfalls einem Alkalichlorid besteht. Im letzten Fall sollen die Chloride in eutekt. Mischung vorhanden sein. Bei der Herst. von Legierungen wird die Kathode aus dem geschmolzenen Grundmetall gebildet. (E. P. 494 702 vom 4/5. 1937, ausg. 24/11. 1938.) GEISZLER.

**Separation Process Co.**, übert. von: **Charles H. Breerwood**, Narberth, Pa. V. St. A., *Schwimmmaufbereitung von Kohlenstoff in Form von Graphit oder organischen Verbindungen enthaltenden Erzen*, z. B. Edelmetallerzen, deren Konzentrate cyanidiert werden sollen oder Kalksteine. Um ein Eintreten des C in den Schaum zu verhüten, behandelt man die Erztrübe vor Zugabe der Sammler u. Schäumer mit einem Ligninsulfonat, vorzugsweise von Ca oder Na. (A. P. 2 130 574 vom 10/9. 1937, ausg. 20/9. 1938.) GEISZLER.

**Pacific Mills**, Lawrence, übert. von: **Kenneth H. Barnard** und **Arthur F. McLean**, Andover, Mass., *Verhinderung des Anlaufens von Silber*. Man schlägt aus einer AgNO<sub>3</sub>-Lsg. durch Zugabe von Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nieder, löst dieses in NH<sub>3</sub>, tränkt ein Tuch mit dieser Lsg. u. verdampft die Fl., wobei das Salz fein verteilt im Tuch zurückbleibt. Die Ag-Oberfläche wird mit dem Tuch abgerieben. (A. P. 2 136 483 vom 13/11. 1937, ausg. 15/11. 1938.) MARKHOFF.

**John Barnett**, Woodford Green, Essex, England, *Flußmittel für Lötungen an elektrischen Apparaten*. Gemische von Harzen, wie Kolophonium, Schellack, Dammar, Mastix- oder Guajakharz mit (5—10%) Stearin-, Malein- oder Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid erlauben schnellere Lötung als Kolophonium u. verursachen ebenfalls keine Korrosion. (E. P. 494 906 vom 4/5. 1937, ausg. 1/12. 1938.) STREUBER.

**Franz Leitner**, Kapfenberg, Österreich, *Umhülle Schweißelektrode*. Die Elektrode besteht aus 0,12—0,32 (%) C, 0,35—1 Si, 0,7—1,6 Mn, 0,25—0,5 Zr, Rest Fe, gegebenenfalls mit einem Zusatz von 0,4—1,5 Ni u. 0,15—0,45 Mo, die Umhüllung aus 80—95 CaCO<sub>3</sub>, 2—15 Al u. 3—15 Mn. Die Schweißelektrode ergibt Verb. von hoher Dauerfestigkeit. (A. P. 2 141 996 vom 9/3. 1937, ausg. 27/12. 1938. E. Prior. 7/1. 1937.) STREUBER.

**British Thomson-Houston Co. Ltd.**, London, *Umhüllungsmasse für Schweißstäbe für die Lichtbogenschweißung*, bestehend aus 4 (Teilen) TiO<sub>2</sub>, 1—5, bes. 4, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 SiO<sub>2</sub>, 0,5—5% Ca(OH)<sub>2</sub>. Die M. wird dünn auf den Schweißstab aufgetragen. Sie eignet sich bes. für Stähle mit 0,06—0,18 (%) C, 0,15—0,60 Mn, 0,07—0,10 Cu, Si, P u. S zusammen nicht über 0,05. (E. P. 497 510 vom 22/12. 1937, ausg. 19/1. 1939. A. Prior. 28/12. 1936.) STREUBER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Beizmittel*, bestehend aus einem beizenden Stoff, dem gepulverte Mineralien, Silicate, Späne oder ähnliche Stoffe zugesetzt sind. (Belg. P. 424 434 vom 4/11. 1937, Auszug veröff. 9/5. 1938.) MARKH.

**Soc. Française Hispano-Suiza**, Bois-Colombes, Frankreich, *Elektrolytisches Polieren von Metallen*. Es wird eine Lsg. als Elektrolyt verwendet, die das zu behandelnde Metall unter Bldg. von komplexen Salzen auflöst. (Belg. P. 426 294 vom 10/2. 1938, Auszug veröff. 18/8. 1938.) MARKHOFF.

**Alfred Reginald Thomas**, London, England, *Elektrolytische Metallabscheidung*. Zwischen Anode u. Kathode, die an eine Gleichstromquelle angeschlossen sind, wird eine Gitterelektrode, z. B. aus W, die an ein Wechselstromnetz angeschlossen ist, angeordnet. Bei der Elektrolyse ist diese abwechselnd positiv u. negativ zur Anode. Ihre Wrkg. soll entsprechend der der Gitterelektrode in Verstärkerröhren sein u. den von der Anode zur Kathode gehenden Strom verstärken. Die Badlsg. wird hierbei durch Düsen auf die zu überziehenden Flächen gedrückt. Die geometr. Anordnung der Gitterelektrode hängt von dem Widerstand der Lsg., von der relativen Potentialdifferenz zwischen Anode, Gitterelektrode u. Kathode ab. (E. P. 496 113 vom 23/3. 1937, ausg. 22/12. 1938.) MARKHOFF.

**Herbert Davies**, London, England, *Vorbehandlung von Eisen vor dem Aufbringen galvanischer Überzüge*, dad. gek., daß vor dem Verbleien oder dem Überziehen mit



Pb-Legierungen eine Phosphatschicht aufgebracht wird. Elektrolyt zum Verbleien: 1 l W., 100—200 g HF, 25—50 B(OH)<sub>3</sub>, 30—60 PbCO<sub>3</sub>, 0,5 Leim. (E. P. 494 503 vom 25/1. 1937, ausg. 24/11. 1938.) MARKHOFF.

**Zakłady Cynkownicze Polcynk Spółka z ograniczoną poręką w Krakowie**, Krakau, *Kupferüberzug auf Eisen oder Zink*. Das Eisen-, Zink- oder verzinkte Blech wird durch Eintauchen in eine Cu-Salzlsg. unter Zugabe von bas. Hydroxyden, wie NaOH, KOH oder NH<sub>4</sub>OH, in Ggw. von organ. Säuren, wie Citronen- u. Weinsäure, auf chem. Wege verkupfert, wobei wesentlich ist, daß das Bad bas. reagiert u. zwecks Erhöhung der Festigkeit u. Dauerhaftigkeit des Überzuges Al-, Cr- oder Zn-Salze zugegeben werden. (Poln. P. 26 427 vom 29/12. 1936, ausg. 11/6. 1938.) KAUTZ.

**Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.** (Erfinder: Konrad Keller), Dortmund-Eving, *Verkupferung von eisernen Gegenständen nach dem Tauchverfahren*, gek. durch die Verwendung von Bädern, die das Cu in Form einer komplexen Rhodanverb. sowie reduzierende Stoffe, wie Sulfite, enthalten. Temp. der Bäder 40—60°. Man erhält haftfeste, polierfähige Ndd., die eine Verformung aushalten. (D. R. P. 669 890 Kl. 48b vom 25/6. 1936, ausg. 5/1. 1939.) MARKHOFF.

**National Tube Co.**, übert. von: Frank N. Speller, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Behandeln von Überzügen aus Kupfer oder Blei auf Eisengegenständen*, z. B. Rohren. Man taucht die Gegenstände in Chemikalienlsgg., die mit Cu oder Pb unlösl. Ndd. bilden u. dadurch die feinen Löcher in den Überzügen abdichten, z. B. in eine 5%/ig. etwa 130° F heiße wss. Lsg. von NaHCO<sub>3</sub>. Eine Lackierung, z. B. mit Kunstharzlack, kann sich anschließen. (A. P. 2 132 584 vom 17/6. 1935, ausg. 11/10. 1938.) SARRE.

**Karl Daeves und Gottfried Becker**, Deutschland, *Verchromen von Eisen und seinen Legierungen*. Die Teile werden in einer Atmosphäre von CrCl<sub>3</sub>-Dämpfen auf 850—1100° erhitzt. Das sich abscheidende Cr diffundiert in die Fe-Oberfläche. F. P. 834 415 behandelt die Anwendung des Verf. auf Leisten für Treppenabsätze, F. P. 834 416 auf unregelmäßig gestaltete Gegenstände, die sich elektrolyt. überhaupt nicht vollständig verchromen lassen, F. P. 834 417 auf Schrauben, Muttern, die aus Legierungen des Fe mit Cr, Mo, Ni hergestellt sind. (F. PP. 834 415, 834 416 u. 834 417 vom 28/2. 1938, ausg. 21/11. 1938. D. Priorr. 1/3. u. 11/5. 1937.) MARKHOFF.

**G. Becker und F. Steinberg**, Düsseldorf, *Schutzschichten auf Eisen und Stahl*. Ein Gemisch von H<sub>2</sub> u. HCl wird mit erhitztem Cr oder Legierungen des Cr in Berührung gebracht. Die gasförmigen Rk.-Prodd. läßt man bei 900° u. mehr auf die zu schützenden Oberflächen einwirken. (Belg. P. 420 359 vom 4/3. 1937, Auszug veröff. 2/10. 1937.) MARKHOFF.

**Langbein-Pfanhauser-Werke Akt.-Ges.**, Leipzig (Erfinder: Anton Vollmer, Berlin), *Erzeugung oxydischer Schutzschichten auf Eisen und Stahl* durch anod. Behandlung, dad. gek., daß 1. die Gegenstände in einem alkal. Bade, das neben einer oder mehreren organ. O-abgebenden Verb., wie regenerierfähige organ. Nitroverb., z. B. Nitrobenzoesäure (I), Nitrobenzoylchlorid, alkalilösl. Metallverb. von Cu oder anderen Metallen enthält, welche in alkal. Lsgg. einfache oder komplexe Verb. ergeben, bei einer Temp. von etwa 60° anod. behandelt werden; — 2. der Metallgeh. des Bades in einem Kreislaufverf. durch rein chem. Auflsg. des betreffenden Metalls in einem Elektrolyten ergänzt wird; — 3. der Elektrolyt geringe Mengen Alkaliperchlorat gelöst enthält. Beispiel: Cu wird in einer wss. Lsg. von 34 g/l I, 30 NaOH u. 25 KCN bei 60° bis zur Sättigung gelöst. Stromdichte: 0,5—1 Amp./qdm; 1 V; 2—5 Minuten. (D. R. P. 669 414 Kl. 48a vom 18/4. 1937, ausg. 24/12. 1938.) MARKH.

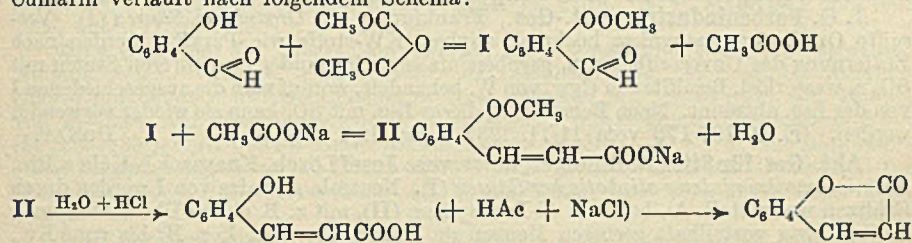
**Rust Proofing Co. of Canada Ltd.**, Montreal, Can., *Herstellung von korrosionsfesten Überzügen auf Eisen, Kupfer oder deren Legierungen*, dad. gek., daß die Gegenstände in einem schmelzfl. Bade von Nitraten, Carbonaten oder Hydroxyden unter Zusatz von MnO<sub>2</sub> oder CuSO<sub>4</sub> behandelt u. dann der Einw. eines abdichtenden u. färbenden Mittels, wie Hämatoxylin, wasserlösl. Nigrosin, Gerbsäure oder FeSO<sub>4</sub> unterworfen werden. Das Bad entfernt auch bereits vorhandene Überzüge aus Email, Lack, Oxyden u. anderen Stoffen unter gleichzeitiger Bldg. einer Schutzschicht. Auf dieser haften Überzüge wiederum bes. fest. Beispiel: 5 Teile NaNO<sub>3</sub>, 1 KNO<sub>3</sub>, 1—2% MnO<sub>2</sub>. Temp. 200—800°. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 154 889 Kl. 48b vom 24/7. 1936, ausg. 10/11. 1938. Can. Prior. 13/8. 1935.) MARKHOFF.



- D. K. Bullens, Steel and its heat treatment. Vol. 2. Engineering and special purpose steels. 4th ed. London: Chapman & H. 1939. (491 S.) 8°. 25 s.
- Robert Henry Harcourt, The working and heat-treating of steel, prepared for use in technical schools and colleges. Stanford Univ., Cal.: Author. 1938. (279 S.) 8°. 3.00.
- Felix Höhne, Nicht-Eisen-Metalle. Leipzig: Arnd. 1939. (62 S.) 8° = Roh- u. Werkstoffe. Bd. 2. M. 1.80.
- Robert Wehrich, Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. 2. umgearb. Aufl. v. Isidor Kessler: Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen. Stuttgart: Enke. 1939. (XV, 208 S.) gr. 8° = Die chemische Analyse. Bd. 31. M. 18.—; Lw. M. 19.60.

## IX. Organische Industrie.

W. I. Issaguljanz und Je. K. Smoljaninowa, *Der Chemismus der Kondensationsreaktion nach Perkin; eine neue Darstellungsweise des Cumarins und ihre Anwendung in großem Maßstabe.* Nach dem von Vff. in einigen Punkten abgeänderten Verf. von WAGNER läßt sich 90%<sub>ig</sub>. Salicylaldehyd techn. darstellen. Die Umsetzung zu Cumarin verläuft nach folgendem Schema:



Die Beschleunigung der Rk. in der von KALNIN angegebenen Variante des Verf. hängt von der Aktivität des Alkaliacetates ab. Zur Darst. des Cumarins aus rohem 55–60%<sub>ig</sub>. Aldehyd wurde aus der von KALNIN zur Darst. von Zimtsäure vorgeschlagenen Meth. ein vereinfachtes rasches Verf. entwickelt, bei dem ein Zusatz von den Duft des Endprod. beeinflussenden Katalysatoren unnötig ist. Die Reinigung des Rohcumarins erfolgt am besten durch Vakuumdest. u. Umkrystallisieren aus Alkohol. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 11. 946–54. Juni 1938.) SCHMEISS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Synthese von Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten aus CO und H<sub>2</sub>.* Beim Verf. des Hauptpatentes, nach welchem die Synth. in einem fl. Mittel durchgeführt wird, das aus den fl., bei der Synth. selbst gewonnenen Prodd., bes. vom Kp. 50–300°, besteht, kann man ein Gasgemisch mit mehr als 50%<sub>ig</sub>, bes. 55–70%<sub>ig</sub>, CO verwenden, wie Wassergas, Kraftgas, Generatorgas. Dadurch erübrigt sich die Konvertierung zu H-reicherem Gas u. man vermeidet auch mit Fe-Katalysatoren (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) das Niederschlagen von C u. die Bldg. von Wasser. Die KW-stoffsynth. findet vorzugsweise bei stark erhöhtem Druck u. Temp. von 200–420° statt. (F. P. 48 876 vom 2/10. 1937, ausg. 19/9. 1938. D. Prior. 4/11. 1936. Zus. zu F. P. 812 598; C. 1937. II. 3812.) KINDERMANN.

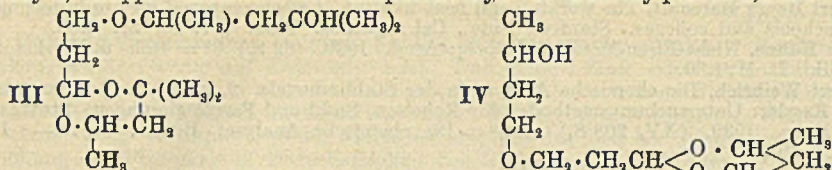
Maximilian Tornow, Berlin, *Acetylenentwicklung* aus Calciumcarbid, dad. gek., daß dem Entwicklungswasser kristallisationsfeindliche Stoffe zugesetzt werden, wie z. B. Gummiharze, Gerb- u. Gallstoffe, Glycerin, Zucker, Melasse, Wasserglas oder dergleichen. (D. R. P. 668 258 Kl. 26 b vom 13/3. 1937, ausg. 29/11. 1938.) HAUSWALD.

Ruhrchemie Akt.-Ges., Oberhausen (Erfinder: Walter Gumm und Heinrich Tramm), *Abscheiden von Diacetylen aus auf thermischem oder elektrischem Wege erhaltenen acetylenhaltigen Gasen*, dad. gek., daß eine getrennte Vorwäsche des Gases mit Acetylenlösungsmittel vorgenommen wird, bei der mit einer gegenüber der für die C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Auswaschung notwendigen Lösungsm.-Menge wesentlich beschränkten Menge gewaschen wird. (D. R. P. 669 307 Kl. 26d vom 6/2. 1932, ausg. 21/12. 1938.) HAUSWALD.

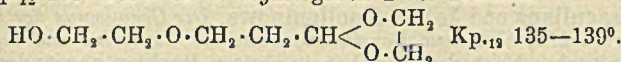
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: Kurt Billig), Frankfurt a. M., *Cyclische Acetale* (I). I des Can. P. 370 995; C. 1938. II. 592 erhält man durch Umsetzen von Acrolein (II) mit mehrwertigen Alkoholen in Ggw. einer starken Säure bei höheren oder gemäßigten (40–50°) Temp., sie sind Lösungsm. u. Weichmachungsmittel sowie Zwischenprodukte. — II u. 2-Methylpentan-2,4-diol ergeben mit HCl auf dem



Dampfbad erhitzt das Ringacetal aus dem in  $\beta$ -Stellung mit der (1,3-Dimethyl-3-oxo-butoxy-1)-Gruppe substituierten Propionaldehyd u. 2-Methylpentan-2,4-diol der



Formel III, Kp.<sub>4</sub> 135—140°. II u. 1,3-Butylenglykol geben I der wahrscheinlichen Formel IV, Kp.<sub>12</sub> 151—155°. II u. Glykol geben I der Formel:



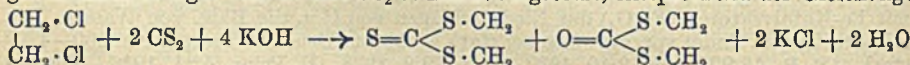
(D. R. PP. 667 793 Kl. 12 o vom 18/1. 1935, ausg. 19/11. 1938. 669 805 Kl. 12 o vom 24/3. 1935, ausg. 4/1. 1939. [Zus.-Pat.] KÖNIG.)

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Organische Säuren (I)*. Verseifte Oxydationserzeugnisse hochmol. aliph. KW-stoffe wie Paraffin werden nach Entfernung des Unverseifbaren u. gegebenenfalls nacheinander in mehreren Stufen mit SO<sub>2</sub> u. wasserlös. Bisulfiten in Ggw. von W. behandelt, worauf man die ausgeschiedenen I von der Lsg. abtrennt. Nach Behandlung dieser Lsg. mit SO<sub>2</sub> kann sie wieder verwendet werden. (E. P. 497 170 vom 11/11. 1937, ausg. 12/1. 1939.) DONAT.

**Akt.-Ges. für Stickstoffdünger**, übert. von: Josef Lösch, Knapsack b. Köln a. Rh., *Aluminiumsalze niederer aliphatischer Säuren (I)*. Neutrale Al-Salze von I werden durch Erhitzen von metall. Al, bes. von Al-Drehspänen (II), mit z. B. einem Überschuß von I in Ggw. von vorteilhaft geringen Mengen an Anhydriden von I, z. B. bis zum Kp., erhalten. — Z. B. werden 30 (Teile) II durch Kochen mit 600 Essigsäure u. 30 Acetanhydrid in Al-Acetat oder 100 II mit 1000 Propionsäure u. 30 Propionsäureanhydrid in Al-Propionat oder 100 II mit 1000 Buttersäure u. 30 Buttersäureanhydrid in Al-Butyrat übergeführt. (A. P. 2 141 477 vom 9/3. 1937, ausg. 27/12. 1938. D. Prior. 7/7. 1934.) DONAT.

**Hercules Powder Co.**, Wilmington, Del., übert. von: Ebenezer E. Reid, Baltimore, Md., V. St. A., *Bernsteinsäure (I)*. : Wss. Lsgg. von Maleinsäure werden mit Metallen elektropositiver als H, aber weniger als die Erdalkalimetalle, wie Fe, Al oder bes. Zn, bei genügend hohen Temp., um eine Fällung von I, sowie unter Zusatz einer nicht oxydierenden Mineralsäure, bes. HCl, um die Fällung von Metallsalzen der I zu vermeiden, behandelt, worauf durch Kühlen die I auskryst. u. abgetrennt wird. (A. P. 2 141 406 vom 15/3. 1938, ausg. 27/12. 1938.) DONAT.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Den Haag, Holland, *Herstellung von Alkyltrithiocarbonaten*. Glykole, Glykolate, Alkylhalogenide oder Alkylenoxyde werden gegebenenfalls in Ggw. von W. mit CS<sub>2</sub> u. Alkali umgesetzt, entsprechend der Gleichung:



Die erhaltenen *Trithiocarbonate* sind als Standardverbb. für *refraktometr.* Zwecke u. für die Einführung von Schwefel bei der *Gummiherst.* geeignet. Die daneben erhaltenen *Monothiocarbonsäuren* zers. sich in Ggw. von W. leicht zu H<sub>2</sub>S u. Carbonensäuren. — 132 (g) KOH-Lsg. (85%), 76 CS<sub>2</sub> u. 50 Dichloräthan werden mit 250 ccm W. am Rückfluß auf 50—55° erhitzt. Nach 3 Stdn. wird die Temp. auf 95° erhöht. Nach 2 Stdn. trennt sich die Fl. in 2 Schichten, von denen die untere mit Bzn. aufgenommen, mit W. gewaschen u. dann eingengt wird. Hierbei scheidet sich das *Athantrithiocarbonat* in schön gelben Krystallen ab mit einer Ausbeute von 90% (= 61 g). Entsprechend wird das *Propantrithiocarbonat* als eine dunkelgelbe Fl. gewonnen. — 53 (g) Glykolmonoacetat u. 76 CS<sub>2</sub> werden gemischt u. auf —15° gekühlt. Darauf fügt man tropfenweise eine Lsg. von 100 KOH in 250 ccm W. zu u. erhitzt dann allmählich auf 55°. Nach 1,5 Stdn. wird auf 90° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben zu *Athantrithiocarbonat*. — Zu einer Mischung von 45 (g) Kaliumthiocyanat, 30 Äthylenoxyd u. 45 ccm W. setzt man bei —5° 35 CS<sub>2</sub> zu u. erhitzt dann bis auf 105°. Die Aufarbeitung des Rk.-Gemisches erfolgt wie oben. (E. P. 496 290 vom 29/5. 1937, ausg. 29/12. 1938.) MÖLLERING.



**United States Rubber Products Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Henry H. Bassford jr.**, Naugatuck, Conn., V. St. A., *Arylhydroxylamine*. Man red. Nitroaryle in Ggw. einer gesätt. Lsg. des gewünschten Hydroxylamins. Z. B. gibt man 13 g Zn-Staub innerhalb von 10 Min. unter Rühren zu einer Emulsion von 10 g Nitrobenzol mit 240 g einer bei 20° gesätt. wss. Lsg. von Phenylhydroxylamin u. 5 g NH<sub>4</sub>Cl. Die Temp. steigt dabei auf 43°. Beim Aufarbeiten kryst. 6,5 g *Phenylhydroxylamin* aus der Mutterlauge aus. Letztere wird wieder verwendet. (A. P. 2 138 899 vom 16/1. 1937, ausg. 6/12. 1938.) NOUVEL.

**Solvay Process Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Wendell W. Moyer**, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Diazoaminoverbindungen*. Man läßt 1 Mol NOCl auf mehr als 1 Mol eines prim. aromat. Amins in Ggw. einer Base bei Temp. unterhalb 20° einwirken. Z. B. leitet man in eine Lsg. von 2 Mol Anilin (I) u. 1 Mol NH<sub>3</sub> (oder NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) in 300 Mol W. bei 15° innerhalb von 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. unter Rühren 1,17 Mol NOCl ein. Es entsteht ein Nd. von *Diazoaminobenzol*. Die Base kann auch aus I selbst bestehen. Läßt man z. B. 1 Mol NOCl auf 7 Mol I einwirken, so erhält man eine Lsg. von *Diazoaminobenzol* u. I-Hydrochlorid in I, die beim Erwärmen auf 40—50° Aminoazobenzol liefert. Vgl. dagegen A. P. 2 086 986; C. 1937. II. 2751. (A. P. 2 133 037 vom 3/1. 1936, ausg. 11/10. 1938.) NOUVEL.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Gerald H. Coleman** und **George B. Stratton**, Midland, Mich., V. St. A., *Chloraryläther des Äthylenglykols*. Man erhitzt Äthylenchlorid mit einem chlorierten Phenol in Ggw. von viel W. 24—66 Stdn. auf Temp. von 73—98°. Auf diese Weise sind z. B. erhältlich:  $\alpha, \beta$ -Di-(2,4-dichlorphenoxy)-äthan (F. 132—133°),  $\alpha, \beta$ -Di-(2,4,6-trichlorphenoxy)-äthan (F. 167—167,5°) u.  $\alpha, \beta$ -Di-(2-chlor-4-tert.-butylphenoxy)-äthan (F. 105,5—106,5°). Die Verb. werden als Bestandteil für *Dielektrika* oder *Harze* verwendet. (A. P. 2 130 990 vom 28/4. 1937, ausg. 20/9. 1938.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Halogenierte Benzoesäuren*. Substituierte Benzoesäuren oder Benzamide werden in Ggw. saurer Abkömmlinge des SO<sub>3</sub> (I), wie ClSO<sub>3</sub>H, konz. oder rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Alkylschwefelsäuren, mit Halogenierungsmitteln behandelt. — Eine Lsg. von 52 (Teilen) 2-Chlorbenzoesäure in 500 I wird nach Zusatz von 1 S u. 30 Br unter Rühren auf 60—70° erhitzt. Durch übliches Aufarbeiten erhält man 70—75 *2-Chlor-5-brombenzoesäure*, farblose Nadeln, F. 165—167°. (F. P. 835 727 vom 25/3. 1938, ausg. 29/12. 1938. D. Prior. 25/3. u. 27/3. 1937.) DONAT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Kernsubstituierte arylaliphatische Säuren* (I). Halogenierte aliphat. oder cycloaliphat. KW-stoffe werden in Ggw. zweiwertiger Metalle wie Zn, Cu oder Fe mit I der Formel R—R<sub>1</sub>—COOH umgesetzt, wobei R = Rest eines ein- oder mehrkernigen KW-stoffs u. R<sub>1</sub> = Rest eines aliphat. KW-stoffs mit 1 oder mehreren C-Atomen in gerader oder verzweigter Kette. — 150 (Teile) *Hydrozinksäure* werden mit 500 eines durch Einführung von 13,6% Cl<sub>2</sub> in eine Mittellfraktion vom Kp. 130—270° erhaltenen Erzeugnisses u. 50 mit 100 einer 2,5%<sub>ig</sub>. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. amalgamiertem Zn 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. auf 120° erhitzt. (F. P. 835 554 vom 21/3. 1938, ausg. 26/12. 1938. D. Prior. 20/3. 1937.) DONAT.

**Jan Rosický**, Prag, *p-Alkylaminobenzoesäurechloride* aus Thionylchlorid (I) u. freien p-Monoalkylaminobenzoesäuren oder deren Chlorhydraten, dad. gek., daß man die Rk. bei nicht über 50° durchführt u. die Temp.-Erhöhung z. B. durch Kühlen verhindert. Die entstandenen Chloride werden als Chlorhydrate abgeschieden. Auf diese Weise wurden aus I u. den betreffenden Säuren erhalten: *Chlorhydrat des p-Monoäthylaminobenzoesäurechlorids*, F. 99—101°, weißes Pulver; mit CH<sub>3</sub>OH bildet sich der *Methylester der p-Monoäthylaminobenzoesäure*, F. 139—140°; *Chlorhydrat des p-n-Propylaminobenzoesäurechlorids*, F. 89—90°, weiße Krystalle; *Chlorhydrat des p-Allylaminobenzoesäurechlorids*, weiße, klebrige M.; *Chlorhydrat des p-n-Butylaminobenzoesäurechlorids*, F. 112°, weiße Nadeln; mit CH<sub>3</sub>OH entsteht der entsprechende *Methylester*, F. 110°; *Chlorhydrat des p-Isoamylaminobenzoesäurechlorids*, F. 105°, feine weiße, an der Luft verhältnismäßig beständige Krystalle. (Tschech. P. 61 334 vom 25/3. 1936, ausg. 10/6. 1938.) KAUTZ.

**Schering A.-G.** (Erfinder: **Walter Schoeller**, **Hans Jordan** und **Walter Linde**), Berlin, *Cyclische Ketone*. Auf *Phenole* läßt man in Ggw. von *Hydrierungskatalysatoren* (I) unter Druck mehr oder weniger vollständig hydrierte Verb. einwirken. Das Verf. kann auch kontinuierlich gestaltet werden. — 2 Mol *Cyclohexanol* u. 1 Mol *Phenol* (II) werden mit ca. 5% ihres Gesamtgewichtes eines I im Druckgefäß unter Rühren auf







wss. oder alkoh. Lsg. zwischen 180 u. 225°, gegebenenfalls in Ggw. eines Katalysators, wie Cu-Oxyd, -Chlorid, -Sulfat, in einer Bombe oder einem Autoklaven, bis 1 Mol. anorgan. Halogenid entstanden ist, u. anschließende Umsetzung der entstandenen 2-Amino-6-halogenpyridinverb. mit je 1 Mol. *Piperidin* (I) u. *Pyridin* (II) bei den gleichen Bedingungen. Die Reihenfolge der beiden Stufen kann auch umgekehrt sein. — Aus 2,6-Dibrompyridin u.  $NH_3$ , 2-Amino-6-brompyridin; hieraus mit I u. II 2-Amino-6-piperidylpyridin, F. 38—39°, Kp.<sub>30</sub> 202°. — Ähnlich erhält man die 2-Äthyl-, 2-Dimethyl-, 2-Diäthanolaminoverbindungen. — Insekticide u. Zwischenprodd. für Heilmittel, Germicide, Insekticide. (A. P. 2 129 294 vom 5/11. 1936, ausg. 6/9. 1938.) DONLE.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**Felix Seidel und Adolf Brösamle**, *Chemische und textilchemische Studien an neuen Textilhilfsmitteln und Farbstoffen*. III. (II. vgl. C. 1938. I. 997.) In Fortführung ihrer Unterss. stellten Vff. durch Erhitzen von n-Octadecylpyridiniumbromid mit Na-Naphthionat in wss. Lsg. das n-Octadecylpyridiniumnaphthionat,  $C_{33}H_{50}O_3N_2S$ , Blättchen aus Bzl. + wenig A. F. 140—142° (Sintern bei 112°) dar; trotz der gleichen analyt. Zus. ist die Verb. nicht mit den bei der Alkylierung der Naphthionsäure in Ggw. von Pyridin entstehenden Verbb. (vgl. C. 1937. I. 723) identisch. Gegen viele Farbstoffe kann n-Octadecylpyridiniumbromid als Einlagerungsverb. oder auch als salzbildende Komponente wirksam sein u. es wurde früher (vgl. C. 1937. I. c.) darauf hingewiesen, daß mit n-Octadecylbromid in Pyridin alkylierte „Aminfarbstoffe“ farbschwächer als die Ausgangsfarbstoffe waren. Der Gedanke, nun im wss. Bad mit n-Octadecylpyridiniumbromid schon vorhandene Ausfärbungen aufzuhellen, ließ sich praktisch jedoch nicht verwirklichen. Eine Ausfärbung von Benzopurpurin 4 B wird bei Behandlung mit einer sd. 1%ig. Lsg. der Verb. zwar deutlich aufgehellt, doch ist der durch komplexchem. Anlagerung entstehende hellere Farbton in keiner Weise mit den lichten Ausfärbungen vergleichbar, die mit dem aus Benzopurpurin 4 B mit n-Octadecylbromid in Pyridin erhaltenen Präp. erzielt werden. Durch geeignete Behandlung mit solchen Substanzen erhalten die Gewebe zwar einen vollen, weichen Griff, doch lassen die in den Verbb. vorhandenen lyophilen Gruppen die „wasserabstoßende“ Wrkg. an den Fasern ausbleiben; sie wirken geradezu als Netz- u. Saugmittel. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 45—46. 11/1. 1939. Tübingen, Univ.) SCHICKE.

**B. Faden**, *Die Leinwäsche in der Färberei und Appretur*. Stark abreibende stückfarbige, reinwollene oder halbwoollene Ware in satten dunklen Färbungen läßt sich statt mit Walkerde vorteilhaft unter Verwendung von Knochenleimlsg. waschen. Beispiele aus der Praxis. (Msehr. Text.-Ind. 53. 313. Nov. 1938.) SÜVERN.

**A. G. Melichow**, *Das Färben von Seide mit Alizarin*. Beschreibung eines Färbverfahrens. (Seide [russ.: Schelk] 8. Nr. 1. 43—44. Jan. 1938.) V. KUTEPOW.

—, *Neue Farbstoffe. Immedialneublau 4 GL extra* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. liefert auf Baumwolle u. anderen pflanzlichen Fasern sowie auf Zellwolle lebhaft grünstichige Blautöne. Der Farbstoff kann bei mittlerer Temp. u. bei 90° gefärbt werden, in beiden Fällen werden prakt. gleichstarke Färbungen erzielt. Die Färbungen sind gut wasch-, avivier- u. reibeht, die übrigen Echtheitseigg. stehen im allg. auf der Stufe der bekannten Immedialneublauarken. Durch Nachbehandeln mit  $K_2Cr_2O_7$ - $CuSO_4 \cdot C_2H_4O_2$  können die Licht-, Wasch-, Koch- u. Überfärbecchtheit noch verbessert werden, der Farbton wird dadurch etwas stumpfer röt. Wegen seiner guten Löslichkeit kann der Farbstoff auch in der App.-Färberei verwendet werden, als Typ 8015 wird er für den Vulkanisationsartikel genügend Cu- u. Mn-frei geliefert. Neue Prodd. der Firma sind die *Plurafilechtfarbstoffe*, die acetatsidehaltiges Mischgut verschiedenster Art gut tongleich anfärben, die Färbungen sind gut bis sehr gut lichtecht u. entsprechen in W-, Wasch- u. Schweißechtheit durchaus n. Anforderungen. Außer für die Kleiderfärberei kommen sie für Mischgarne u. Mischgewebe aus tier. u. pflanzlichen Fasern mit Acetatseide in Betracht. Bisher sind erschienen: *Plurafilechtgelb R*, *-echtorange R*, *-echttrot B*, *-echtbraun GG* u. *BR*, *-echtgrün FG* u. *B*, *-echtblau FB*, *-echtmarineblau B* u. *-echtschwarz B*. Neue Halbwoollmetachromfarbstoffe sind *Halbwoollmetachromorange R*, *-braun B*, *-grün B* u. *-grau G*. Die Farbstoffe geben als Selbstfarben eine Reihe gangbarer Töne, lassen sich aber auch miteinander u. mit den bereits im Handel befindlichen Halbwoollmetachromfarben sehr gut mischen. Bes.



das Grau eignet sich vorzüglich als Grundlage für die Herst. aller Grau- u. Modetöne. Die Farbstoffe haben sehr gute Licht- u. gute W.-, Schweiß-, Reib-, Alkali- u. Bügelchtheit, die Wasch-, Walk- u. Dekaturechtheit sind für leichtere Kammgarn- u. Lodenwaren ausreichend. Durch Nachbehandeln mit Solidogen BSE können die W.-, Schweiß- u. Naßbügelechtheit erheblich verbessert werden. Empfohlen werden die Farbstoffe für das Färben von Teppich-, Strick- u. Webgarnen oder Kreuzspulen aus Zellwolle-Wolle. Sie egalisieren sehr gut u. lassen Acetatseideeffekte genügend rein. Wie die älteren Marken eignen sie sich für das Färben von Strümpfen, Strick- u. Wirkwaren aus Zellwolle-Wolle, Halbwole u. Wollstraplüschen. *Indigosolbrillantviolett I4R* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. u. der DURAND u. HUGUENIN A.-G. gibt auf pflanzlichen Fasern klare, rotstichige Töne mit sehr guten Echtheitseig., die die Verwendung für ausgesprochene Washartikel gestatten. Vorzugsweise empfohlen wird der Farbstoff für Buntware, Stickgarn u. dgl., für Unifärbungen ist er wegen seiner Wassertropf- u. Bügelempfindlichkeit weniger geeignet. Auf Baumwolle, Leinen, Kunstseide u. Zellwolle wird er nach dem NaNO<sub>2</sub>-Verf. gefärbt, die geringe Substantivität wird durch NaCl-Zusatz so gesteigert, daß die Bäder weitgehend erschöpft werden. Für den direkten Druck wird der Farbstoff nach dem Solentwickler D-Chloratdampfverf. oder dem NaNO<sub>2</sub>-Verf. mit Vordampfung gedruckt. Ätzbarkeit u. Reservierbarkeit sind unzureichend. — *Cibanonbraun GRF (P)* der GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL ist im Ton reiner u. röter als die GR-Marke, ist leicht lösl., egalisiert nach Verf. CII u. CIII gut, die Färbungen sind vorzüglich wasch-, sodakoch-, Cl-, schweiß- u. bügelecht u. widerstehen der kombinierten Cl-Superoxydbleiche, der Farbstoff kann also für den Buntwebe- u. Buntbleichartikel empfohlen werden. Die Lichtechtheit ist vorzüglich, die Färbungen auf Kunstseide weisen die gleichen vorzüglichen Echtheitseig. auf wie die auf Baumwolle. Streifigfärbende Kunstseide wird nicht gleichmäßig gedeckt, bei Baumwolle-Kunstseide wird die Kunstseide tiefer angefärbt als die Baumwolle. Auf unerschwerter Seide erhält man sehr gut wasch-, walk- u. schweißechte Färbungen, die, mit Rohseide verwoben, im Stück abgekocht u. gebleicht werden können. Ein neuer Acetatseidefarbstoff der Firma ist *Cibacelblau RF*, die Färbungen sind grüner, wesentlich reiner u. ausgiebiger als die mit den B-, BR- u. BRF-Marken erzielten, auch hat der Farbstoff bedeutend besseres Ziehvermögen. Er eignet sich zum Färben von Acetatseide in Strang, Stück u. gemischten Geweben, egalisiert gut u. ist, verbunden mit guter Lichtechtheit, geeignet zur Herst. von Kombinationen mit anderen Cibacelcolorstoffen. In Mischgeweben werden Baumwolle u. Viscoseseide nur sehr schwach angefärbt u. können gereinigt werden, Wolle u. Naturseide werden stärker angefärbt, können aber aufgehellt werden. Für den Druck wird der Farbstoff nicht empfohlen, die Färbungen sind nicht ätzbar. (Mschr. Text.-Ind. 53. 345—47. Dez. 1938.) SÜVERN.

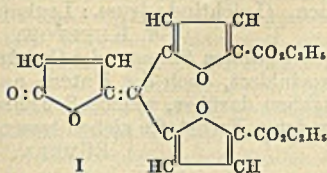
—, *Neue Farbstoffe, Musterkarten, Textilhilfsmittel.* Die I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. hat die Zahl der für das Pigmentklotzverf. geeigneten Indanthren- u. Algpulver fein-Marken beträchtlich erweitert u. die Farbstoffe unter dem Typ 8059 erneut zusammengestellt. — Ein neues Prod. der Tylosereihe ist *Tylose MGC 25* der Firma KALLE u. CO. AKT.-GES., es dient zum Schlichten von Baumwoll- u. Mischgarnketten. Das Prod. kann bei Kochtemp. in Mischung mit allen gebräuchlichen Schlichtemitteln verwendet werden. — Ein neues Prod. für das Neutralwalkverf. ist *Gerbo WK* der BÖHME FETT-CHEMIE. (Mschr. Text.-Ind. 53. 316—18. Nov. 1938.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel.* Neue Karten der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. zeigen Saisonfarben auf mercerisierter Baumwollstückware, Modetöne auf erschwerter Seidenstückware u. auf Viscoseseidenkrepp. (Kleppzgs Text.-Z. 41. 657. 16/11. 1938.) SÜVERN.

**Dino Dinelli und Giovanni Battista Marini, Über Farbstoffe mit Furfurol als Grundsubstanz.** (Vgl. C. 1937. II. 2992.) Nachdem Vf. früher (vgl. l. c.) durch Einw. von Brenzschleimsäureäthylester auf Formaldehyd, Acetaldehyd u. Benzaldehyd in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Difurylmethanderivv. erhalten hat, soll jetzt versucht werden, durch Anwendung eines Aldehyds der Furanreihe *Trifurylmethan* darzustellen. Da *Furfurol* sich in saurem Medium verändert, ist dieses ungeeignet. *Nitrofurfurol*, das gegen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beständig ist, eignet sich zu dem Zweck. Zu einer Lsg. von Brenzschleimsäureäthylester in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird allmählich *Nitrofurfurylidiacetat* hinzugefügt. Die Lsg. wird ca. 3 Stdn. sich selbst überlassen, wobei sich langsam nitrose Gase entwickeln. Dann wird in W. gegossen, dekantiert u. mit wenig A. aufgenommen, dann 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. Es scheidet sich eine pulverige Substanz ab, die aus 2 Prodd.



besteht, zu  $\frac{3}{4}$  aus einer roten u. zu  $\frac{1}{4}$  aus einer blauen Verbindung. Die Bldg. dieser beiden Verbb. erfolgt auch bei Verwendung eines anderen Lösungsm., wie Ä., Chlf. u.

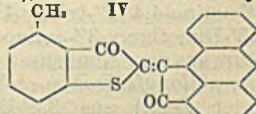
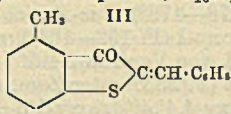
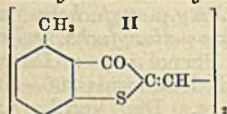


Essigsäure. Die rote Substanz wird im Soxhlet mit Ä. extrahiert. Die alkoh. Lsg. liefert nach dem Eindampfen rote Krystalle mit goldigen Reflexen, F. 125°. Sie entspricht der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (I). Die Entstehung dieser Verb. erklärt Vf. folgendermaßen: Zuerst bildet sich 5,5'-Dicarbäthoxy-5'-nitrotrifurylmetan. Durch Hydrolyse könnte die Nitrogruppe durch OH ersetzt worden sein unter

Bldg. von HNO<sub>2</sub>, die dann die tert. CH-Gruppe zu C(OH) oxydieren könnte, ein Vorgang, der der Triphenylcarbinolbildg. analog ist. Durch das Kochen mit Ä. könnte 1 Mol. W. eliminiert werden, so daß I entsteht. Die Konst. der blauen Substanz, die aus dem Rückstand der Soxhletextraktion mit warmem Chlf. ausgezogen wurde, ist nicht aufgeklärt worden. Sie bildet feine Nadeln vom F. 215° u. ist schwach hygroskopisch. Beide Verbb., sowohl die rote, als auch die blaue wurden verseift mit 10%ig. NaOH unter langem Kochen unter Rückfluß. Es entstehen die freien Säuren, von denen die der roten Verb. sehr schwer zu reinigen ist, da sie in den üblichen Lösungsmitteln nicht kryst. u. nicht bis 250° schmilzt. Das Na-Salz ist der Farbstoff. Es wird in pulveriger Form erhalten, ist lösl. in W. u. färbt Wolle u. Seide schwefelrot. Die Färbung ist beständig gegen Seife u. ziemlich beständig gegen diffuses Licht, wenig beständig gegen direktes Sonnenlicht. Die blaue Verb. färbt als Na-Salz blau. (Gazz. chim. ital. 68. 583—89. Sept. 1938. Rom, Univ.)

FIEDLER.

**Sisir Kumar Guha, Studien über indigoide Farbstoffe. III.** (II. vgl. C. 1939. I. 1656.) Die durch Kondensation von 3-Oxy-4-methylthionaphthen (I) mit Glyoxal, Benzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd u. 4-Dimethylaminobenzaldehyd erhaltenen indigoide Farbstoffe gleichen im allg. den entsprechenden 5- u. 6-Methylderivaten. Die FF. nehmen bei der Wanderung des CH<sub>3</sub> von 4 über 5 nach 6 ab; nur bei den Benzaldehydderiv. schm. die 5-Methylverb. höher als die 4- u. 6-Isomeren. Die auf Wolle u. Baumwolle erzeugten Färbungen sind tiefer als bei den 6-Methylverb., aber heller als bei den 5-Methylverbindungen. Die Unters. der Absorptionsspektren einiger Farbstoffe bestätigt die früheren Schlüsse. — 2,2'-Bis-4-methylthionaphthenäthylenindigo, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (II), aus I u. Glyoxal-NaHSO<sub>3</sub> in wss.-alkoh. HCl. Krystalle aus Toluol, F. > 312°. Lösl. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiefgrün, färbt Wolle aus saurem Bade tiefrot, Baumwolle aus tiefgelber Küpe violettrot. AM. (= Absorptionsmaximum in Xylol) bei 4810 Å. 2-Benzyliden-4-methyl-3-oxodihydrothionaphthen, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>OS (III), aus I u. Benzaldehyd



mit konz. HCl in heißem absol. Äthylalkohol. Gelbe Krystalle aus verd. Ä., F. 132°, lösl. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violettrot, färbt Wolle gelb, Baumwolle scharlachrot. AM. 4400 Å. 2-[4-Nitrobenzyliden]-4-methyl-3-oxodihydrothionaphthen, C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS, aus I u. 4-Nitrobenzaldehyd. Krystalle aus Eisessig, F. 273°, lösl. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grünlichblau, färbt Wolle tiefgelb, Baumwolle aus hellbrauner Küpe hellorange. 2-[4-Dimethylaminobenzyliden]-4-methyl-3-oxodihydrothionaphthen, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ONS, aus I u. 4-Dimethylaminobenzaldehyd. Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 202°. Lösl. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau, färbt Wolle zinnoberrot, Baumwolle aus roter Küpe rosa. — 2,2'-Bisthionaphthenäthylenindigo, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus 3-Oxythionaphthen u. Glyoxal-NaHSO<sub>3</sub>. Dunkelrote Tafeln aus Nitrobenzol, F. 303° (Zers.). Lösl. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün, färbt Wolle aus saurem Bad, Baumwolle aus tiefgelber Küpe dunkelrot, AM. 4835 Å. 2,2'-Bis-5-methylthionaphthenindigo, F. 307° (Zers.), hat AM. 4920 Å, die Bis-6-methylverb., F. 300° (Zers.) hat AM. 4765 Å. 2-Benzyliden-5-methyl-3-oxodihydrothionaphthen, F. 147°, hat AM. 4445 Å, die 6-Methylverb., F. 134—135°, 4320 Å. — 4-Methylthionaphthen-(2)-aceanthrylen-(1)-indigo, C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (IV), aus I u. Aceanthrenchinon bei Ggw. von konz. HCl in Eisessig. Krystalle aus Nitrobenzol, F. > 305°. Lösl. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün, färbt Wolle aus saurem Bad dunkelbraun. 6-Methylthionaphthen-(2)-aceanthrylen-(1)-indigo, C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S, analog aus 6-Methyl-3-oxo-thionaphthen. Rotbraune mkr. Nadeln aus Xylol, lösl. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelblichgrün, färbt Wolle rotbraun. (J. Indian chem. Soc. 15. 359—64. Juli 1938. Patna, Science College.)

OSTERTAG.



L. I. Komarow, *Untersuchung der Qualität von fertigen Baumwollgeweben in Färbereien*. Vf. beschreibt die im Sserpuchow Trust zur Prüfung von gefärbten Baumwollgeweben auf ihre Echtheit angewendeten Methoden. (Leichtind. [russ.: Legkaja Promyschlennost] 16. Nr. 12. 46—58. Dez. 1937.) v. KUTEPOW.

Anton Rehmann, *Über den Nachweis von Beizen auf gefärbten Strang- oder Gewebeprobe*. Der Nachw. von Fe, Cu, Sn, Sb u. Al ist geschildert, auch die Unters. auf Türkischrot, Indigo u. vorgründiertes Alizarinrot. Angaben darüber, welche Schlüsse sich aus der Asche einer Schwarzfärbung auf die verwendeten Farbstoffe ziehen lassen. (Mtschr. Text.-Ind. 53. 343—44. Dez. 1938.) SÜVERN.

British Celanese Ltd., London, Richard Thomas Wrathall, John Allan und James Arthur Wainwright, Spondon b. Derby, England, *Atzen von Färbungen auf Celluloseestern- oder -äthern*. Man behandelt die wie üblich geätzten Färbungen mit wss. Lsgg., die ein Oxydationsmittel u. ein fein verteiltes festes Adsorptionsmittel, wie Mg-Hydroxyd, enthalten. Eine derartige Lsg. enthält z. B. 6 g MgSO<sub>4</sub>, 2 g NaOH, 0,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 7 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 g Na-Perborat u. 1 g Gardinol R im Liter. Die geätzten Stellen werden durch diese Behandlung weiß. An Stelle von Mg(OH)<sub>2</sub> können andere unlös. Hydroxyde, Fullererde, Bentonit, Tierkohle u. Silicagel verwendet werden. (E. P. 497 397 vom 16/6. 1937, ausg. 12/1. 1939.) SCHMALZ.

Chinoin Gyógyszer és Vegyszeti Termékek Gyára R. T. (Dr. Kereszty & Dr. Wolf), Ungarn, *Verätherte Polyoxyfuchson*. Man oxydiert Derivv. des Triphenylmethans (I) mit wenigstens 4 OH-Gruppen, von denen wenigstens 1 u. höchstens 5 aliph. veräthert sind u. bei denen wenigstens 1 freie OH-Gruppe in p-Stellung steht. Zur Oxydation benutzt man eine Lsg. von Amylnitrit in HCl-haltigem Essigester oder Benzoylperoxyd. Auf diese Weise werden z. B. folgende Verbb. erhalten: 3,3'-Dimethoxy-4'-oxyfuchson (F. 186°, F. des Hydrochlorids 146°) aus 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dioxy-I, m-Dimethoxy-p-dioxyfuchson (zers. sich bei 248°, Hydrochlorid zers. sich bei 203°) aus 3,3'-Dimethoxy-4,4',4''-trioxy-I, m-Nitro-m-dimethoxy-p-oxyfuchson (Hydrochlorid zers. sich bei 152°) aus dem Kondensationsprod. von m-Nitrobenzaldehyd u. Guajacol, m-Nitro-m-dimethoxy-p-dioxyfuchson (F. 179° unter Zers., Hydrochlorid zers. sich bei 192°) aus dem Kondensationsprod. von 3-Nitro-4-oxybenzaldehyd u. Guajacol, o-Diisopropyl-m-dimethyl-m-methoxy-p-dioxyfuchson (F. 230°) aus 2,2'-Diisopropyl-3''-methoxy-4,4',4''-trioxy-5,5'-dimethyl-I (F. 182°), m-Methoxy-p-dioxyfuchson (F. 275°, F. des Hydrochlorids 206°) aus 3-Methoxy-4,4',4''-trioxy-I (F. 132°), o-Dimethoxy-m-methoxy-p-dioxyfuchson (Hydrochlorid schm. nicht bis 280°) aus 2,2',3''-Trimethoxy-4,4',4''-trioxy-I (F. oberhalb 270°), m-Amino-m-dimethoxy-p-dioxyfuchson aus 3,3'-Dimethoxy-3''-amino-4,4',4''-trioxy-I (F. 178—179°), m-Amino-m-dimethoxy-p-oxyfuchson aus 3,3'-Dimethoxy-3''-amino-4,4'-dioxy-I (F. 162—164°), m-Methoxy-p-dioxyfuchson-sulfonsäure aus dem Kondensationsprod. von Vanillin-5-sulfonsäure u. Phenol sowie m-Dimethoxy-p-dioxyfuchson-m-carbonsäure (F. 233° unter Zers., F. des Hydrochlorids 206—207° unter Zers.) aus 3,3'-Dimethoxy-4,4',4''-trioxy-1-3-carbonsäure. Die Verbb. sind Farbstoffe. (F. P. 835 595 vom 22/3. 1938, ausg. 26/12. 1938. Ung. Prior. 26/3. 1937.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Eisfarben*. Man bringt 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäurearylid-1-sulfonsäuren u. Nitrosamine oder Diazaminoverbb. aus Aminen, die stark negative Substituenten enthalten, schwach alkal. zugleich oder nacheinander, z. B. durch Drucken oder Klotzen, auf die Faser u. entwickelt durch Beseitigung der alkal. Rk., z. B. durch Dämpfen in Ggw. von Essig- oder Ameisensäure, unter Abspaltung der SO<sub>3</sub>H-Gruppe in 1-Stellung der Azokomponente. Die Herst. der Farbstoffe aus folgenden Komponenten ist beschrieben: 1-Amino-2,5-dichlorbenzol (I) → 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäurephenylamid-1-sulfonsäure (II), scharlachrot; 1-Amino-5-trifluormethylbenzol-2-äthylsulfon → 1-(1'-Sulfo-2'-oxynaphthalin-3'-carboxylamino)-2-methylbenzol, tief goldorange; 1-Amino-3,5-bistrifluormethylbenzol → 1-(1'-Sulfo-2'-oxynaphthalin-3'-carboxylamino)-2-methoxybenzol (III), tief rotorange; I → III scharlachrot; 1-Amino-2-chlor-5-trifluormethylbenzol → III, orange; 1-Amino-2-nitro-4-chlorbenzol → II, rot; 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol → 1-(1'-Sulfo-2'-oxynaphthalin-3'-carboxylamino)-4-methoxybenzol, bordeauxrot. (E. P. 497 407 vom 19/6. 1937, ausg. 12/1. 1939.) SCHMALZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: James G. McNally und Joseph B. Dickey, alle Rochester, N. Y., V. St. A., *Azofarbstoffe*. Man kuppelt arom. Diazoverbb. mit Barbitursäure (V) oder Thiobarbitursäure (VI) oder deren Derivaten. Die Farbstoffe



dienen zum Färben von *Acetatkunstseide* (E). — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1-Amino-2-nitrobenzol* (I) oder *1-Amino-2-methoxybenzol* (II) oder *1-Amino-2,4-dinitrobenzol* oder *1-Amino-2,6-dimethylbenzol* oder *1-Amino-2-äthoxybenzol* (III) oder *1-Amino-2-chlorbenzol* oder *1-Amino-2-methylbenzol* (IV) oder *1-Amino-3-chlor-6-oxybenzol* oder *1-Amino-3-chlor-6-methoxybenzol* oder *1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol* → V, E alle grünstichig gelb; I—IV → VI, E alle grünstichig gelb; II → *5-Phenylbarbitursäure* (VII), E grünstichig gelb; III → *5-(4'-Chlorphenyl)-barbitursäure*, E grünstichig gelb; *1-Amino-2-propyloxybenzol* oder *1-Amino-2-β-methoxyäthoxybenzol* oder *1-Amino-2-phenoxybenzol* oder *1-Amino-2-äthoxy-4-chlorbenzol* oder *1-Amino-2-methoxy-4-methylbenzol* oder *1-Amino-2-β-oxyäthoxybenzol* oder *1-Amino-2-nitro-4-chlorbenzol* (VIII) → V, E alle grünstichig gelb; VIII → VI, E orange; *1-Amino-2-nitro-4-chlor-oder -brom-oder -fluor-oder -methyl-oder -methoxybenzol* → VI, E alle orange; I → *Kresidin* → V; II → *5-Äthylbarbitursäure* oder *5-Benzylbarbitursäure*. (A. P. 2 140 537 vom 14/1. 1937, ausg. 20/12. 1938.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Monoazofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte *1-Aminobenzol-2-sulfonsäureamide*, die in 4- u. 5-Stellung durch Alkyl oder Halogen substituiert sind, mit *2-(2',3'-Oxy-naphthoylamino)-naphthalin* (I) in Substanz oder auf der Faser. — Die Herst. folgender Farbstoffe auf *Baumwolle* ist beschrieben: *1-Amino-4,5-dimethylbenzol-2-sulfonsäuredimethylamid* (F. 151<sup>0</sup>) → I, gelbstichig scharlach; *1-Amino-4,5-dichlorbenzol-2-sulfonsäuredimethylamid* (F. 141<sup>0</sup>) → I, gelbstichig rot; *1-Amino-4-methyl-5-chlorbenzol-2-sulfonsäuredimethylamid* (F. 134 bis 135<sup>0</sup>) → I, gelbstichig scharlach. (E. P. 496 735 vom 4/6. 1937, ausg. 29/12. 1938.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Monoazofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte *1-Amino-4-nitrobenzole*, die in 2-Stellung eine wasserlös.-machende Gruppe u. in 6-Stellung eine negative Gruppe enthalten, mit *1-Dialkylaminobenzolen*, die in den Alkylresten substituiert sein können u. in 3-Stellung einen Substituenten, ausgenommen die SO<sub>3</sub>H-Gruppe, enthalten. — Die Farbstoffe färben *Leder* (L) schon in schwacher Konz. in gleichmäßigen, kräftigen braungelben bis braunroten, gut leuchtenden Tönen durch. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1-Amino-2-brom-oder -chlor-4-nitrobenzol-6-sulfonsäure* (I) → *1-Dioxäthylamino-3-methylbenzol* oder *1-N-Ozäthyl-N-cyanäthylamino-3-methylbenzol* (II), L braun; I → *1-Dioxäthylamino-3-chlorbenzol* oder II, L braungelb. (F. P. 835 309 vom 16/3. 1938, ausg. 19/12. 1938. D. Prior. 27/3. 1937.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Monoazofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte Amine der Bzl.-Reihe, die Alkylsulfonsäurereste, aber keine OH-Gruppen im Kern enthalten, mit Phenylpyrazolonen, oder man kuppelt diazotierte Amine der Bzl.-Reihe, die keine OH-Gruppen enthalten, mit Phenylpyrazolonen, die im Phenylrest eine Alkylsulfonsäuregruppe enthalten. — Die Farbstoffe färben *Wolle* (B) aus saurem Bade bei 60—80° in gleichmäßigen, kräftigen gelben Tönen durch. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *4-Aminobenzylsulfonsäure* (I) → *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (II); *1-Amino-4-sulfoacetylaminobenzol* (III) → II; *1-Amino-2-chlorbenzol* → *1-(3'-Sulfomethylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*; III → *1-(2'-Chlor-6'-methylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*; III → *3-Phenyl-5-pyrazolon* (IV); *3-Aminobenzylsulfonsäure* (V) → IV; *Anilin* → *1-(3'-Sulfoacetylaminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*; *1-Amino-4-N-acetyl-N-β-sulfoäthylaminobenzol* → II; I → *1-(2'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*; V → *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäuremethylester*, B rotstichig gelb. (F. P. 835 553 vom 21/3. 1938, ausg. 26/12. 1938. D. Prior. 20/3. 1937.) SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Monoazofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte arom. Amine, die in 4-Stellung eine NO<sub>2</sub>-Gruppe enthalten, mit Diphenylamin-2'-sulfonsäuren, die in 4'-Stellung Halogen oder eine Acylaminogruppe enthalten können u. in 5-Stellung eine Methyl-, Alkoxy- oder Acylaminogruppe enthalten. — Die Farbstoffe werden zum Färben u. Drucken von tier. Fasern, wie *Wolle* (B), *Leder*, *Seide* u. *Acetatkunstseide* (E) verwendet. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1-Amino-4-nitrobenzol-2-methylsulfon* (I) → *2-Methoxy-5-methyl-4'-acetylaminodiphenylamin-2'-sulfonsäure* (II, erhältlich durch Erhitzen von 2 Mol. *1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol* (a) mit 1 Mol. *1-chlor-4-nitrobenzol-2-sulfonsäure* Na in wss. Lsg. während 18 Stdn. bei 130—170° im Rührautoklaven, Neutralisieren mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Abdestillieren von a mit W.-Dampf, Red. mit Fe in schwach saurer Lsg. u. Acetylieren mit Essigsäureanhydrid ohne Abtrennen in wss. Lsg., die

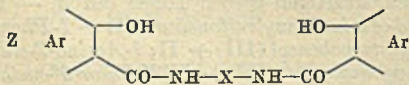


zur Kupplung verwendet werden kann), färbt B aus saurem Bade in echten violett-blauen Tönen; 1-Amino-2,4-dinitro-6-chlor- oder -brombenzol oder 1-Amino-2-cyan-4-nitrobenzol oder 1-Amino-2-cyan-4-nitro-6-chlorbenzol (III) oder -6-brombenzol → II; I → 2-Äthoxy-5-methyl-4-acetylaminodiphenylamin-2'-sulfonsäure (IV), B rotstichig blau; I → 2-Äthoxy-5-methyl-4'-chloracetylaminodiphenylamin-2'-sulfonsäure (V), B echt blauviolett; oder 2-Äthoxy-5-methyl-4'-chloracetylamino-6'-chloridiphenylamin-2'-sulfonsäure, B violett; I → IV, B lebhaft violett; 1-Amino-4-nitrobenzol oder 1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol → IV, B rotstichiger violett; 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol → IV, B rotbraun; I → 2-Äthoxy-5-methyl-4'-(2''-chlorbenzoylamino)-diphenylamin-2'-sulfonsäure (VI), B blau; 1-Amino-4-nitrobenzol-2-sulfonsäuredimethylamid oder 1-Amino-4-nitrobenzol-2-sulfonsäureäthylamid → VI, B blau; 1-Amino-2,6-dichlor-4-nitrobenzol (VII) → V, B braunrot; VII → IV, B braunrot, auch für E; III → IV. (F. P. 835 228 vom 14/3. 1938, ausg. 15/12. 1938. Schwz. Priorr. 15/3. 1937 u. 22/2. 1938.) SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Metallhaltige o-Oxyazofarbstoffe*. Zu Schwz. P. 198 140, C. 1939. I. 1069 sind folgende Farbstoffe nachzutragen: 5-Nitro-4-chlor-2-amino-1-oxybenzol (I) → 5,8-Dichlor-1-oxy-naphthalin (II), Co-Verb., färbt Lacke (L) oder plast. Massen (M) aus Cellulosederivv. oder natürlichen oder künstlichen Harzen rotstichig bis marineblau; 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol (III) → II, Co-Verb., färbt grünstichig blau, Cu- oder Ni-Verbb. färben blautstichig violett; 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol (IV) → II, Cu-Verb., färbt L oder M sehr echt violett; I → II, Cu-Verb., färbt violettblau; 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol → II, Fe-Verb., färbt Nitrocelluloselacke braunviolett, die Co-Verb. bräunlich violettrot; 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäureamid → II, Cu-Verb., färbt L u. M echt violettrot, die Cr-, Co- u. Fe-Verbb. färben in gleicher Reihenfolge graublau, violettblau u. schwarzbraun; 6-Nitro-4-methyl-2-amino-1-oxybenzol → II, Co-Verb., färbt L u. M braun violett; IV → II, Co-Verb., färbt rotviolett; I → II, Al-Verb., färbt L u. M rein violettrot, die Mn- oder Fe-Verbb. violettgrau oder violettbraun. (F. P. 835 108 vom 11/3. 1938, ausg. 13/12. 1938. Schwz. Prior. 13/3. 1937.) SCHMALZ.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, Schweiz, *o-Oxyazofarbstoffe*. Zu Schwz. P. 196 653; C. 1938. II. 3615; u. Schwz. PP. 198 335—198 342; C. 1939. I. 1070 sind folgende Farbstoffe nachzutragen: 1-Oxy-2-amino-4-nitrobenzol-6-sulfonsäure → 1-Oxy-2-oxalylamino-4-methylbenzol (I), färbt Wolle (B) nachchromiert gelbstichig braun; 1-Oxy-2-amino-4-nitrobenzol → I oder 1-Oxy-4-methylbenzol-2-phthalinsäure, färben B nachchromiert braun; 1-Oxy-2-amino-6-nitrobenzol-4-sulfonsäure → 1-Oxy-2-benzoylamino-4-tert. amylenzol, färbt B aus saurem Bade braun, nachchromiert gelbstichig dunkelbraun, auch verwendbar im Einbadchromverfahren. (E. P. 497 129 vom 1/4. 1938, ausg. 12/1. 1939. Schwz. Priorr. 3/4. 1937.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Dis- und Polyazofarbstoffe*. Man kuppelt arom. Diazoverbb. mit o-Oxyarylcarbonsäurearylen von der Zus. Z, worin Ar einen arom. Rest u. X einen Arylrest mit mindestens einer wasserlös. machenden, salzbildenden Gruppe, wie Alkylsulfonsäure oder -carbonsäuregruppen, die unmittelbar oder durch O oder NH oder N-Alkyl an den Arylrest gebunden sind, darstellen, in Substanz oder auf der Faser, z. B. auf Wolle (B), Seide (C), Leder oder Cellulosefasern, wie Viscosekunstseide (D), oder auf Fasergemischen, z. B. aus B u. D, die in gleichem Tone gefärbt werden. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 1-Amino-2-nitro-4-chlorbenzol (I) → Diamid, erhältlich aus 2-Acetoxy-naphthalin-3-carbonsäurechlorid (II) u. 4,4'-diaminodiphenyl-3,3'-di-o-methansulfonsäure Na (III) in wss., bicarbonatalk. Lsg. u. Abspalten der Acetylgruppen durch kurzes Behandeln mit Natronlauge, ← I, auf Mischgewebe aus 70% B u. 30% D durch Behandeln des Gewebes mit einer 3%ig., 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden Lsg. des Dinatriumsalzes des Diamids während 1 Stde. bei 90°, wobei das Bad erschöpft wird, Spülen u. Entwickeln während 1/2 Stde. in einer neutralen Lsg. des Diazoniumsalzes von I hergestellt, rote, ausgezeichnete lichtechte u. sehr gut naBechte Färbung; 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin (IV) → gleiches Diamid ← IV, auf B + D ausgezeichnet echt marineblau; 1-Amino-2-methyl-5-chlorbenzol (V) → Diamid aus II u. 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dioxyessigsäure ← V, auf Mischgewebe aus 75% B u. 25% D ausgezeichnet echt u. gleichmäßig rotbraun; V → Diamid aus II u. 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-diessigsäure ← V, auf B + D rot; 4-Aminodiphenylamin (VI) → Diamid aus II u. 2,4-Diaminophenyl-





äthan-*ω*-sulfonsäure (erhältlich durch Dinitrieren des *Phenyläthylalkoholesigsäureesters*, Abspalten der Acetylgruppe, Behandeln mit einem Phosphorhalogenid, Umsetzen des Dinitrophenyläthylhalogenids mit *Na-Sulfit* u. Red.)  $\leftarrow$  VI, auf B sehr echt blau; VI  $\rightarrow$  Diamid aus II u. 2,4-Diaminophenyl-äthan-*ω*-sulfonsäure  $\leftarrow$  VI; 1-Amino-3-chlorbenzol (VII)  $\rightarrow$  Diamid aus II u. 2,4-Diaminobenzol-1-*ω*-methansulfonsäure  $\leftarrow$  VII, auf C ausgezeichnet echt rotstichig orange; VII  $\rightarrow$  Diamid aus II u. 2,4-Diaminophenyl-(*N*-methyl)-aminoäthan-*ω*-sulfonsäure  $\leftarrow$  VII, auf C rötlich orange; [1-Amino-4-nitrobenzol  $\rightarrow$  1-Amino-2,5-dimethoxybenzol] (VIII)  $\rightarrow$  Diamid aus II u. 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-diaminoäthan-*ω*-sulfonsäure  $\leftarrow$  VIII, auf D oder Zellwolle sehr echt tiefschwarz; VIII  $\rightarrow$  Diamid aus II u. 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dioxyäthan-*ω*-sulfonsäure  $\leftarrow$  VIII, auf D tiefschwarz; I  $\rightarrow$  Diamid aus 2-Oxydiphenylenoxyd-3-carbonsäure u. III  $\leftarrow$  I, braun; 1-Amino-2,5-dichlorbenzol (IX)  $\rightarrow$  gleiches Diamid  $\leftarrow$  IX, braun. (E. P. 497 326 vom 10/6. 1937, ausg. 12/1. 1939.)

SCHMALZ.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, Schweiz, *Polyazofarbstoffe*. Zu Schwz. P. 194 457; C. 1938. II. 3165, u. Schwz. PP. 198 053—198 060; C. 1939. I. 808 sind folgende Farbstoffe nachzutragen: Anilin (I) (sodaalkal.)  $\rightarrow$  1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (II, mineralsauer)  $\leftarrow$  4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenyl (III, alkal.)  $\rightarrow$  1-(4'-Methylphenylsulfoylamino)-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (IV), färbt Chromleder blaviolett, oder  $\rightarrow$  1-(2',4'-Dichlorbenzoylamino)-8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure (V) oder  $\rightarrow$  1-(4'-Nitrobenzoylamino)-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (VI), färben Leder (L), Baumwolle (A), Cellulosekunstseide (D) oder Seide (C); 1-Aminobenzol-2-sulfonsäure (VII) oder 1-Aminobenzol-3-sulfonsäure (VIII) oder 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure (IX)  $\rightarrow$  II  $\leftarrow$  4,4'-Diaminodiphenyl (X) oder III  $\rightarrow$  IV, färbt Velourleder licht- u. säureechter durch, oder  $\rightarrow$  IV oder VI, färben L, A, B oder C; I  $\rightarrow$  II  $\leftarrow$  III oder X  $\rightarrow$  1-Acetyl-amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (XI) oder 1-(4'-Methylphenylsulfoylamino)-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure oder -2,4-disulfonsäure, färben L gleichmäßig rotstichig blau; VII—IX  $\rightarrow$  II  $\leftarrow$  III oder X  $\rightarrow$  XI, ziehen noch gleichmäßiger auf Velourleder u. sind zum Überfärben von L durch Aufspritzen in reibechten u. nicht bronzierenden Tönen geeignet; IX  $\rightarrow$  II  $\leftarrow$  X  $\rightarrow$  Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyanurchlorid u. 2 Mol. II, färbt Chromvelourleder sehr lichtecht blau; VII oder VIII oder 1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure (XII) oder Sulfonsäuren des 1-Amino-4-methyl- oder -4-methoxybenzols oder 1-Amino-4-chlorbenzolsulfonsäuren (XIII) oder 1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure (XIV)  $\rightarrow$  II  $\leftarrow$  1-Amino-3-nitrobenzol oder Nitroaminobenzolsulfonsäure  $\rightarrow$  Red. von NO<sub>2</sub> zu NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  IV oder Kondensationsprod. aus Cyanurtricarbonsäurechloriden oder Cyanurchlorid u. II, färben Chromleder u. pflanzlich gegerbtes L aus schwach ameisensaurem Bade tief blau; Farbstoffe, in denen VII oder VIII durch I oder Naphthylamine ersetzt ist, färben nur die Oberfläche des Leders; IX  $\rightarrow$  II  $\leftarrow$  X  $\rightarrow$  1-(4'-Methylphenylsulfoylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, färbt mineral- oder pflanzlich gegerbtes L blauviolett; IX  $\rightarrow$  II  $\leftarrow$  X  $\rightarrow$  IV  $\leftarrow$  II, färbt Chromvelourleder u. pflanzlich gegerbtes L sehr lichtecht blau durch; VIII oder IX oder XII oder XIII oder 1-Amino-4-nitrobenzol-sulfonsäure oder 1-Amino-4-acetylaminobenzolsulfonsäure oder XIV oder I- oder 2-Aminonaphthalinsulfonsäuren  $\rightarrow$  II  $\leftarrow$  X  $\rightarrow$  IV  $\leftarrow$  II, färben L u. wasserlösli. Appreturmittel blau u. können zur Herst. von Tinten verwendet werden. (F. P. 835 111 vom 11/3. 1938, ausg. 13/12. 1938. Schwz. Prior. 13/3. 1937.)

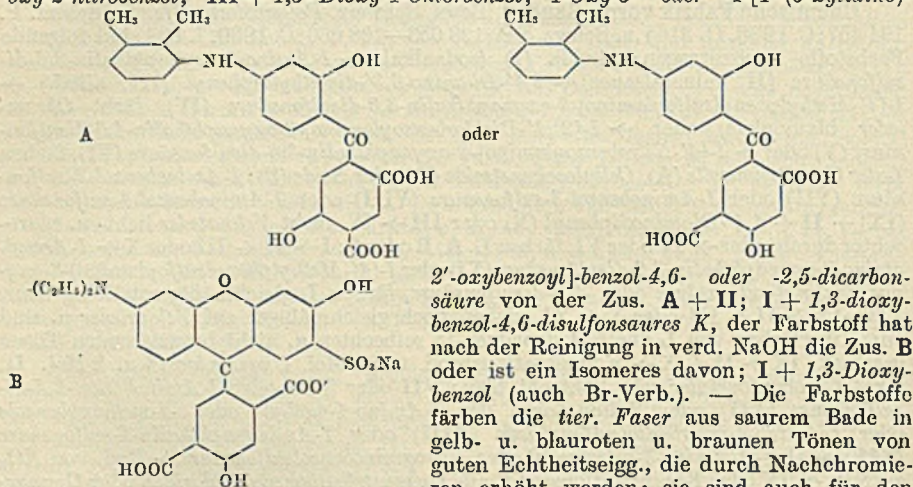
SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Metallhaltige Tetrakisazofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte Amine der Bzl.-Reihe, die in 4-Stellung eine NO<sub>2</sub>-Gruppe u. in o-Stellung eine metallkomplexbildende Gruppe enthalten, mit 1 Mol. 1,5-Dioxy-naphthalin-3,7-disulfonsäure (II), verkettet 2 Moll. der Monoazofarbstoffe durch Red. der NO<sub>2</sub>-Gruppen zur Azoxygruppe (z. B. mit Glucose), u. läßt auf die Disazofarbstoffe 2 Mol. diazotierte Amine der Bzl.-Reihe, die in o-Stellung zur Diazoniumgruppe eine metallkomplexbildende Gruppe enthalten, einwirken, oder man kuppelt tetrazotierte 4,4'-Diaminodiphenyle, die in o-Stellung zu den NH<sub>2</sub>-Gruppen metallkomplexbildende Gruppen enthalten, mit 2 Mol. II u. läßt auf die Disazofarbstoffe 2 Mol. diazotierte Amine der Bzl.-Reihe, die in o-Stellung zur Diazoniumgruppe metallkomplexbildende Gruppen enthalten, einwirken u. behandelt in beiden Fällen die erhaltenen Tetra-kisazofarbstoffe mit metallabgebenden Mitteln. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol (I)  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  Red.  $\lesssim$  2 Mol. 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol-5-sulfonsäure, Cu-Verb., färbt Baumwolle (A) sehr lichtecht grünstichig grau; I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  Red.  $\lesssim$  2 Mol. I, Cu-Verb., färbt A gut lichtecht grau; 1-Amino-2-methoxy-4-nitro-5-methylbenzol  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  Red.  $\lesssim$  2 Mol. 1-Amino-2-methoxy-4-chlorbenzol, Cu-Verb., färbt A lichtecht grünstichig grau; I  $\rightarrow$  II  $\leftarrow$  4,4'-Diamino-3,3'-



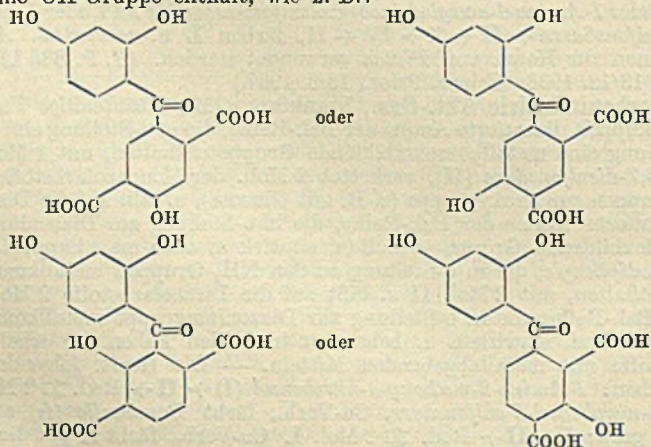
*dimethoxydiphenyl* → II ← I, Cu-Verb., färbt A lichteicht grau. — Die reduzierende Wrkg., die pflanzliche Fasern, bes. einige Baumwollarten, auf die Farbstoffe während des Färbens ausüben u. diese nachteilig verändern, tritt bei Anwendung der vorliegenden Farbstoffe nicht ein. (E. P. 497 322 vom 11/5. 1937, ausg. 12/1. 1939.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Triarylmethanfarbstoffe*. Man kondensiert 1 Mol. einer Benzoylbenzoesäure aus 1 Mol. einer Oxytrimellithsäure oder deren Anhydrid u. 1 Mol. eines N-substituierten m-Aminophenols in üblicher Weise mit 1 Mol. einer m-Dioxyverb., die ein reaktionsfähiges H-Atom besitzt, oder deren Monoalkyläther u. halogeniert gegebenenfalls die erhaltenen Farbstoffe. — Die Herst. von Farbstoffen ist beschrieben aus: 1-Oxy-3- oder -4-(4'-diäthylamino-2'-oxybenzoyl)-benzol-4,6- oder 2,5-dicarbonensäure (I) + 1,2,3-Trioxylbenzol (II); 1-Oxy-3- oder -4-(4'-dimethylamino-2'-oxybenzoyl)-benzol-4,6- oder -2,5-dicarbonensäure (III) + II; I + 1,3-Dioxy-2-nitrobenzol; III + 1,3-Dioxy-4-Chlorbenzol; 1-Oxy-3- oder -4-[4'-(o-xylydino)-



Chromdruck auf Baumwolle u. Acetatkunstseide geeignet. (E. P. 493 293 vom 5/4. 1937, ausg. 3/11. 1938. Zus. zu E. P. 472 757; C. 1938. I. 1462.) ROICK.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Triarylmethanfarbstoffe*. Man kondensiert in üblicher Weise 1 Mol. einer 2',4'-Dioxybenzoyl-o-benzoesäure die in p- oder m-Stellung zur COOH-Gruppe eine weitere COOH-Gruppe u. in o-Stellung zu dieser eine OH-Gruppe enthält, wie z. B.:



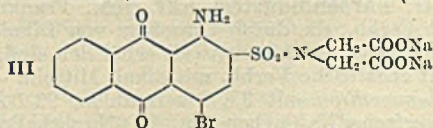
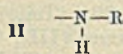
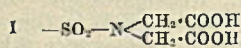
oder deren Derivv. oder Isomerenmische mit 1 Mol. einer OH-Verb., die ein reaktionsfähiges Kernwasserstoffatom u. in m-Stellung zur OH-Gruppe eine substituierte NH<sub>2</sub>-



Gruppe besitzt u. halogeniert gegebenenfalls die erhaltenen Farbstoffe. — Die Herst. von Farbstoffen ist beschrieben aus: *1-Oxy-3- oder -4-(2',4'-dioxymethyl)-benzol-4,6- oder -2,5-dicarbonsäure* (I) (erhältlich durch Kondensation von *1-Oxybenzol-3,4,6-tricarbonsäure* mit *1,3-Dioxybenzol*) + *1-Diäthylamino-3-oxybenzol* (II), auch Br-Verb.; I + *1-Methyl-2-äthylamino-4-oxybenzol*; I + *N-3'-Oxyphenylpiperidin*; *1-Oxy-3- oder -4-(2',4'-dioxymethyl)-benzol-4,6- oder -2,5-dicarbonsäure* (erhältlich durch Bromieren von I) + II. — Die Farbstoffe färben die *tier. Faser* in gelben u. roten Tönen von guten Echtheitseigg., die durch Nachchromieren erhöht werden; sie sind auch für den *Chromdruck* auf *Baumwolle* u. *Acetat Kunstseide* geeignet. (E. P. 495 260 vom 7/5. 1937, ausg. 8/12. 1938. Zus. zu E. P. 472 757; C. 1938. I. 1462.) ROICK.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Anthrachinonfarbstoffe*. Man führt die Anthrachinonverb., die durch Erhitzen von 2-Cyananthrachinon-3-carbonsäuren, deren Ester oder Amide mit Benzyleyaniden (I) oder aus 2-Halogenanthrachinon-3-carbonsäuren, deren Ester oder Amide u. I in Ggw. von Cu-Cyanür (II) erhältlich sind (vgl. E. P. 487 877; C. 1938. II. 4314), in ihre Chloride über u. setzt dann mit Aminen um, welche noch ein umsetzungsfähiges H-Atom am Stickstoff enthalten. — Die erhaltenen Verb. sind wertvolle Farbstoffe u. können auch als Zwischenprodd. für Farbstoffe dienen. — Man trägt 40 (Teile) der nach Beispiel 1 von E. P. 487 877 aus *2-Chloranthrachinon-3-carbonsäuremethylester* u. *Benzylecyanid* in Ggw. von II erhältlichen Verb. in 600 Trichlorbenzol ein, fügt 60 PCl<sub>5</sub> hinzu, erhitzt langsam auf 210°, bis eine klare Lsg. entstanden ist, läßt erkalten u. saugt das entstandene Chlorid (III), citronengelbe Prismen, ab. 18 III werden bei 150° in 400 Nitrobenzol (IV) mit 15 *1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon* umgesetzt. Der entstandene Farbstoff, braunrote Nadeln, mit IV u. A. gewaschen, färbt Baumwolle (A) aus grasgrüner Küpe klar orangerot. — In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe aus: III u. *5-Amino-1,8-anthrapyrimidin*, braune Nadeln, färbt A aus grüner Küpe braunstichig rot; III u. *4-Aminoanthrachinon-2,1(N)-1',2'(N)-5'-chlorbenzocridon*, schwarzbraunes Krystallpulver, färbt die pflanzliche Faser aus grasgrüner Küpe echt oliv; III u. *5-Amino-4'-benzoylamino-1,1'-anthrimidcarbazol* (V), schwarzbraunes Pulver, färbt A rotbraun; III u. *4-Amino-4'-benzoylamino-1,1'-anthrimidcarbazol* (VI), färbt A schwarzbraun. Die Farbstoffe aus III u. V oder VI kann man auch erhalten durch Umsetzen von III mit *1-Amino-4- oder -5-chloranthrachinon*, Austausch des Cl-Atoms in einer Anthrimidschmelze gegen den Rest eines Aminobenzoylaminoanthrachinons u. anschließende Carbazolierung. — Weiter werden Farbstoffe erhalten aus: III u. *4-Amino-1,2-anthrachinon-o-chlorphenylimidazol*, braunrote Nadeln, färbt die pflanzliche Faser aus olivgrüner Küpe braunrot; III u. *1,5-Diaminoanthrachinon*, färbt A aus grüner Küpe braunrot. — Durch Erhitzen von III u. *Dimethylamin* in Pyridin unter Druck erhält man rotbraune Nadeln, liefert mit wss. Pyridin u. Alkali eine grüne Küpe. Aus III u. Anilin erhält man rote Nadeln, die sich in wss. alkalihaltigem Pyridin mit grüner Farbe lösen. (F. P. 831 397 vom 28/12. 1937, ausg. 1/9. 1938. D. Prior. 2/1. 1937.) ROICK.

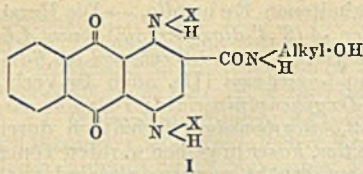
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Anthrachinonfarbstoffe*. Man führt in üblicher Weise in die 1-Stellung des Anthrachinons die NH<sub>2</sub>-Gruppe, in die 2-Stellung die Gruppe I u. in 4-Stellung die Gruppe II, worin R = H, Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, Aryl oder einen heterocycl. Rest bedeutet, ein. — Man erhält saure Wollfarbstoffe von gutem Egalisiervermögen. — Aus *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäurechlorid* u. *iminodiessigsäurem Na* erhält man eine Verb. von der Zus. III (erhältlich



auch aus *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäureamid* u. *Cl·CH<sub>2</sub>·COOH*), die mit *Anilin*, *1-Amino-3- oder -4-acetylaminobenzol* oder *Benzidiamonosulfonsäure* umgesetzt Wollfarbstoffe gibt, die in klaren blauen, grün- oder rotstichig blauen oder grünen Tönen färben. — Aus III u. *Cyclohexylamin*, *n-Propylamin*, *sek. Butylamin* oder *Iso-propylamin* erhält man Farbstoffe, die Wolle in gleichmäßigen rotstichig blauen Tönen färben. (F. P. 834 081 vom 21/2. 1938, ausg. 10/11. 1938. D. Prior. 5/3. 1937. E. P. 496 126 vom 20/5. 1937, ausg. 22/12. 1938.) ROICK.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Anthrachinonfarbstoffe*. Man stellt Farbstoffe von der Zus. I, worin X eine Oxalkylgruppe u. das andere X H, Alkyl





säurechlorid mit 350 Aminoäthanol (II) erhält man 1-Oxäthylaminoanthracinon-2-carbonsäureoxäthylamid (III), F. 218—220°. Durch Bromieren von III erhält man 1-Oxäthylamino-4-bromanthracinon-2-carbonsäureoxäthylamid (IV), roter Nd., F. 227°. Man erhitzt 10 IV  $\frac{3}{4}$  Stdn. mit  $\frac{1}{2}$  Cu-Acetat u. 60 II auf dem sd. W.-Bad. Das erhaltene 1,4-Dioxäthylaminoanthracinon-2-carbonsäureoxäthylamid, kryst. aus Aceton, F. 135°, färbt E rein blau. Denselben Farbstoff erhält man aus 1,4-Dichloranthracinon-2-carbonsäurechlorid. — Man bromiert 1-Aminoanthracinon-2-carbonsäure, setzt die erhaltene 1-Amino-4-bromanthracinon-2-carbonsäure (V) mit Thionylchlorid zum 1-Amino-4-bromanthracinon-2-carbonsäurechlorid (VI) um u. erhält durch Umsetzen von 10 VI mit 100 II einen Farbstoff vom F. 172°, der E kräftig klar blau färbt. Denselben Farbstoff erhält man aus 1-Aminoanthracinon-2-carbonsäurechlorid über das 1-Aminoanthracinon-2-carbonsäureoxäthylamid durch Bromieren u. Austausch des Br-Atoms. — An Stelle von II kann 3-Aminopropanol-1 oder 3-Aminopropandiol-1,2 verwendet werden. — Verseift man die durch Umsetzen von IV mit 4-Methylbenzol-1-sulfonsäureamid erhaltliche Verb. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so erhält man das E violett färbende 1-Oxäthylamino-4-aminoanthracinon-2-carbonsäureoxäthylamid. — Arbeitet man 1-Methylamino-4-bromanthracinon-2-carbonsäure in ähnlicher Weise auf wie V, so erhält man einen Farbstoff, blaue Krystalle aus n-Butanol, F. 207—208°, der E grünstichig blau färbt. — In ähnlicher Weise erhält man aus 1-Chloranthracinon-2-carbonsäurechlorid mit II 1-Chloranthracinon-2-carbonsäureoxäthylamid, daraus durch Behandeln mit wss. NH<sub>4</sub>OH 1-Aminoanthracinon-2-carbonsäureoxäthylamid (VII). Führt man in VII in 4-Stellung des Anthracinonkerns ein Br-Atom ein u. behandelt die erhaltene Verb. mit II, so erhält man denselben Farbstoff wie aus VI u. II. (F. P. 834 876 vom 7/3. 1938, ausg. 5/12. 1938. D. Prior. 6/3. 1937. E. P. 492 291 vom 17/3. 1937, ausg. 13/10. 1938.)

ROICK.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Edward T. Howell, Milwaukee, Wis., V. St. A., Farbstoffe der Dibenzanthronreihe. Man alkyltiert Dioxydibenzanthrone in Lösungsmitteln wie Nitrobenzol oder Nitrotoluol in Ggw. von K-Carbonaten mit Alkylsulfaten bei Temp. von 60—160° u. darüber. — Man erhält Farbstoffe, die Baumwolle (A) gelbstichiger färben wie gleiche Farbstoffe, die in Ggw. von Na-Carbonaten hergestellt werden. — Die Herst. von Farbstoffen ist beschrieben aus: Dioxydibenzanthron (I) u. Dimethylsulfat (II); I u. Diäthylsulfat (III), färbt A in blaugrünen Tönen, die etwas blautichiger sind als die mit Dimethoxydibenzanthron erhaltenen; Dichlordioxydibenzanthron u. II, färbt A blau; dem red. Oxydationsprod. der Verb. aus Dibenzanthron u. 1-Chloranthracinon-2-carbonsäurechlorid (E. P. 401 645; C. 1934. I. 2662) u. II, färbt A grün; I u.  $\beta,\beta'$ -Dichlordiäthylsulfat, färbt A marineblau; Oxymethoxydibenzanthron u. III, färbt A blautichig grün. (A. P. 2 140 455 vom 24/7. 1937, ausg. 13/12. 1938.)

ROICK.

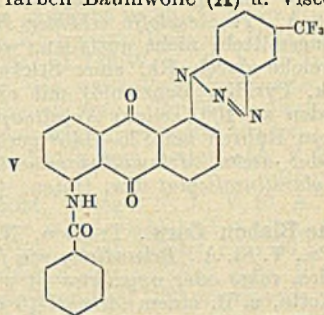
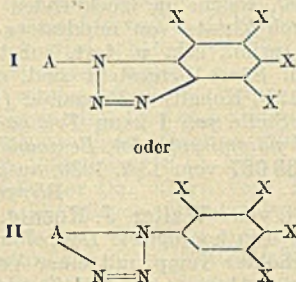
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Küpenfarbstoffe. Man behandelt Verbb., die durch Umsetzen von Dihalogenbenzanthronen (I) in Ggw. von S mit 1-Aminoanthracinonen (II) erhältlich sind, oder durch Umsetzen von S-haltigen I mit II erhaltliche Verbb. mit alkal. Mitteln. — Man erhitzt 96,4 (Teile) Bz-1-Brom-6-brombenzanthron mit 3,6 S vermahlen, 92 1-Aminoanthracinon (III), 16 Cu-Oxyd, 40 wasserfreies Na-Carbonat u. 600 Naphthalin mehrere Stdn. zum Sieden, läßt abkühlen, gibt Xylol (a) hinzu, saugt ab, wäscht mit a. A. u. W. u. trocknet. 10 des erhaltenen Pulvers, F. 380—400°, erhitzt man in einer Schmelze aus 40 KOH u. 20 bis 25 CH<sub>3</sub>OH so lange auf 160°, bis kein Ausgangsstoff mehr vorhanden ist, läßt erkalten, kocht die Schmelze mit W. auf u. filtriert. Der Farbstoff (IV), dunkles Pulver, färbt die pflanzliche Faser aus graublauer Küpe in dunkelblauen Tönen, die nach dem Waschen u. Verhängen in hellen Tönen in ein sehr echtes Blaugrau, in dunklen Tönen in ein blautichiges Schwarz übergehen. — Benzanthron bromiert man in Cl·SO<sub>3</sub>H in Ggw. von S. Das erhaltene gelbe Pulver, F. 225—235°, setzt man mit III um. Das entstandene violettbraune Pulver, F. 370—380°, verschmilzt man mit methylalkoh. Kali. Der er-

oder Oxalkyl bedeuten, nach allg. üblichen Arbeitsweisen her. — Die Farbstoffe zeichnen sich durch eine verhältnismäßig große Löslichkeit in W. aus u. sind bes. zum gleichmäßigen Durchfärben dicht geschlagener Acetatkunstseide (E), z. B. Bodenkrepp, geeignet. — Durch Erhitzen von 40 (Gewichtsteilen) 1-Chlor- oder 1-Nitroanthracinon-2-carbon-



haltene Farbstoff, ein dunkles Pulver, hat ähnliche Eigg. wie IV. Je nach der Menge des verwendeten S erhält man mit höherem S-Geh. blaustichiger, mit niedrigerem S-Geh. gelbstichiger färbende Farbstoffe. (E. P. 495 661 vom 13/7. 1937, ausg. 15/12. 1938.) ROICK.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen*. Man führt Verbb. der Zus. I oder II, worin A den Rest einer Anthrachinonverb., mindestens ein X einen Trifluormethylrest, die übrigen X Wasserstoff oder beliebige Substituenten bedeuten, von denen zwei benachbarte auch Glieder eines weiteren Ringsyst. sein können, oder ähnliche Anthrachinonverb., die den Azimidrest zweimal enthalten, nach bekannten Verff. in die Carbazole über u. stellt gegebenenfalls aus den entstandenen Carbazolen in üblicher Weise die Leukoschwefelsäureester dar. — Die neuen Küpenfarbstoffe färben Baumwolle (A) u. Viscosekunst-



seide (D) in schöneren Farbtönen als entsprechende Farbstoffe ohne Trifluormethylgruppen. Die Leukoschwefelsäureester der neuen Farbstoffe ziehen in sehr klaren Tönen auf die Faser auf. — Die Herst. von Küpenfarbstoffen ist beschrieben aus: *1-Chloranthrachinon* u. *1-Trifluormethyl-3,4-aziminobenzol* (III) (erhältlich durch Diazotieren von *1-Trifluormethyl-3,4-diaminobenzol*), gelbe Blättchen aus Trichlorbenzol, F. 330—332°, färbt A aus roter, klarer Küpe gut wasch-, chlor-, soda-, koch- u. lichtecht grünstichig gelb; *1-Amino-4-methoxyanthrachinon* u. *1-Trifluormethyl-3-nitro-4-chlorbenzol* (IV) (Umsetzen, Red., Diazotieren), orange Nadeln, F. 262°, färbt A aus gelbroter Küpe rotorange; *1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon* u. IV, rote Nadelchen. F. 284°, färbt A aus roter Küpe gut lichtecht rot; *1,5-Dichloranthrachinon* u. *5-Trifluormethylbenzotriazol* (doppelter Carbazolringschluß), F. 395—397°, färbt A aus roter Küpe orange; *1,4-Dichloranthrachinon* u. III (doppelter Carbazolringschluß), F. 360—365°, färbt A oder D aus dunkelroter Küpe kräftig rotviolett; *1-Chlor-5-benzoylaminoanthrachinon* u. *4-Amino-3-nitro-1-trifluormethylbenzol* (über die Zwischenverb. von der Zus. V), orange Nadeln, färbt A aus brauner Küpe klar goldgelb; *1-Chlor-5-benzoylaminoanthrachinon* u. III, orangefarbene Nadeln, färbt aus brauner Küpe goldgelb. — Weiter ist die Herst. eines Leukoschwefelsäureesters aus *1,2-Phthaloyl-6-trifluormethylcarbazol*, gelbe, in W. leicht lösl. Blättchen, beschrieben. (E. P. 493 211 vom 21/4. 1937 u. 28/2. 1938, ausg. 3/11. 1938.) ROICK.

## XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

**Vlastimil H. Matula**, *Über die Leuchtfarben*. Kurzer Überblick über die Geschichte, Herst. u. Anwendung von Leuchtfarben. (Časopis českoslov. Lékárnictva 18. 142 bis 145. 1938.) ERICH HOFFMANN.

**George N. Bick**, *Die Verwendung von Kautschukgrundanstrichen*. Die Notwendigkeit eines Anstrichmaterials für Beton zu Schutz- u. Verschönerungszwecken führte zur Entw. einer speziellen Chlorkautschukfarbe, die in der Praxis sehr zufriedenstellende Resultate ergab. (Rubber Age [New York] 44. 25—26. Okt. 1938.) RIEBL.

**C. W. A. Mundy**, *Monoglyceride trocknender Öle*. Dargestellt wurden die Monoglyceride der Fettsäuren von Lein-, Perilla-, Sojabohnenöl, Leinöl-Holzöl (3:1), gewöhnlichem u. dehydratisiertem Ricinusöl, u. Holzöl u. deren Umsetzungen mit Schellack, Kaurikopal, Kongokopal u. Kolophonium studiert. Beim Erhitzen von 3 Mol Monoglycerid mit 1 Mol Schellack auf ca. 204° ergeben sich Prodd., die sich mit Leinöl, Perillaöl oder Holzöl auf jeden beliebigen Ölgeh. einstellen lassen. Die Schellack-Öl-Komplexverb. zeichnen sich durch hohe Haftfestigkeit auf Leichtmetall aus u.



ergeben beim Einbrennen elast. u. wasserfeste Filme. Veresterung von Kolophonium mit Monoglyceriden führt zu alkohollösl. Produkten. (Oil Colour Trades J. 94. 1801—03. 23/12. 1938.) SCHEIFELE.

**E. Badum**, Über die Wasserdurchlässigkeit organischer Werkstoffe. Beschreibung eines Meßverf. nebst App. zur Unters. der W.-Durchlässigkeit organ. Werkstoffe u. Besprechung der damit erzielten Ergebnisse. Es wurde festgestellt, daß keiner der zahlreichen untersuchten Stoffe (künstliche Harze, Kautschuksorten usw.) die W.-Durchlässigkeit Null besitzt, vermutlich wegen ihres Aufbaus aus großen Moll. im Gegensatz zum absol. undurchlässigen Blei u. anderen Metallen, die durch ihre ganze M. hindurch ein Atomgitter besitzen. (Kautschuk 14. 231—32. Dez. 1938.) RIEBL.

**Harshaw Chemical Co.**, Elyria, O., übert. von: **Paul E. Burchfield**, Yeadon, Pa., V. St. A., *Trockenstoffe erhöhter Beständigkeit*, welche in trocknenden Ölen u. Verdünnungsmitteln nicht ausfallen, werden durch Zusatz von mindestens 1% an Salzen, welche durch Rk. einer Stickstoffverb. (prim., sek. u. tert. substituiertes Ammoniak, Pyridin, Benzamid) mit einer organ. Säure hergestellt sind, erhalten. Z. B. werden zu 100 (Teilen) *Kobaltnaphthenat* (12% Kobalt) 3 Benzamid (I) unter gründlichem Rühren bei 135—145° gerührt. An Stelle von I kann *Triäthanolaminsalicylat* oder *-acetat*, *Methyläthylaminsalicylat*, *Äthylaminsalicylat*, *Benzamidsalicylat*, *Methyläthylaminsalicylat* usw. treten. (A. P. 2 138 087 vom 13/7. 1936, ausg. 29/11. 1938.) BÖTTCHER.

**Sloane-Blabon Corp.**, Treaton, N. J., übert. von: **Walter J. Koenig**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Behandlung von fetten Ölen*. Ein konjugierte Doppelbindungen enthaltendes, rohes oder oxydiertes Öl wird bei erhöhter Temp. mit einer Verb. von gerader Kette, z. B. einem Alkohol (6 oder mehr C-Atome), Aldehyd (3 oder mehr C-Atome), Keton (5 oder mehr C-Atome) oder einem ungesätt. KW-stoff (6 oder mehr C-Atome) kondensiert. Z. B. werden 50 (Teile) geblasenes Holzöl (7" Gardener-Holdt) u. 50 Geraniol (I) 5 Stdn. bei 232° erhitzt. Das Kondensationsprod. (II) trocknet bei 105° zu einem harten u. glatten Film. An die Stelle von I kann z. B. Amylalkohol, Butyraldehyd (III), Mesityloxyd, Diisobutylen treten. — 25 Octylen u. 50 Holzöl, roh oder geblasen, werden erhitzt, bis Kondensation eingetreten ist. Das II wird abgekühlt, 25 III werden zugefügt u. 5 Stdn. weitererhitzt, bis ein II von komplexer Struktur erhalten ist. Das II trocknet sehr schnell durch Härtung bei 105°. Die II dienen als Grundlage für Lacke, Farben, plast. Massen, Imprägnier-, Isolier- u. Fußbodenlacke sowie Linoleumprodukte. — Die II können auch mit Öiticicaöl, geblasenem oder geeignet oxydiertem Lein-, Perilla-, Sojabohnen-, Mohn-, Ricinus-, Fischöl bzw. deren Fettsäuren hergestellt werden. (A. P. 2 135 976 vom 11/7. 1936, ausg. 8/11. 1938.) BÖTTCHER.

**Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Quebec, Can., übert. von: **Eric William Fawcett**, Northwich, Cheshire, und **Eric Everard Walker**, Manchester, England, *Herstellung trocknender Öle aus Fischölen*, wie Menhaden-, Sardinen-, Herings-, Pilchardöl, dad. gek., daß man Polymerisate dieser Öle mit einer JZ. von unter 120 im Hochvakuum einer verdampfenden Dest. unterwirft, wobei nichtpolymerisierte u. nicht polymerisierbare Anteile (Stearin) entfernt werden. Z. B. erhitzt man japan. Sardinenöl (JZ. 173) bei 290—300° im Vakuum von 2—5 mm, bis die Viscosität 75—80 Poisen bei 20° u. die JZ. 103 ist; anschließend unterwirft man das polymerisierte Öl bei 240° einer Kurzweghochvakuumdestillation. (Can. P. 378 403 vom 31/1. 1936, ausg. 20/12. 1938.) BÖTTCHER.

**Hercules Powder Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: **Paul Schnorf**, Wiesli, Schweiz, *Anstrichstoffe*, bestehend aus Nitrocellulose (I), Weichmachungs- u. Lösungsmitteln, einem polymerisierten Harzester (II) u. gegebenenfalls Pigmenten. An die Stelle von I kann Acetyl-, Äthylcellulose, Celluloseacetobutyrat, Chlorkautschuk treten. Die II können weiter mit fetten Ölen, wie Lein-, Holz-, Perilla-, Öiticicaöl zu Öllacken verkocht werden. — Die II werden durch Polymerisation von z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Amyl-, Cetyl-, Lauryl-, Stearyl-, Phenyl-, Benzyl-, Furfuryl-, Glykol-, Diglykol-, Glycerin-, Sorbit-, Mannit-, Pentaerythritester der Abietinsäure oder des Kolophonium mittels SnCl<sub>4</sub> (III), AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder ultraviolettem Licht gewonnen u. zeigen erhöhte Viscosität (von 5 bis zu 5000%) u. erhöhten Schmelzpunkt. Z. B. 100 (g) Esterharz (F. 84°) werden in 400 cem Toluol (IV) gelöst u. 5 cem III unter Rühren zugefügt; 3 Stdn. wird bei 75° gerührt. Nach dem Waschen mit W. u. Sodalsg. (5%/ig) u. Verdampfen des IV wird ein II mit F. 134° erhalten. — Wird in ähnlicher Weise Methylabietat mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, so wird neben einem hellen II noch ein dunkler



höherpolymerisierter erhalten. — Beispiele für Lacke: 1. 10 I, 10 II, 4 Dibutylphthalat, 5 A., 5 Butylalkohol, 5 Äthylacetat, 44 IV, 21 Butylacetat. — 2. 50 II u. 85,8 Holzöl werden auf 295° erhitzt, dann 12 Leinölstandöl zugefügt u. bei 260° weiter auf die gewünschte Konsistenz gekocht, nach Zusatz von 0,8 Bleiacetat u. 0,07 Kobaltacetat mit 147,8 Terpentinersatz verdünnt. (A. P. 2 138 211 vom 9/5. 1936, ausg. 29/11. 1938.)

BÖTTCHER.

**Pyroxylon Products Inc.**, übert. von: **William Courtney Wilson** und **Charles Elliott Fawkes**, Chicago, Ill., V. St. A., *Anstrich- und Klebstoffe. Harnstoff (I) u. Formaldehyd (II)* werden in wss., alkal. Lsg. zu einem in W. lösl. Rk.-Prod. vereinigt; in der Lsg. wird ein *Protein*, z. B. *Casein (III)* aufgelöst. — Z. B. 275 (Teile) II (40%ig) werden mit 100 *Thioharnstoff* u. 40 I in Ggw. von 1 Bariumhydroxyd zur Rk. gebracht; 3 Ammoniak (IV) (23%ig) werden zugefügt u. CO<sub>2</sub> eingeleitet, bis eine neutrale Lsg. (V) erhalten ist. 5,5 IV, 85 W., 65 I, 60 V werden gemischt u. 85 III unter Rühren eingebracht. Eine *Klebstofflsg.* (VI), die z. B. zum Kleben von Holz mit Holz oder Metall geeignet ist, wird erhalten. — Fügt man zu 300 VI 130 W. u. 40 A., so erhält man eine *Anstrichmasse*, welcher noch *Weichmacher* wie wasserlösl. *Glycerinester*, *Diacetin* zugesetzt werden können u. welche beim Lackieren von z. B. *Papier* elast., wasser-, öl- u. fettbeständige Überzüge gibt; auch *Pigmente* können zugesetzt werden. An Stelle von III können *Leim*, *Gelatine*, *Blut-* oder *Eialbumin* usw. treten. (A. P. 2 133 335 vom 5/12. 1934, ausg. 18/10. 1938.)

BÖTTCHER.

**Ellis-Foster Co.**, übert. von: **John B. Rust**, Orange, N. J., V. St. A., *Öhaltige Phenolacetaldehydharze*. Man kondensiert Phenole mit Acetaldehyd in Ggw. von Oxalsäure u. verschm. das Harz mit trocknenden Ölen. Z. B. erhitzt man 60 g *Kresol* u. 6 g Oxalsäure auf 90° u. leitet 4½ Stdn. *Acetaldehyd* ein, so daß je Stde. 10 g zur Anwendung gelangen. Das *Harz* wird mit W. gewaschen u. bei 200° entwässert. Als Komponenten können auch *Xylenol* bzw. *Paraldehyd* verwendet werden. — Man erhitzt 10 g des Harzes mit 17 g *Holzöl* u. 3 g *Leinöl* 8 Min. auf 270° u. 15 Min. auf 250° u. löst das erhaltene Prod. zu einem *Lack*. Die Vereinigung mit dem Öl kann in Ggw. von Oxalsäure vorgenommen werden. Hierzu vgl. A. P. 2096764; C. 1938. I. 2069. (A. PP. 2 141 197 vom 27/11. 1935, 2 141 198 vom 5/3. 1936, 2 142 076 vom 7/9. 1935, 2 142 077 vom 23/12. 1935 u. 2 142 078 vom 31/8. 1936, sämtlich ausg. 27/12. 1938.)

NOUVEL.

**Hercules Powder Co.**, übert. von: **Irwin C. Clare**, Wilmington, Del., V. St. A., *Lacke erhöhter Lichtbeständigkeit*. Man erhitzt 25 (g) *ölrakt. Phenolformaldehydharz* (z. B. Superbackacite 1001 oder Bakelite 3360), 75 *dest. hydrierten Kolophoniumglycerinester* (60% gesätt.) u. 39 *Holzöl (I)* auf 232°, fügt weitere 117 I zu u. erhöht die Temp. auf 282°; dann setzt man 19,5 *Leinölstandöl* zu u. kocht bei 264° auf Konsistenz. Nach Abkühlung verd. man mit 279,5 Terpentinersatz. Dieser Lack ergibt, auf einer Kugelmühle mit *Titanioxyd* u. *Titan-Lithopone* vermahlen, eine glatte, weiße *Emaille*, die zu einem glänzenden, lichtbeständigen Film trocknet. (A. P. 2 138 140 vom 8/2. 1936, ausg. 29/11. 1938.)

BÖTTCHER.

**J. R. Geigy A. G.**, Basel, Schweiz, *Transparente, gefärbte Lacke*. 1. 1 (Teil) freie Farbsäure des *Naphthochromgrüns G* (SCHULTZ, Farbstofftabellen 1931, Nr. 851) wird in 40 Schellackalkohollsg. (1: 1) bei 60—80° gelöst. Innerhalb 15 Min. werden unter Rühren 0,5 *Natriumbichromat* als konz. wss. Lsg. zugetropft u. noch 10 Min. weiter gerührt. Es entsteht eine klare, *grüne* Lsg. (Bildg. des *Chromkomplexsalzes des Farbstoffes*). Versetzt man die obige Lsg. mit 2 konz. Ammoniak u. hierauf tropfenweise mit W. von 50—60°, so entsteht eine klare *grüne* Lsg., die als *W.-Druckfarbe* auf *Papier* lichtechte Drucke gibt. — 2. Analog wird behandelt: 1 des *Monoazofarbstoffes* aus *diazotiertem m-Chloranilin*, gekuppelt mit *Salicylsäure*; eine klare *gelbe* Lsg. wird erhalten. — 3. 1 freie *Farbsäure* des *beizenfärbenden Phthaleinfarbstoffes* aus *Dimethylaminooxybenzoylbenzoesäure* u.  $\beta$ -*Resorcylsäure*, analog behandelt, ergibt eine klare *rote* Lösung. (Schwz. PP. 198 348, 198 349 u. 198 350 vom 3/3. 1937, ausg. 16/9. 1938. Zus. zu Schw. P. 173751; C. 1935. I. 2266.)

BÖTTCHER.

**Hercules Powder Co.**, übert. von: **Alfred L. Rummelsburg**, Wilmington, Del., V. St. A., *Polymerisation von Kolophonium*. 70 (g) *Schwefelsäure* (95%ig) werden zu einer Lsg. von 275 *Kolophonium (I)* (SZ. 163, F. 80°) in 555 *Dichloräthylen (II)* bei 12—15° innerhalb einer ¼ Stde. zugesetzt. Die Mischung wird 1 Stde. bei 25—29° gerührt, dann werden 500 cem W. zugesetzt u. ½ Stde. weitergerührt. Die Lsg. des I in II wird von der wss. Lsg. getrennt, mehrmals mit W. gewaschen u. das II abgedampft. Das polymerisierte I hat einen erhöhten F. von 130° u. eine SZ. von 103. —



An die Stelle von II können *Monochlorbenzol*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Dichlorbutan*, *Dichloräthylen*, *Dichloräthyläther*, *Tetrachloräthan* treten. Eine Tabelle zeigt, daß gegebenenfalls wenige % an *dunklem, niedergeschlagenem, polymerisiertem I* mit gewonnen werden. (A. P. 2 136 525 vom 24/7. 1936, ausg. 15/11. 1938.) BÖTTCHER.

**J. B. L. Monier**, New Haw, Surrey, England, *Synthetische Harze*. *Phenolaldehydharzen* wird während ihrer Herst. *Gelatine* in Form ihres Acetats einverleibt. (Belg. P. 425 086 vom 8/12. 1937, Auszug veröff. 9/6. 1938.) NOUVEL.

**Aug. Nowack Akt.-Ges.** und **Richard Hessen**, Bautzen, *Resole*. Feste lösl. u. schmelzbare *Resole*, die durch Entwässern der Anfangskondensationsprodd. aus *Phenolen* u. *CH<sub>2</sub>O* in üblicher Weise hergestellt sind, werden in dünner Schicht (1 bis 2 mm), z. B. auf einer Platte, kurze Zeit ( $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Min.) auf höhere Temp. (200°) erhitzt, bis die noch flüchtigen Bestandteile entwichen sind, eine wesentliche *Resitol-* oder *Resitbildg.* jedoch nicht eingetreten ist. Man erkennt diesen Zeitpunkt an dem Nachlassen der Dampfentwicklung. Das *Harz* muß dann sofort von der heißen Platte entfernt werden. Es ist in A. klar lösl., gut pulverisierbar, nicht klebrig u. backt auch bei längerem Lagern u. bei höheren Lufttemp. nicht zusammen. Statt des *Resols* kann ein *Novolak* mit einem *Härtungsmittel* verwendet werden. Auch können *Füllstoffe* usw. zugegen sein. (D. R. P. 669 902 Kl. 12q vom 28/3. 1930, ausg. 7/1. 1939.) NOUVEL.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **Rowland Hill**, Manchester, England, *Herstellung und Polymerisation von n-Propylmethacrylat* (I). Man läßt *n-Propylalkohol* (II) mit einem niederen Ester der *Methacrylsäure* oder mit *Methacrylylhalogenid* reagieren. — Man erhitzt 480 (Teile) II, 3200 *Methylmethacrylat*, 18,4 konz. *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* u. 192 *Hydrochinon* auf dem W.-Bad bis zur Lsg. u. danach  $10\frac{1}{2}$  Stdn. im Ölbad auf 150° an der *Fraktionierkolonne*, so daß bei 64° *Methanol-Methylmethacrylat* übergeht. Das *Rk.-Gemisch* wird *neutralisiert* u. *getrocknet*. *Kp.<sub>88</sub>* des I 71—75°; kann durch *Hitze*, *Licht* u. *Katalysatoren* wie *O<sub>2</sub>*, *O<sub>3</sub>*, *Peroxide*, *Ozonide*, *Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>*, *BF<sub>3</sub>*, *HCl*, *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Essig-*, *Methacrylsäure*, deren *Anhydride* oder *Halogenide*, *Co-Linoleat*, *-Resinat* u. a. *polymerisiert* werden. Die *Polymerisate* oder *Mischpolymerisate* mit anderen ungesätt. *Verbb.* können nach dem *Preßverf.* *verarbeitet* werden oder als *Lsgg.* auch zusammen mit anderen *Kunstharzen*, *Ölen*, *Wachs*, *Cellulosederiv.* *verformt* werden. Die *sirupartigen Teilpolymerisate* können zum *Streichen*, *Überziehen* oder *Imprägnieren* dienen, wobei sie mit *Kork-* oder *Holzmehl*, *Fasern* u. *Weichmachern* gemischt werden können. Die *Polymerisate* eignen sich vor allem als *Zwischenschichten* bei *Sicherheitsglas*. (E. P. 490 007 vom 3/2. 1937, ausg. 1/9. 1938.) PANKOW.

**Röhm & Haas Akt.-Ges.** (Erfinder: **Walter Bauer**), Darmstadt, *Verwendung von Polymerisationsprodukten von Homologen der Acrylsäure oder von funktionellen Derivaten dieser Homologen* oder *Mischungen dieser Polymeren* zusammen mit anorgan. *Zusatzstoffen* u. mit oder ohne organ. *Zusatzstoffe* für die *Herst.* von *Kunststoffen*, wie *Filme*, *Knöpfe*, *Schalen*, *Lacke*, *hochohmige Widerstände*. Als anorgan. *Zusatzstoffe* sind genannt: *Kaolin*, *Eisen-*, *Zinkoxyd*, *S*, *Ruß*, *Talkum*, *Kieselgur*, *Alkalirhodanid*, *ZnCl<sub>2</sub>*, *HgCl<sub>2</sub>*, *Hg(CN)<sub>2</sub>*. (D. R. P. 664 568 Kl. 39b vom 27/11. 1928, ausg. 31/8. 1938. Zus. zu D. R. P. 656 642; C. 1938. II. 1139.) PANKOW.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., *übert.* von: **Barnard M. Marks**, Arlington, N. J., V. St. A., *Pigmentierte plastische Massen*. In monomeren *Methylmethacrylat* werden bis zu 2% *Paraffinwachs* u. ein üblicher *Katalysator* (z. B. *Benzoylperoxyd*) gelöst u. das Ganze (gegebenenfalls nach *Emulgieren* in W.) bei *höherer Temp.* *polymerisiert*. Da das *Paraffinwachs* in dem *Polymeren* unlösl. ist, erhält man so *pigmentierte Massen*, die je nach *Polymerisationstemp.* u. *Art* u. *Menge* des *Paraffins* *verschied.* *Aussehen* haben. Erhitzen über den *F.* des *Paraffins* bedingt *Abscheidung* mkr. *kleiner Teilchen*, so daß *opake Prodd.* erzeugt werden. Die *Weißkraft* der *Suspension* ist um so größer, je höher der *F.* des *Paraffins* ist. (A. P. 2 136 450 vom 2/4. 1936, ausg. 15/11. 1938.) W. HEROLD.

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Herstellen von in der Hitze härtbaren Kunstharzfildern*. Auf ein *umlaufendes endloses Metallband* mit einem *dünnen Quecksilberbelag* wird fl. *Kunstharz*, bes. *Alkydharz* aufgespritzt, das nach einer oder mehrmaliger *Wärmebehandlung* als *teilweise* oder *ganz gehärteter Film* von der *Unterlage* *abgestreift* wird. (D. R. P. 667 416 Kl. 39a vom 28/8. 1936, ausg. 11/11. 1938. A. Prior. 31/8. 1935.) SCHLITT.



**Celluloid Corp.**, Newark, N. J., V. St. A., *Herstellung gestreifter oder marmorierter Kunstharzmassen*. Man verformt zwei oder mehr chem. verschied. u. bei verschied. Temp. thermoplast. Massen, die verschied. gefärbt sind, unter Hitze u. Druck. Solche thermoplast. Massen sind *Cellulosederivv.*, *Vinyharze*, *Phenol.*, *Harnstoff.*, *Alkyd.*, *Cumaronharze*. Man mischt z. B. Späne aus einer ungefärbten Mischung von 100 (Gewichtsteilen) *Polyvinylacetatacetaldehydacetat* u. 3 Di-( $\beta$ -methoxyäthyl)-phthalat (I) mit einer braun gefärbten Mischung aus 100 Celluloseacetat u. 35 I u. verpreßt heiß. Man färbt z. B. durch Eintauchen in Lsgg. des Farbstoffes in einem Nichtlöser für das Harz, der etwas Lösungsm. für das Harz enthält. (E. P. 489 467 vom 13/10. 1937, ausg. 25/8. 1938. A. Prior 13/10. 1936.) PANKOW.

**Plaskon Co., Inc.**, V. St. A., *Überzugsmasse*. Man tränkt faserhaltige Substanzen, z. B. Papier oder Sägemehl, mit einem hitzhärtbaren Kunstharz, z. B. mit einer wss. sirupösen Lsg. eines in üblicher Weise hergestellten Harnstoff-CH<sub>2</sub>O-Kondensationsprod., trocknet die Substanzen bei Temp. bis zu 100°, mahlt sie zu Pulver, suspendiert das Pulver in W. oder einem anderen Nichtlöser, z. B. im Verhältnis 1:3, bringt die Suspension in dünner Schicht auf Unterlagen aller Art, läßt sie trocknen u. preßt die Schicht heiß zu einem dichten, glatten Überzug. Bei der Herst. von Hartpapier kann man die oberste u. unterste Papierlage außen auch mit einem solchen Überzug versehen. (F. P. 833 811 vom 16/2. 1938, ausg. 2/11. 1938. A. Prior. 17/2. 1937.) SARRE.

**Annie Christina Gordon**, Morach, Schottland, *Holzartige Kunstmasse* mit eingelagerter, im wesentlichen fortlaufender, biegsamer Verstärkung, z. B. Fäden oder Bändern, dad. gek., daß die M. aus einem Gemisch von zerkleinertem Holz u. pulverisiertem natürlichem oder künstlichem Schellack, z. B. Phenol-Aldehydharz im Verhältnis 3:1 besteht u. mittels eines organ. Lösungsm. aufgeweicht werden kann, um einzelne Lagen der M. bei der Herst. von Schichtkörpern aneinander zu befestigen. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 155 189 Kl. 38 d vom 23/9. 1936, ausg. 10/12. 1938. E. Prior. 10/10. 1935.) SARRE.

**Henry A. Wallace**, Landwirtschaftssekretär der V. St. A., übert. von: **Earl C. Sherrard**, **Edward Beglinger**, **John P. Höhf**, **Ernest Bateman** und **William T. Bateman**, Madison, Wis., V. St. A., *Heißpreßmasse*. Man behandelt Sägemehl (I) oder andere Holzabfälle, Stroh, Bagasse usw. mit Cl<sub>2</sub>, erhitzt die M., bis eine destruktive Dest. einsetzt, gibt dann ein arom. Amin zu, wäscht reichlich, trocknet die M. u. verpreßt sie heiß. Z. B. erhitzt man 100 (Teile) I mit 3 Cl<sub>2</sub> auf etwa 100°, setzt 10 Anilin zu, läßt die M. erkalten, wäscht sie säurefrei u. verfährt wie oben angegeben. (A. P. 2 137 119 vom 28/1. 1938, ausg. 15/11. 1938.) SARRE.

**Frank W. Corkery**, Crafton, Pa., V. St. A., *Bausteine aus Harzmasse*. Man bläst die bei der Säurereinigung u. anschließender Dest. von Leichtöl aus Koksofengas anfallenden fl. Rückstände im Gemisch mit einem oder mehreren trocknenden Ölen, wie Leinöl oder dgl., unter Erhitzen mit Luft, bis man bei 210° F eine Viscosität der M. von 1500 Saybolt erlangt. Das erhaltene Pech wird mit Harz u. Füllstoffen vermischt u. die M. zu Bausteinen oder dgl. geformt. (A. P. 2 135 428 vom 15/3. 1937, ausg. 1/11. 1938.) SARRE.

**Frank W. Corkery**, Crafton, Pa., V. St. A., *Harzmasse zur Herstellung von Bausteinen oder dergleichen*. Man dest. die bei der Säurereinigung u. anschließenden Dest. von Leichtöl aus Koksofengas anfallenden fl. Rückstände bis auf einen harzartigen Rückstand von F. 125° (nach RING u. BALL) ab. Andererseits befreit man die fl. Rückstände von Sulfonaten, indem man z. B. die Rückstände in leichtsd. KW-stoffen löst, die Lsg. mit W. kräftig rührt, die abgeschiedene wss. Lsg. der Sulfonate entfernt u. die Harzlg. dest., bis man ein Harz etwa vom F. 100° erhält. Das 1. Harz wird mit dem 2., z. B. im Verhältnis von 1—1,5:2, zusammengeschmolzen, worauf das Mischharz nach Zusatz von Plastifizierungsmitteln, z. B. oxydiertem trocknendem Öl, Füllfarbstoffen usw. zur Herst. von Bausteinen oder dgl. verwendet werden kann. (A. P. 2 135 429 vom 18/6. 1937, ausg. 1/11. 1938.) SARRE.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**M. Wittstadt**, *Außerer Einfluß und innerer Zustand beim Kautschuk*. Auf Grund röntgenograph. Unters. der Zustandsformen u. Zustandsveränderungen von Kautschuk wird festgestellt, daß diese Veränderungen von einer Reihe von Faktoren abhängig sind u. zwar neben den mechan. Einww. bes. von der Temp. u. der Zeit. Die



eindeutige Aufklärung des dabei zugrunde liegenden Mechanismus steht noch aus. (Kautschuk 15. 11—14. Jan. 1939.) RIEBL.

**S. D. Gehman und J. E. Field**, *Die kolloidale Struktur von Kautschuk in Lösung. Der Einfluß von Ausfällungsmitteln.* Zum Studium der koll. Struktur von Kautschuklsgg. wurde mittels Messungen der Viscosität sowie der Intensität u. Depolarisation von transversal gestreutem Licht die Veränderung des koll. Charakters von Kautschuklsgg. nach Zufügung von Ausfällungsmitteln wie A. oder Aceton untersucht. Die Messungen der Lichtstreuung zeigten koll. Veränderungen, die durch Viscositätsbestimmungen nicht festgestellt werden können. Dies wird dadurch erklärt, daß die Lichtstreuung mit der geometrischen Anordnung der Struktur zusammenhängt, während die Viscosität von der potentiellen Strukturenergie abhängt. Die Ergebnisse der Unterss. weisen erneut darauf hin, daß die Kautschukmoll. in Lsg. sich in Haufen oder Gruppen befinden, deren Größe, Gestalt u. Verkettung von den Molekularkräften in der Lsg. abhängig sind. (Ind. Engng. Chem. 30. 1031—36. Sept. 1938.) RIEBL.

**W. Harold Smith und Charles Proffer Saylor**, *Veränderungen des Volumens und der optischen Eigenschaften als Begleiterscheinungen beim Gefrieren und Auftauen von Hevea-Kautschuk.* Bei einer Temp. zwischen  $-15$  u.  $-35^{\circ}$  gefriert Kautschuk in kurzer Zeit u. zeigt dabei eine opake Trübung, die durch Krystallisation des Kautschuk-KW-stoffs hervorgerufen wird. Proben von Hevea-Kautschuk bzw. dessen Sol- u. Gelfractionen wurden 2 Wochen bis 3 Monate in gefrorenem Zustand bei  $-25^{\circ}$  gehalten u. davon Mikrotomschnitte im Polarisationsmikroskop bei bestimmten Temp. untersucht. — Kautschuk, der sich in keinem Spannungszustand befand, erschien dabei aus lauter unregelmäßigen, stark doppelbrechenden, krystallinen Teilchen zusammengesetzt, die keinerlei systemat. Orientierung zueinander aufwiesen. Die Kautschukkryställchen schmolzen, wie erwartet, bei einer Temp. von  $5$ — $16^{\circ}$ . Jedoch lag die Schmelztemp. bei Schnitten, die von verschied. Stellen derselben Probe genommen wurden, vielfach ziemlich weit auseinander. In gedehntem, gefrorenem Kautschuk zeigten die Krystallgruppen eine deutliche Neigung zur Orientierung in der Dehnungsrichtung, was mit fortschreitender Orientierung sogar eine Zunahme der ursprünglichen Länge der streifenförmigen Probe um  $4\%$  zur Folge hatte. Die Schmelztemp. dieser Stücke war ungefähr dieselbe wie oben, vielleicht etwas tiefer. — Gepreßter, gefrorener Kautschuk schmolz erst bei  $33^{\circ}$  vollständig. — Vulkanisierter Kautschuk gefriert nicht in dem für unvulkanisiertem Kautschuk geltenden Temp.-Bereich. Wird jedoch leicht vulkanisierter Kautschuk in gedehntem Zustand niedrigen Temp. ausgesetzt, zeigen sich Gefrierungserscheinungen in erheblichem Maße. (J. Res. nat. Bur. Standards 21. 257—68. Sept. 1938.) RIEBL.

**J. H. Ingmanson und A. R. Kemp**, *Der Einfluß der Temperatur auf den Mechanismus der Kautschukoxydation.* Die relative Schnelligkeit der Sauerstoffaufnahme von Kautschuk bei einer Temp. von  $60$  bzw.  $70$  bzw.  $80^{\circ}$  wurde untersucht, wobei die Zerstörung der physikal. Eigg. des Kautschuks mit der aufgenommenen Sauerstoffmenge in Korrelation gesetzt wurde. Es wurde festgestellt, daß die Sauerstoffabsorption eine lineare Funktion der Alterungsdauer bei allen drei Temp. darstellt, während die Abnahme von Bruchfestigkeit u. Bruchdehnung nach einer anfänglichen Induktionsperiode wiederum als lineare Funktion der absorbierten Sauerstoffmenge erscheint. Zufügung eines Antioxydationsmittels verringert die Schnelligkeit der Sauerstoffaufnahme, ohne den linearen Charakter der Funktion zu verändern. Als Temp.-Koeff. der Oxydation bzw. des Zerfalls der physikal. Eigg. wurde im untersuchten Temp.-Bereich der Wert  $2,38/10^{\circ}$  bestimmt, d. h. eine Verdoppelung der Absorptionsgeschwindigkeit für jede  $8^{\circ}$ -Temp.-Erhöhung, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Untersucher. (Ind. Engng. Chem. 30. 1168—73. Okt. 1938.) RIEBL.

**Edgar Rhodes**, *Die Viscosität von konserviertem und konzentriertem Latex.* Teil 1. *Die Beziehung zwischen Trockenkautschukgehalt und Viscosität.* Auf Grund ausgedehnter systemat. Messungen wird versucht, die Beziehung zwischen Viscosität u. Trockenkautschukgeh. von konserviertem Latex u. Latexkonzentraten im Gebiet  $0$ — $68\%$  Trockengeh. in eine mathemat. Form zu bringen. In diesem Bereich ist die Viscosität, wie nachgewiesen wird, proportional zum Verhältnis Kautschuk: Serum. Mittels der entwickelten Formel wurde eine Viscositätstabelle aufgestellt, die eine Ablesung der Viscositätswerte für „durchschnittlichen“ Latex gestattet. (India Rubber J. 97. 21—27. 7/1. 1939.) RIEBL.

**Edgar Rhodes**, *Die Viscosität von konserviertem und konzentriertem Latex.* Teil 2. *Die Beziehung Viscosität/Temperatur von Latex.* (1. vgl. vorst. Ref.) In einigen Proben



von n. konserviertem Latex, zentrifugiertem Latexkonzentrat u. wss. Dispersionen davon wurde die Abhängigkeit der Viscosität von der Temp. untersucht. Die Resultate lassen eine Basis erkennen, die eine Errechnung von angenäherten Vgl.-Werten für die Viscosität von solchem Latex bzw. Latexkonzentrat bei verschied. Temp. ermöglicht. Die dabei erhaltenen Kurven zeigen, daß n. Latex mehrere Std. auf 80° erhitzt werden kann, ohne daß der Dispersionszustand erheblich beeinflußt wird. Allerdings scheint dies bei hohen Konzentraten nicht uneingeschränkt zuzutreffen. (India Rubber J. 97. 51—56. 14/1. 1939.) RIEBL.

D. Spence, *Die Konservierung von Latex*. Durch Zufügung einer neutralen Pufferlg. mit einem pH = 7,0 zu Hevea-Latex u. darauffolgender Sterilisierung (20 Min. bei 120°) kann man einen stabilen Latex erhalten, der kein Alkali enthält, u. dennoch, falls eine Infektion verhindert ist, unbeschränkt haltbar ist. (Rubber Age [New York] 44. 79—81. Nov. 1938.) RIEBL.

William C. Geer, *Die Geschichte des Gummis als Material für technische Zwecke*. Die fortschreitende Entw. der Gummitechnologie, bes. bzgl. der Mischungszus. ermöglicht eine stets weitergehende Verwendung dieses Materials für techn. Konstruktionen. (Rubber Age [New York] 43. 357—60. Sept. 1938.) RIEBL.

William C. Geer, *Gummi als technischer Werkstoff*. Ident. mit vorst. Referat. (Chem. Age 39. 297—99. 15/10. 1938.) RIEBL.

Th. Baader, *Die Kontrolle der Verarbeitbarkeit von Kautschukmischungen: Probleme und Ziele*. Beschreibung u. Besprechung von Prüfmeth. u. den dazugehörigen App. zwecks laufender Kontrolle der Mischstücke, um Verarbeitungsstörungen infolge schwankender Mischungseigg. möglichst zu verhindern. (Kautschuk 14. 223—31. Dez. 1938.) RIEBL.

C. R. Park und Paul P. McClellan, *Gasruß-Kautschukmischungen*. Mittels mikrograph. Unters. konnte nachgewiesen werden, daß die zunehmende Erhärtung hochgefüllter Kautschuk-Rußmischungen beim Lagern u. bes. bei höherer Temp. von einer fortschreitenden Flockung der Rußteilchen in der Mischung begleitet wird. (Ind. Engng. Chem. 30. 704—08. Juni 1938.) RIEBL.

—, *Einige Richtlinien für den Aufbau von Kabelmischungen*. (Gummi-Ztg. 52. 1071—73. 14/10. 1938.) RIEBL.

R. R. Olin, *Ein deutsches Verfahren zur Herstellung von Schwammgummi*. Ausführliche Beschreibung des Fabrikationsverf. nebst dazugehöriger Rezeptur, sowie Frörterung seiner Anwendbarkeit für amerikan. Verhältnisse. (Rubber Age [New York] 43. 172—73. 178. Juni 1938.) RIEBL.

A. Foulon, *Die Verwendung von Kautschuk bzw. synthetischem Kautschuk und die deutsche Wirtschaft*. (Rev. gén. Caoutchouc 15. 247—48. Sept. 1938.) RIEBL.

C. Ingham Cox, *Neoprene, seine Eigenschaften und Verwendbarkeit*. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 38. 19—36. März/Mai 1938.) RIEBL.

M. Rohde, *Ölfeste, synthetische Kautschukqualitäten*. Vortrag über Perbunan u. Perduren. (Ind. chim. belge [2] 9. 446—49. Okt. 1938.) RIEBL.

Paul Stöcklin, *Über hitzebeständige Bunamischungen*. An Hand umfangreicher, systemat. vergleichender Unters. wird gezeigt daß Buna hitzebeständiger als Naturkautschuk ist u. der Technik dadurch ein hochelast. Werkstoff für Temp.-Bereiche an die Hand gegeben wurde, wofür bislang ein geeignetes Material nicht zur Verfügung stand. (Kautschuk 15. 1—7. Jan. 1939.) RIEBL.

E. R. Bridgewater, *Synthetische Stoffe mit kautschukähnlichen Eigenschaften*. Zusammenfassende Übersicht über die chem. Natur, die physikal. Eigg. u. Prüfmeth. der verschied. kautschukartigen Kunststoffe. (Rubber Age [New York] 44. 21—24. Okt. 1938.) RIEBL.

G. Spielberger, *Quellbeständige kautschukähnliche neue Werkstoffe: Thioplaste*. Die Grundrk. zur Herst. der Thioplaste besteht in der Umsetzung von organ. Dihalogenkörpern mit Alkalipolysulfid. Bei richtiger techn. Durchführung erhält man aus wss. Emulsionen oder Suspensionen dieser hochmol. Körper Kondensationsprodd., die sich ähnlich wie Kautschuk verarbeiten lassen, u. Vulkanisate mit hoher Ozon-, Öl-, Fett-, A- u. W.-Beständigkeit ergeben. (Chemiker-Ztg. 63. 29—30. 11/1. 1939.) RIEBL.

—, *Der T-50-Test*. Literaturreferat. (Kautschuk 14. 164—67. Sept. 1938.) RIEBL.

George S. Haslam und Clarence A. Klamann, *Die Anwendung des T-50-Tests bei Zinkoxydmischungen*. Mit Hilfe des früher von GIBBONS, GERKE u. TINGEY beschriebenen T-50-Tests (C. 1934. I. 304) wurde der Einfl. von Zinkoxyd auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit von Kautschukmischungen studiert. Die Testresultate wurden



nach einer neuen Meth. verwertet, die eine Vereinfachung gestattet u. die Vergleichbarkeit erleichtert. Auf diese Weise wurde im bes. die Bedeutung der hauptsächlichsten variablen Faktoren in Zinkoxyd, nämlich Teilchengröße u. chem. Reinheit für die Vulkanisationsgeschwindigkeit bei Verwendung verschied. Beschleuniger sowohl in Reingummi, als auch in mineralisierten Mischungen untersucht. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 552—58. 1937.)

RIEBL.

**I. Drogin**, *Übersicht über Bewertungsmethoden von Gasruß*. Weder die physikal. u. chem. Prüfung des Rußes, noch der Labor.-Test von Rußmischungen stellen gegenwärtig restlos zufrieden, da ihre Ergebnisse das Verh. des Rußes in der Fabrikation keineswegs zuverlässig definieren. Man muß daher die Labor.-Teste empfindlicher gestalten u. verbesserte Testmethoden entwickeln (Flexometer-, T-50-, Aufpralltest, Messung der dielekt. Eigg.). Außerdem wird ein genaues Studium verschied. Eigg. von Gasruß, wie Verteilung der Teilchengröße, Oberflächenaktivität, flüchtige Bestandteile, Netzvermögen usw., erforderlich sein, um festzustellen, warum verschied. Gasruße in ihrer Verarbeitbarkeit, ihrem Einfl. auf die Vulkanisation, ihrer verstärkenden Wrkg. u. ihren Alterungseigg. voneinander so stark abweichen. (India Rubber Wld. 99. Nr. 1. 31—35. 38. 1/10. 1938.)

RIEBL.

**Keichi Shimada**, *Nachweis von Thiurambeschleunigern in vulkanisiertem Kautschuk*. (Vgl. C. 1939. I. 1084.) (India Rubber J. 96. 446—47. 8/10. 1938.)

RIEBL.

**Colgate-Palmolive-Peet Co.**, Jersey City, N. J., übert. von: **Albert K. Epstein** und **Benjamin R. Harris**, Chicago, Ill., V. St. A., *Weichmacher und Dispergiertmittel für Kautschukmischungen*, bestehend aus Derivv. von Polyoxyverbb. mit mindestens einer relativ hochmol. lyophilen Gruppe u. mindestens einer mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veresterten Gruppe. Beispiele für solche Weichmacher sind Diäthylenglykolester der Cocosnufettsäure, bei denen eine OH-Gruppe des Diäthylenglykols mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verestert u. mit NH<sub>3</sub> oder Amin neutralisiert ist, oder der Cetylalkoholäther des Äthylenglykolsulfats. (A. P. 2 128 127 vom 28/1. 1935, ausg. 23/8. 1938.)

PANKOW.

**Wingfoot Corp.**, Wilmington, Del., übert. von: **Joy G. Lichty**, Stow, O., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*. Ein Zn-Salz eines Mercaptoarylenthiazol wird mit NH<sub>3</sub> oder einem prim. oder sek. Amin, gegebenenfalls in Ggw. eines Lösungsm., umgesetzt. — Eine Mischung von 39,7 g Zn-Benzothiazylmercaptid (I), 33 g 60<sup>o</sup>/ölg. wss. Äthylendiaminlsg. u. 200 cem W. wird zum Sieden erhitzt; hierbei geht nur ein Teil des Zn-Salzes in Lsg., der Rest hinterbleibt als Öl. Man trennt die wss. Lsg. ab u. erhält aus ihr beim Abkühlen 10,2 g eines festen Stoffes (II) vom F. 178—179<sup>o</sup>; aus der öligen Schicht gewinnt man 35,7 g eines etwas verunreinigten Prod., das vermutlich im wesentlichen aus II besteht; es handelt sich um ein Additionsprod. aus 3 Moll. Äthylendiamin u. 1 Mol. I. — Ähnliche Prodd. aus I u. Cyclohexylamin, NH<sub>3</sub>, Tetrahydro- $\alpha$ -furfurylamin, Piperidin, n-Butylamin usw. (A. P. 2 129 621 vom 16/6. 1936, ausg. 6/9. 1938.)

DONLE.

**Wingfoot Corp.**, Wilmington, Del., übert. von: **William C. Calvert**, Oak Park, Ill., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus Aldehyd-Äthylendiaminkondensationsprodd., die im allg. Öle darstellen; z. B. das Rk.-Prod. aus 1 Mol Phenyl-äthylendiamin (I) mit 1 oder 7 Mol Butyraldehyd, aus 1/4 Mol Crotonaldehyd mit 1/4 Mol o-Tolyläthylendiamin (II) oder I, aus äquimol. Mengen II u. n-Butyraldehyd. (A. P. 2 129 615 vom 3/8. 1935, ausg. 6/9. 1938.)

PANKOW.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Webster N. Jones**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus tert. aromat. Aminen mit 2 NH<sub>2</sub>-Gruppen, z. B. Tetramethyl-o- oder -p-phenylendiamin, Tetra-benzyl-p-phenylendiamin, Diphenyldimethyl-p-phenylendiamin, Tetraphenyl-p-phenylendiamin, Tetramethyl-m-tolylendiamin, Tetramethylnaphthylendiamin. (A. P. 2 129 135 vom 22/1. 1931, ausg. 6/9. 1938.)

PANKOW.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Webster N. Jones**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus tert. aromat. Aminen mit 2 Aminogruppen, wobei diese beiden Aminogruppen vorzugsweise aliph. u. aromat. Substituenten enthalten, z. B. Di-p-phenylendiamin, Diphenyldimethyl-diaminodiäthyläther, Tetraphenyl-diaminodiäthyläther, Diphenyldi-naphthyl-diaminodiäthyläther, Diphenyldimethylaminodiäthylsulfid, Tetramethyl-diaminodiphenyl-äther, Tetramethyl-diaminodiphenylsulfid. (A. P. 2 128 944 vom 22/1. 1931, ausg. 6/9. 1938.)

PANKOW.



**B. F. Goodrich Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Webster N. Jones**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus aromat. Aminen mit mehr als 2 Aminogruppen, von denen wenigstens 2 tert. Aminogruppen u. etwaige weitere sek. oder tert. Aminogruppen sind, z. B. *Tetramethyldiaminodiphenyläthyl-* oder *-dimethyläthylendiamin*, *Tetramethyldiaminodiphenylamin*, *Octamethyltetraminotetraphenyläthyl* der Formel  $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 : C : C : [C_6H_4 \cdot N : (CH_3)_2]_2$ . (A. P. 2 128 945 vom 22/1. 1931, ausg. 6/9. 1938.) PANKOW.

**Wingfoot Corp.**, Wilmington, Del., u. Akron, O., übert. von: **Charles F. Winans**, Akron, O., V. St. A., *Kautschukantioxydationsmittel*, bestehend aus sek. Furfurylarylaminen, wie *Furfurylanilin*, *-p-aminophenol*, *-naphthylamin*. (Can. P. 373 571 vom 9/7. 1937, ausg. 3/5. 1938. A. Prior. 23/12. 1936.) DONLE.

**International Latex Processes, Ltd.**, St. Peter Port, Guernsey, Kanalinseln, *Kautschukfaden*. Zur Herst. des Kautschukfadens von weniger als 3 mm Durchmesser mit einem Faserkern von schwacher Stärke wird die wss. Kautschukdispersion in bekannter Weise aus einem auch den Faserkern führenden Mundstück in Berührung mit einem Koagulierbad fließen gelassen. (D. R. P. 669 602 Kl. 39a vom 14/7. 1935, ausg. 30/12. 1938. Ung. Prior. 20/7. 1934.) SCHLITT.

**Expanded Rubber Co. Ltd.**, Wembley, England, übert. von: **Rubatex Products Inc.**, New York, V. St. A., *Herstellung von porösem Kautschuk* Durch Einpressen von Gas unter hohem Druck. Der Behälter, in dem sich die Kautschukmischung befindet, wird zunächst evakuiert u. danach das Treibgas (N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Ho) eingepreßt, die M. in bekannter Weise teilweise vulkanisiert u. nach dem Abkühlen expandiert. (E. P. 490 161 vom 24/7. 1937, ausg. 8/9. 1938.) PANKOW.

**Wingfoot Corp.**, V. St. A., *Überzüge auf Kautschuk*. Kautschuk oder Kautschukfolien werden auf einer oder beiden Seiten mit Kautschukhydrochlorid überzogen. Verwendung zum Transport von Öl, Fett, Nahrungsmitteln, sowie für Dichtungen. (F. P. 831 163 vom 22/12. 1937, ausg. 25/8. 1938. A. Prior. 12/3. 1937.) PANKOW.

**Wingfoot Corp.**, V. St. A., *Herstellung von Kautschukhydrochlorid*. Die Rk. zwischen Kautschuk u. dem Hydrohalogenid erfolgt in Lag. oder Dispersion in einem organ. Lösungsm., diese Lsg. wird bei erhöhter Temp., bei der sich noch kein Gel bildet, neutralisiert (mit festen Alkalien wie wasserfreies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) u. zweckmäßig bei dieser Temp. filtriert. Klare Lacke oder Folien. (F. P. 831 164 vom 22/12. 1937, ausg. 25/8. 1938. A. Prior. 23/3. 1937.) PANKOW.

**National Standard Co.**, Niles, Mich., V. St. A., *Mit Kautschuk zu bekleidende Metallgegenstände*. Die messingartige Schicht aus nacheinander aufgebracht hauchdünnen Metallschichten hat zwischen dem Stahl u. dem Kautschuk in ihrer Dicke einen abgestuften Geh. an beiden Metallen, wobei der größere Geh. an Zink oder ähnlichem Metall die innere Schicht u. der größere Geh. an Kupfer die Außenschicht bilden. (D. R. P. 669 038 Kl. 39a vom 27/3. 1934, ausg. 15/12. 1938. A. Prior. 10/4. 1933.) SCHLITT.

**Francis De Lautour**, Kingswood, England, *Poröse Kautschukware* mit Holzüberzug. Das Holzfurnier wird in die Form, die der fertige Gegenstand erhalten soll, eingelegt u. darauf die teilweise vulkanisierte mit Gas imprägnierte Kautschukmischung in die Form gebracht u. die M. erhitzt, wobei der Kautschuk expandiert u. sich hierbei mit dem Holz fest verbindet. Unter Kautschuk werden auch synthet. Massen, wie *Buna*, *Neopren*, *Kautschukchlorid* oder *-hydrochlorid* oder die *Olefinpolysulfidharze* verwendet. (E. P. 490 461 vom 11/1. 1937, ausg. 15/9. 1938.) PANKOW.

„Semperit“ **Österreichisch-Amerikanische Gummiwerke Akt.-Ges.**, Wien, *Korkersatz für Wärme- oder Schallisolation*, bestehend aus zu *Harthautschuk* vulkanisiertem Zell-, Schwamm- oder Mooskautschuk, der auch lackiert sein kann. (D. R. P. Zweigstelle Österreich] 154 025 Kl. 37b vom 20/3. 1936, ausg. 10/8. 1938.) PANKOW.

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

**Lindner**, *Einfluß der Standweite auf Ertrag und chemische Zusammensetzung bei verschiedenen Zuckerrübensorten*. (Vgl. DECOUX, VANDERWAEREN u. SIMON, C. 1938. I. 4117.) Es werden Verss. mit 3 Sorten u. 2 verschied. Standweiten mitgeteilt, aus denen erneut der ungünstige Einfl. der größeren Standweite auf Rüben- u. Zuckrertrag, Qualität u. Verarbeitungsfähigkeit der Rüben zu ersehen ist. (Dtsch. Zuckerind. 64. 34—36. 7/1. 1939.) A. WOLF.



**Y. Mayor**, *Einige neue Fortschritte der Zuckerindustrie*. Vf. erörtert zusammenfassend die Ausbeute, Scheidung u. die Unterss. von CIANCARELLI (vgl. C. 1937. II. 876) über die unbestimmbaren Verluste. (Rev. industrielle 68. 374—76. Dez. 1938.) A. WOLF.

**Y. Mayor**, *Einige neue wissenschaftliche und technische Fortschritte der Zuckerindustrie*. II. Vf. behandelt zusammengefaßt die C. 1937. II. 1277 referierten Ausführungen von TEATINI. (Rev. industrielle 69. 15—16. Jan. 1939.) A. WOLF.

**Fritz Teschner**, *Die Korrosionsfestigkeit des Aluminiums gegen Zuckerfabrikssäfte*. (Vgl. RÖHRIG, C. 1926. II. 2359.) Vf. untersuchte verschied. Al-Sorten auf ihre Korrosionsfestigkeit, indem Blechproben, soweit es möglich war, in den betreffenden Saftstrom gehängt wurden oder doch zum mindesten an Stellen, an denen Bewegung herrschte. Durch tägliches Wägen wurde der Gewichtsverlust derselben verfolgt. Als prakt. Folgerungen ergeben sich: für Dicksaftbehälter kann man Al u. seine Legierungen verwenden, wobei noch gegenüber Eisen der Vorteil besteht, daß Al keinen Einfl. auf den Saft ausübt, wie in einer bes. Mitt. zusammenfassend behandelt werden soll. Vom Saft der 2. Pressen u. Dünnsaft wird Al erheblich angegriffen. Eloxiertes Al ist dagegen auch geschwefeltem Dünnsaft gegenüber verhältnismäßig resistent. Bei sauren Fabrikswässern (Proß- u. Ablaufwasser) steht einer Verwendung des Al als Baustoff nichts im Wege, wobei hier bes. die mechan. Korrosion zu berücksichtigen ist. Auf eventuelle Schwierigkeiten beim Reinigen von Al-Rohren von Steinansätzen wird hingewiesen. (Dtsch. Zuckerind. 64. 53—64. 7/1. 1939.) A. WOLF.

**Hellmut David**, *Betriebsversuche über die Beziehung zwischen Diffusions- und Schnitzelpressenarbeit*. (Dtsch. Zuckerind. 64. 45—50. 7/1. 1939.) A. WOLF.

**Otakar Král**, *Welche ist die gegenseitige Beziehung zwischen dem Abzug der Diffusionsbatterie und der Digestion?* Vf. gibt Diagramme wieder, durch die die während 11 Kampagnen beobachteten Werte für die Höhe des Saftabzuges u. den entsprechenden Zuckergeh. der Rübe veranschaulicht werden. Der niedrigsten Polarisation entspricht relativ der höchste Abzug. Dieser scheinbare Widerspruch ist durch die osmot. Verhältnisse zu erklären. In gleicher Weise wurde verfolgt, wie sich der Abzug im Laufe einer Kampagne ändert, wofür die je nach der Frische verschied. Struktur der Rübe maßgebend ist. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 63 (20). 166—69. 30/12. 1938.) A. WOLF.

**Félix Guilbert**, *Beitrag zu dem Versuch der Klarstellung einiger Begriffe über die Melasse*. Unter Bezugnahme auf die Mitt. von MORIZOT (C. 1939. I. 269) bringt Vf. in einem Diagramm eine statist. Zusammenstellung der Zuckerausbeuten u. des Melasseanfalls während der letzten 50 Jahre. (Bull. Ass. Chimistes 55. 959—60. Dez. 1938.) A. WOLF.

\* **S. Henry Kahn**, *Eine neue Form des Rohrzuckers*. Nach dem Verf. von ARNOLD REYMOND wird der Zuckerrohrsafte zur Vermeidung von Gärung derart stabilisiert, daß der Vitamingeh. des Saftes nicht beeinflußt wird. Aus dem gleichen Grunde wird die Temp. beim Eindampfen der Lsg. u. Trocknen der Krystalle niedrig gehalten. Das Trocknen findet bei höchstens 54° in einer sauerstofffreien, inerten Atmosphäre statt. Verss. am Menschen ergaben, daß dieser Zucker im Gegensatz zu dem n. raffinierten Zucker keine Glucosurie hervorruft. (Food Manuf. 14. 23. Jan. 1939.) HAEVECKER.

**H. S. Paine, F. H. Thurber, R. T. Balch und W. R. Richee**, *Herstellung von Batatenstärken in den Vereinigten Staaten*. Beschreibung der Einrichtung u. Arbeitsweise einer Batatenstärkefabrik (Abb.). (Ind. Engng. Chem. 30. 1331—48. Dez. 1938. Washington, D. C., Bureau of Chemistry and Soils.) GROSZPFELD.

**Dominik Panzer**, *Die elektrische Leitfähigkeit als Maß der Übersättigung von Zuckerlösungen*. III. *Laboratoriumsversuche mit Zuckerlösungen. Apparatur und Methodik*. (II. vgl. C. 1939. I. 1675.) Vf. beschreibt die Herst. geeigneter Elektroden mit einer Kapazität, wie sie die in der Praxis benutzten Elektroden aufweisen, u. die Bereitung u. Analyse der Zuckerlösungen. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 63 (20). 163—66. 30/12. 1938.) A. WOLF.

**Dominik Panzer**, *Die elektrische Leitfähigkeit als Maß der Übersättigung von Zuckerlösungen*. IV. *Laboratoriumsversuche über das Leitvermögen von Zuckerlösungen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Als Ergebnis von nach beschriebener Meth. ausgeführten Messungen an 300 verschied. Lsgg. wird mittels Diagrammen der Einfl. der Temp. u. der Übersättigung auf den Widerstand, die Beziehung zwischen Leitfähigkeit u. Temp. u. der Einfl. des Reinheitsquotienten auf den Widerstand veranschaulicht. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 63 (20). 171—74. 6/1. 1939.) A. WOLF.



**Dominik Panzer**, *Die elektrische Leitfähigkeit als Maß der Übersättigung von Zuckerlösungen. V. Laboratoriumsversuche mit künstlichen Füllmassen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Es wurde der Einfl. des steigenden %ig. Krystallgeh. auf das Leitvermögen der Zuckerlsgg. untersucht. Die Herst. der künstlichen Füllmasse wird beschrieben. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **63** (20). 175—76. 6/1. 1939.) A. WOLF.

**J. Dedek und D. Panzer**, *Die elektrische Leitfähigkeit als Maß der Übersättigung von Zuckerlösungen. VI. Der Gültigkeitsbereich des Honigschen Prinzips.* (V. vgl. vorst. Ref.) Auch bei Rübensäften u. Sirupen läßt sich die HONIGSche Meth. der elektr. Leitfähigkeit als Maß der Übersättigung benutzen. Es wurde der Bereich der Quotienten u. Temp., für die das HONIGSche Prinzip gilt, genau festgesetzt (Diagramme) u. festgestellt, daß steigende Mengen der in Füllmassen sich bildenden Zuckerkrystalle den praktischen Wert der Meth. nicht beeinträchtigen. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **63** (20). 176—77. 6/1. 1939.) A. WOLF.

**Sybil Woodruff**, *Mikroskopie von Stärke mit Hilfe der Spierer-Linse.* Beschreibung der Anwendung der SPIERER-Linse (vgl. SEIFRIZ, C. 1936. II. 3706) auf die Unters. des Verkleisterungsvorganges von Stärke. (Ind. Engng. Chem. **30**. 1409—13. Dez. 1938. Urbana, Ill., Univ.) GROSZFIELD.

**Bohuslav Zimerman**, Tschecho-Slowakei, *Reinigen von Zuckersäften mit Kalk*, dad. gek., daß man von dem abgeklärten Saft einen Teil oder den gesamten Bodensatz abtrennt u. denselben abermals zum Klären oder Vorklären der frischen Zuckersäfte verwendet, wobei nur der durch die Kalkabnahme entstandene Unterschied durch frischen Kalk ersetzt zu werden braucht u. der Saft nach bekannter Weise weiter verarbeitet wird. (Tschech. P. **61 420** vom 15/12. 1936, ausg. 10/6. 1938.) KAUTZ.

**B. Zimermann**, Tschechoslowakei, *Reinigen von Zuckerrübensaft.* Der bei der Reinigung entstandene u. von dem Saft abgetrennte Nd. wird zur Vorreinigung von frischem Saft benutzt. Der verringerte Kalkgeh. der M. wird durch Zusatz von Frischkalk ausgeglichen. (Belg. P. **427 458** vom 8/4. 1938, Auszug veröff. 24/10. 1938.) M. F. MÜLLER.

**Mirrlees Watson Co., Ltd.**, Glasgow, Schottland, und **Niels Breinholt Bach**, Vestervig, Dänemark, *Erleichterung der Ausfällung der in heißen Zuckersäften suspendierten Stoffe* durch Überschichten des Saftes mit einer Ölschicht. Dadurch wird die Verdampfung u. Abkühlung der oberen Saftsicht u. gleichzeitig die Bldg. von Fl.-Strömen in dem Saft vermieden, die ein Absetzen der Feststoffe erschweren würden. (E. P. **493 092** vom 14/7. 1937, ausg. 27/10. 1938.) M. F. MÜLLER.

**Soc. Sucrière du Calvados und Raymond Georges Joseph Delage**, Frankreich, *Extrahieren von Zucker aus Melasse* mit der 1½-fachen Vol.-Menge an 96%ig. Alkohol. Durch den A. wird ein Teil der die Krystallisation verhindernden Gummistoffe ausgefällt. Diese werden abgetrennt u. nach dem Abdest. des A. wird die zurückbleibende Zuckerlsg. auf Korn gekocht u. der auskryst. Zucker abgeschleudert. — Z. B. geht man aus von einer Melasse, die 52,25(%o) Zucker u. 3,10 Glucose, daneben noch 4,86 Asche, 28,5 W. u. 11,29 sonstige Stoffe enthält. Nach der Alkoholbehandlung u. nach dem Abtrennen der Pflanzengummistoffe bleibt ein Sirup zurück, der 63,60 Zucker u. 2,20 Glucose enthält. Dieser wird auf Krystallzucker verarbeitet. Die abgetrennten zuckerhaltigen Gummistoffe werden mit W. angemischt u. zu A. vergoren. Aus 1 Tonne Melasse werden 300 kg Krystallzucker u. 120 kg A. gewonnen. (F. P. **833 960** vom 13/7. 1937, ausg. 8/11. 1938.) M. F. MÜLLER.

**Sylvania Industrial Corp.**, Frederickburg, Va., und **Stauffer Chemical Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Roger N. Wallach**, Briarcliff Manor, und **Justin Zender**, Irvington, N. Y., V. St. A., *Entzuckern von Melasse* u. anderen koll. zuckerhalt. Dispersionen durch *Dialyse* unter Verwendung einer Membran aus einem hydrophilen koll. Material. Solche Membranen bestehen z. B. aus *Cellulosehydrat*, wie *Cellophan*, das von Glycerin u. anderen Plastizierungsmitteln befreit worden ist, ferner aus *Celluloseäthern* u. *Celluloseoxyalkyläthern*. (A. P. **2 140 341** vom 28/10. 1937, ausg. 13/12. 1938.) M. F. MÜLLER.

**Clinton Co.**, Clinton, Io., V. St. A., *Krystallisieren von Traubenzucker aus einer unreinen Traubenzuckerlösung* durch Zusatz einer Additionsverb. von NaCl an Traubenzucker in einer ausreichenden Menge, so daß der Traubenzucker aus der Lsg. krystallisiert. — Zeichnung. (E. P. **497 281** vom 15/6. 1937, ausg. 12/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

**International Patents Dev. Co.**, Wilmington, Del. (Erfinder: **Charles Ebert**, Leonia, N. J., und **William Bentley Newkirk**, Western Springs, Ill., V. St. A.), *Her-*  
XXI. 1.



stellung von Dextrose aus Stärke. Zur Reinigung der Dextrose aus konvertierten Stärke-  
 lsgg., wobei die konvertierte Fl. vor der Krystallisation durch ein Knochenkohlefilter  
 geschickt wird, durch welches in Zwischenräumen W. hindurchgeleitet wird, das mit  
 der zu krystallisierenden Dextroselsg. vermischt wird u. so seinen Zuckergeh. in das  
 Verf. zurückführt, dad. gek., daß — 1. das Aussüßwasser vor dem Vermischen mit  
 der Dextroselsg. der Behandlung mit Kohle bei erhöhten Tempp. unterworfen wird. —  
 2. frische akt. Kohle in Mengen von 0,2—0,5%<sub>0</sub> oder bereits gebrauchte akt. Kohle  
 in entsprechend größeren Mengen angewendet wird. — 3. das Aussüßwasser der Ad-  
 sorptionsbehandlung bei einer Temp. von annähernd 71° während etwa 30 Min. unter-  
 worfen wird. Vgl. A. P. 2099389; C. 1938. I. 1681. (D. R. P. 668 795 Kl. 89i vom  
 13/2. 1937, ausg. 9/12. 1938.) M. F. MÜLLER.

A. E. Staley Mfg. Co., übert. von: Robert Edman Greenfield, Decatur, Ill.,  
 V. St. A., *Abtrennung der Glutenstoffe von Stärke* bei der Stärkegewinnung. In die bei  
 der Tischarbeit ablaufenden glutenhaltigen Stärkegemische wird Luft unter Druck  
 eingeleitet u. dabei wird kräftig gerührt. Das dabei erhaltene Gemisch wird in eine  
 Flotationskammer geleitet; dort werden die Kleberstoffe von den Luftbläschen an die  
 Oberfläche gebracht u. können leicht abgetrennt werden. Die Stärke wird absitzen  
 gelassen. — Zeichnung. (A. P. 2 138 274 vom 4/3. 1936, ausg. 29/11. 1938.) M. F. MÜ.  
 M. F. MÜLLER.

Papierfabrik Oberschmitt W. & J. Moufang A.-G., Oberschmitt in Ober-  
 hessen, *Herstellung von Stärkeblättern* ohne Einlage. Man geht aus von hydratisierten,  
 gelatinieren Stärkeprodd. oder von anderen Abbauprodd. oder Derivv. von Stärke-  
 prodd. u. bildet daraus ein blattförmiges Gebilde. Dieses wird zunächst in einer Warm-  
 luftkammer u. dann kurze Zeit in eine Kaltluftkammer gebracht. — Zeichnung.  
 (Belg. P. 427 320 vom 1/4. 1938, Auszug veröff. 24/10. 1938.) M. F. MÜLLER.

Hippolyte Marius Louis Robert Fouque, Frankreich, *Verzuckerung von Cellulose*  
 mittels verd. Säuren, wie verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in der Wärme unter Anwendung verschied.  
 Tempp. in einer Reihe von Verzuckerungskesseln, die nacheinander von der Behand-  
 lungsf. durchströmt werden. In jedem Kocher findet ein Umpumpen der Holzteilchen,  
 bes. Sägespäne, mit der Behandlungsf. von der Mitte in den Bodenteil des Kessels  
 statt. Die bei der Verzuckerung entstehenden Gase werden ebenfalls in den Kochern  
 umgeleitet, indem sie am Boden eingeleitet u. durch die ganze M. strömen gelassen  
 werden. — Zeichnung. (F. P. 834 743 vom 30/7. 1937, ausg. 30/11. 1938.) M. F. MÜ.  
 M. F. MÜLLER.

Holzhydrolyse A.-G., Heidelberg, *Verzuckerung von Holz* u. ähnlichen Pflanzen-  
 stoffen durch Aufschließen im Gegenstrom mittels konz. Säuren in Diffusionsbatterien,  
 dad. gek., daß man — 1. das Holz in feuchtem oder nur teilweise getrocknetem Zu-  
 stande mit einer Restfeuchtigkeit von mehr als 5%<sub>0</sub> W. einbringt. — 2. Laubholz oder  
 andere stark pentosanhaltige Pflanzenstoffe mit einem Geh. von 10—20%<sub>0</sub> W. ein-  
 bringt. Wenn das Holz im ersten Diffuseur von Zuckerlsg. durchflossen wird, dann  
 geht das noch im Holz befindliche Restwasser in diese Schlußlsg. über, wodurch nur  
 eine geringe Verdünnung der ersten Anteile der Zuckerlsg. stattfindet. In dem zweiten  
 u. in allen folgenden Diffuseuren ist die Stärke der Aufschlußsäure dieselbe wie bisher.  
 (D. R. P. 668 688 Kl. 89i vom 25/2. 1936, ausg. 8/12. 1938.) M. F. MÜLLER.

Holzhydrolyse Akt.-Ges. (Erfinder: Eduard Färber), Heidelberg, *Reinigen von*  
*eisenhaltigen Holzzuckerlösungen vor ihrer Vergärung*, bes. zur Hefeherst., durch Fällen  
 der Verunreinigungen mit Na-Phosphat oder Na-Silicat in saurer Lsg. u. anschließender  
 Filtration, dad. gek., daß das saure Filtrat alkal. gemacht u. der entstehende Nd.  
 ebenfalls abgetrennt wird. Hierdurch wird auch das Fe entfernt. (D. R. P. 669 861  
 Kl. 6b vom 7/3. 1936, ausg. 5/1. 1939.) SCHINDLER.

George Martineau and F. C. Eastick, Sugar. 7th ed. (Pitman's Common commodities and  
 industries.) London: Pitman. 1939. (175 S.) 3 s.

## XV. Gärungsindustrie.

\* Arthur L. Schade, *Wachstumsstoffe in der Hefe*. Bericht über Unterss. an Hefe  
 als Quelle der Vitamine B<sub>1</sub> u. B<sub>2</sub>. Es gibt jedoch auch Hefearten, die den Bioskomplex  
 nicht synthetisieren können, dies aber nach Zusatz von Aspergillus niger-Autolysat  
 vermögen. (Commun. Sci. Pract. Brewing 1938. 36—40. Dez.) SCHINDLER.

J. Brémond, *Die Sisalkultur im Sudan. Ihr Produkt: der Sisalalkohol*. Techn.-  
 wirtschaftlicher Überblick über die restlose Ausnutzung des Sisals (Faser, Alkohol,  
 Brennstoff). (Agric. prat. 102. 1569—70. 24/12. 1938. Diakendapé, Distillerie agri-  
 cole.) LINSER.



**J. Krzyżanowski**, *Über Verbesserung von unzureichenden Spiritusrektifikaten I. Sorte*. Vf. hat die Bedingungen u. Ergebnisse einer Verbesserung der Rektifikate nach folgenden Verff. geprüft: 1. Filtrieren über Holzkohle, 2. Durchmischung mit Luft, 3. Einw. einer verd.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bei gleichzeitiger Durchlüftung, 4. Einw. einer  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Lsg. u. Durchlüftung. Bei Durchführung der Verss. wurde der Einfl. auf die Geschmackseigg. sowie den Geh. an Nebenbestandteilen des Rektifikats geprüft. Für alle Verss. wurde dasselbe Rektifikat genommen, das ausgesprochen unzulängliche Geschmackseigg. aufwies. Als Ergebnis konnte folgendes festgestellt werden: 1. Das Filtrieren des Rektifikates über Holzkohle hat eine bedeutende Verbesserung seiner Geschmackseigg. zur Folge. Der Geschmack wird gelinder u. das ausgesprochen unzulängliche Rektifikat wird zu einem Grenzprod. I. Sorte. Weit weniger wirksam hinsichtlich der Geruchseigg. erweist sich das einfache Filtrieren. 2. Die Durchmischung des Rektifikates mit Luft bei  $50^\circ$  zieht eine ziemlich bedeutende Verbesserung seines Geruchs, jedoch eine nur unbedeutende Verbesserung des Geschmackes nach sich. Durch diese Maßnahme kann man zu einem Grenzprod. gelangen, jedoch nur in bezug auf den Geruch, denn hinsichtlich des Geschmackes bleibt das Rektifikat unzulänglich u. wird scharf u. bitter. Die Maßnahme erlaubt gleichzeitig eine Verminderung des Aldehydgeh. um etwa  $40\%$ . 3. Die Einw. von verd.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. auf das Rektifikat unter gleichzeitiger Durchlüftung hat eine Verbesserung der Geschmackseigg. zur Folge. Man kann auf diese Weise sowohl im Hinblick auf den Geschmack als auch Geruch ein Grenzprod. I. Sorte erhalten. 4. Unter dem Einfl. von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  u. gleichzeitiger Durchmischung mit Luft erreichen die Geschmackseigg. des Rektifikates eine sehr weitgehende Verbesserung. Dieses Verf. erlaubt es, ein im Geschmack u. Geruch ausgesprochen unzulängliches Rektifikat in ein einwandfreies Grenzprod. I. Sorte zu verwandeln. Der Geh. an Aldehyden wird um etwa  $60\%$  vermindert. (Przemysł Chem. 22. 171—79. 1938.)

KAUTZ.

**Morris A. Pozen**, *Einige volkstümliche Vorstellungen und falsche Auffassungen von Bier und Brauprozess*. Zusammenfassende Darstellung. (Mod. Brewer 20. Nr. 5. 43—44, 74—77. Nov. 1938.)

SCHINDLER.

**James S. Wallerstein**, *Die Rolle der Phosphate beim Brauprozess. Ihr Ursprung und Wirken*. Besprechung der in den Brauereirohstoffen (Gerste, Weizen, Hafer, Mais, Roggen) vorkommenden organ. u. anorgan. P-Verbb., wie Phytin, Lecithin u. Thymonucleinsäure. Angaben über die Veränderungen dieser P-Verbb. während des Mälz- u. Gärungsprozesses. Wrkg. auf die Hefe u. durch das Bier auf den menschlichen P-Stoffwechsel. (Commun. Sci. Pract. Brewing 1938. 29—35. Dez.)

SCHINDLER.

**Stephan Laufer**, *Studien über die proteolytische Tätigkeit von Gerstenmalz*. Inhalt ident. mit der C. 1937. II. 2608 referierten Arbeit. (Z. ges. Brauwes. 61. 109—14. 19/11. 1938.)

SCHINDLER.

**James G. Dickson**, *Vorläufige Mitteilung über die Mälzungseigenschaften nord-amerikanischer Braugersten*. Inhaltlich ident. mit der C. 1939. I. 1464 referierten Arbeit. (Brewery Age 6. Nr. 10. 61—63. Okt. 1938.)

SCHINDLER.

**E. Helm**, *Über den Auflösungsgrad des Malzes*. (Wschr. Brauerei 76. 9—13. 17—20. 21/1. 1939. Kopenhagen. — C. 1939. I. 1464.)

PANGRITZ.

**R. B. Zimmermann**, *Gemälzter Reis als Brauereirohstoff*. Zusammenfassende Darst. der Reinigung, Weiche, Keimung u. Darrung des Reises. Angaben über den gegenüber Braugerste geringen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amylasegeh. u. den verhältnismäßig hohen Extraktgeh., wodurch eine Abänderung des Maischprozesses bedingt wird. (Commun. Sci. Pract. Brewing 1938. 7—14. Dez.)

SCHINDLER.

**Masatoshi Mogi**, *Untersuchungen über in „Miso“ gefundene Hefen*. Es wurden in 44 Proben 28 neue Hefearten gefunden, deren morpholog. u. physiolog. Eig. näher beschrieben werden. Tabelle. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 14. 80—81. Aug. 1938. [Nach engl. Ausz. ref.]

SCHINDLER.

**I. Ribéreau-Gayon**, *Die Bakterien des Weines und die durch sie hervorgerufenen Veränderungen im Wein*. Inhalt ident. mit der C. 1938. II. 3757 referierten Arbeit. (Progrès agric. viticole 111. (56.) Suppl. 1—4. 5—8. 15/1. 1939.)

SCHINDLER.

**Giulio Buogo und Domenico Picchinenna**, *Citronensäure in den Naturweinen der Provinz Bari*. Analysendaten über die Best. von Citronensäure nach KOGAN (vgl. C. 1930. I. 3085) in ca. 60 Proben von Naturweinen der Provinz Bari. Die ermittelten Werte liegen im Durchschnitt bei 0,30—0,50 g/l, maximal bei 1 g/l. (Ann. Chim. applicata 28. 427—31. Okt. 1938. Bari, Labor. Chim. Provinciale.)

MITTENZWEI.



**A. Osterwalder**, *Vom Wasserstoffsperoxyd und seiner Wirkung auf Pilze in Obst- und Traubensäften*. Bakterien im Obstwein gehen bei einer Verdünnung von 1 : 1000 (30%<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) zugrunde. Hefen vertragen je nach ihrer Menge stärkere Konzentrationen. Da aber der biol. Wert des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch die nachteilige Beeinflussung des Geschmacks der Weine teilweise wieder aufgehoben wird, ist der Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nur bei Brennweinen zur Branntweingewinnung prakt. vorteilhaft. Auch im Süßmost gegen Schimmelpilze ist H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu kostspielig u. nicht zuverlässig. (Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau 47. 462—66. 12/11. 1938.)  
SCHINDLER.

**Commercial Solvents Corp.**, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Butanolacetongärung* mittels *Clostridium granulobacter acetobutylicum*, dessen Morphologie, Physiologie, Züchtung u. Kultur näher beschrieben sind. Als Ausgangsstoff dient z. B. Melasselsg. mit annähernd 10% Zuckergehalt. Vergärung erfolgt bei p<sub>H</sub> = 6—7, Temp. 30—33°, in Ggw. von üblichen Nährsalzen u. Weichwasser, Maiskeimehl usw. (E. P. 496 661 vom 3/6. 1937, ausg. 29/12. 1938.)  
SCHINDLER.

**Charles Weizmann**, London, *Butylalkoholacetongärung* mittels *Clostridium acetobutylicum*. Mit Superphosphat u. anderen bekannten Nährstoffen versetzte u. sterilisierte Melassemaische wird mit einer Reiskultur des Gärerregers vergoren. Es werden 33% Gärprodd. aus dem vorhandenen Zucker gebildet. (E. P. 496 137 vom 24/5. 1937, ausg. 22/12. 1938.)  
SCHINDLER.

**Robeson Process Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Frederick J. Wallace**, Erie, Pa., V. St. A., *Gleichzeitige Gewinnung von Citronensäure und Gerbstoffen aus Sulfitablauge auf gärtechnischem Wege*. Die Kohlenhydrate (I) werden mittels akklimatisierten Kulturen von *Aspergillus niger* bei 35° unter Kalkzusatz zu Citronensäure vergoren. Hierbei wird zweckmäßig mit O<sub>2</sub> angereicherte Luft eingeblasen. Die von den I befreite Sulfitablauge ist sodann wegen ihres erhöhten Geh. an ligninsulfonsauren Salzen als Gerbstoff geeigneter. (A. P. 2 142 739 vom 26/9. 1936, ausg. 3/1. 1939.)  
SCHINDLER.

**Ramesohl & Schmidt Akt.-Ges.**, Oelde, *Vorbereitung von Melasse für die Backhefeerzeugung*, wobei handelsübliche, gegebenenfalls verd. Rohmelasse durch Schleudern gereinigt wird, dad. gek., daß nur die zur Neutralisation alkal. Melasse (I) notwendige Säure der I, gegebenenfalls zusammen mit dem Verdünnungswasser, zweckmäßig unmittelbar vor Einlaufen in die Schleuder zugesetzt wird. (D. R. P. 668 085 Kl. 6b vom 24/6. 1932, ausg. 25/11. 1938.)  
SCHINDLER.

**Aktieselskabet Dansk Gärings-Industri**, Kopenhagen, Dänemark, *Behandlung von Hefe*, die bereits für eine alkoh. Gärung verwendet war u. wieder für solche Gärung herangezogen werden kann, dad. gek., daß sie einer bakterienwachstumshemmenden Behandlung derart unterzogen wird, daß sie in einem begrenzten Zeitraum der Einw. einer H-Ionenkonz. unterworfen wird, die mehr als 10, vorzugsweise 100-mal so groß ist als die, welche während der A.-Gärung herrscht. — Die Hefe kann außerdem mit CO<sub>2</sub> behandelt werden. Während der Säurebehandlung kann man vergärbaren Zucker zusetzen, so daß die Lebensfähigkeit der Hefe erhalten bleibt. — Hierzu vgl. F. P. 818300; C. 1938. I. 757. (Dän. P. 55 442 vom 3/6. 1937, ausg. 14/11. 1938.)  
DREWS.

**Howard G. Peterson**, New York, N. Y., V. St. A., *Reinigen von Alkohol*. Die Vor- u. Nachläufe einer n. Dest. werden nacheinander durch ein Filter, z. B. aus Diatomeenerde, u. dann über akt. Kohle geleitet, worauf sie zur Erhöhung des A.-Geh. gemeinsam dest. werden können. Hierdurch werden koll. u. geschmackverschlechternde Stoffe entfernt. (A. P. 2 141 798 vom 27/5. 1936, ausg. 27/12. 1938.)  
SCHINDLER.

**Shell Development Co.**, San Francisco, übert. von: **Theodore Evans**, Martinez, Cal., V. St. A., *Entwässern von Alkoholen* durch selektive Extraktion mittels gemischter aliphat. Äther bei azeotroper Destillation. Als Zusatzfl. sind z. B. für wss. Isopropylalkohol der Äthylbutyläther u. Methylamyläther, für wss. tert. Butylalkohol der Äthylbutyläther u. für wss. sek. Butylalkohol der Di-n-butyläther genannt. (A. P. 2 140 694 vom 23/12. 1935, ausg. 20/12. 1938.)  
SCHINDLER.

**Ernst Schwarz**, Bad Dürkheim, *Geschmacksverbesserung von Branntweindestillaten*, dad. gek., daß dem Gäransatz (Maische) HCHO oder solches abspaltende Stoffe in so geringen Mengen zugesetzt werden (etwa 40—70 mg HCHO je Liter), daß im Endprodukt kein HCHO mehr nachweisbar ist. (D. R. P. 668 866 Kl. 6b vom 22/9. 1935, ausg. 10/12. 1938.)  
SCHINDLER.

**Jules Charles Ghesquiers**, Frankreich, *Klären von Wein, Essig und dergleichen* durch Zusatz eines Gemisches aus Eiweiß, Tannin u. Bentonit. Beispielsweise Zus.:



845 Bentonit, 100 Blut, 30 Tannin, 25 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. (F. P. 835 530 vom 21/3. 1938, ausg. 23/12. 1938.) SCHINDLER.

**Munk & Schmitz A.-G.**, Köln-Poll, *Verfahren zur Haltbarmachung von Süßmosten unter Anwendung der Kohlensäuredruckbehandlung*, dad. gek., daß es in zwei Stufen durchgeführt wird, derart, daß in erster Stufe eine Behandlung der Süßmoste durch Einlagerung unter einem Kohlensäuredruck (I) stattfindet, der einem Kohlensäuregeh. der behandelten Fl. von etwa 1,5% CO<sub>2</sub> entspricht u. die Wasserstoffionenkonz. in der Fl. nach der sauren Seite so erhöht, daß eine Gärung verhindert u. daß in zweiter Stufe die Aufbewahrung unter einem weitgehend verminderten I fortgesetzt wird. (Schwz. P. 198 960 vom 22/3. 1937, ausg. 1/10. 1938.) KETTNER.

**Arturo Marescalchi**, L'analisi del vino e la ricerca delle sofisticazioni. Mosti, filtrati, vini. Edizione completamente rifatta a cura di **Mario Salvezza**. Casale Monferrato: F.lli Marescalchi. 1938. (VIII, 230 S.) 16°. L. 10.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**Paul W. Allen**, *Die Technik der Lebensmittelkonservierung ahmt die Natur nach. Bakterien, Freunde und Feinde der Lebensmittelindustrie*. Schilderung moderner Konservierungsmethoden. (Milk Plant Monthly 27. Nr. 12. 51—55. Dez. 1938. Univ. of Tennessee.) SCHLOEMER.

**R. Heiss**, *Über das Einfrieren von Lebensmitteln*. Sammelbericht, Beschreibung neuerer Verf. u. App. mit Abbildungen. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 1. 649—57. 1938. Karlsruhe.) GROSZFELD.

**T. H. Fairbrother**, *Handel und Forschung im Gebiet des Getreides*. Kurzer Fortschrittsüberblick 1938. (Food Manuf. 14. 16—17. Jan. 1939.) HAEVECKER.

**Heinz Gehle**, *Wo stehen wir in der Weizenvorbereitung?* Beschreibung der Einrichtung u. Wrkg.-Weise des Radiatoren- u. Vakuumvorbereiters, sowie der Genauigkeit der verschied. Temp.-Meßgeräte. (Mühle 75. 609—12. 76. 1—3. 6/1. 1939.) HAEV.

**H. Haevecker**, *Auswuchs*. Zusammenfassende Darst. über Entstehung, chem. Veränderung, Erkennung u. Nachweis von Auswuchs im Getreide u. Mehl, sowie Verarbeitung von auswuchshaltigem Weizen- u. Roggenmehl. (Mühle 76. 35—40. 13/1. 1939.) HAEVECKER.

**C. D. Smith**, *Mehlranzigkeit. Eine Erklärung der Entstehungsursachen und Vorschläge zu ihrer Kontrolle in der Mühle*. Vollständige Reinigung des Weizens, schonende Behandlung u. Abscheidung des Keimlings, niedriger W.-Geh. des Mehles u. im Sommer kurze Lagerzeiten verhindern die Entw. der Ranzigkeit. (Amer. Miller 66. 20—21. 79—81. Dez. 1938.) HAEVECKER.

**K. Mohs**, *Die Enthäutung des Roggens mittels des Pegroverfahrens*. Verss. bestätigten die bisher behaupteten Vorteile des Verf., bestehend in einer höheren Mehlausbeute bei gleichem Aschengeh. der Mehle u. einer besseren Backfähigkeit. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 1. 622—29. 1938. Berlin, Inst. f. Müllerei.) GROSZFELD.

**Hugo Kühl**, *Nährmehle und Kindermehle*. Bewertungsmerkmale von Nähr- u. Kindermehlen sowie einigen Spezialhandelsprodukten. (Mühle 76. Nr. 1. 3—5. 6/1. 1939.) HAEVECKER.

**Sybil Woodruff, Evelyn Chambers und Helen Klaas**, *Untersuchung über die Verwertung von Eiweißextrakten der Sojabohne als Nahrungsmittel*. Fein gemahlene Sojabohnen wurden mit W. bei Zimmertemp. extrahiert, der Extrakt wurde mit Essigsäure bei p<sub>H</sub> = 5,0 gefällt. Das gefällte Prod. enthielt 92% Protein, war geschmacklos u. schäumte nicht. Es enthielt 52,6% des ursprünglich in der Ausgangssubstanz vorhandenen N. Seine Verwendung als zusätzliches u. billiges eiweißreiches Nahrungsmittel wird besprochen. (J. agric. Res. 57. 737—46. 15/11. 1938. Illinois, Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

**E. Kemmer und G. Walter**, *Druckfestigkeitsmessungen und chemische Untersuchungen an Apfelfrüchten*. Verss. über den Druckfestigkeitsverlauf mit dem Druckmesser nach KEMMER (Abb. im Original) zeigten eindeutig, daß keine Beziehung zwischen Pflücktermin u. Druckfestigkeit besteht. Auch der Standort ruft größere Unterschiede hervor. Eine Feststellung des besten Zeitpunktes zur Entnahme der Früchte vom Lager ist nicht möglich, weil auch auf dem Lager die einzelnen Früchte ihre unterschiedliche Härte bewahren. Die große Bedeutung des Pflücktermins beweisen chem. Analysen, wobei mit wenigen Ausnahmen die später geernteten Früchte am besten abschnitten.



Ihr Zuckergeh. war oft um 2% höher als bei früher Ernte. In Übereinstimmung damit stehen Geschmacksproben, die meist mit den chem. Analysen gute Übereinstimmung zeigten. Prüfung der Früchte nach Kronenseite, Unterlage u. Herkunft bewiesen, daß zahlreiche Faktoren bei der Beurteilung der Fruchtgüte auch bei Früchten von dem gleichen Standort zu berücksichtigen sind. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 1. 700—24. 1938. Berlin.)

GROSZFELD.

**H. A. Schweigart** und **E. Kellner**, *Physikalisch-chemische Messungen an verschieden eingelagertem Spargel*. Bei verschied. Temp. u. Verpackungsstoffen gelagerte Spargelproben zeigten zunehmende Säuerung, ausgedrückt in Änderung der elektrolyt. Leitfähigkeit u. des  $p_H$ . Diese Änderungen sind abhängig von der Lagertemp. u. verlaufen bei höherer Temp. schneller als bei niedrigerer. Bei 1° blieb Spargel 11 Tage lang vollkommen frisch. Bei ungewaschenem Spargel ist die Säuerung stärker als bei gewaschenem. Der Einfl. der Verpackungsart war dabei nur geringfügig. Ungeeignet für die Feststellung der Konz.-Änderung während der Lagerung war der Brechungs-exponent. Die Ergebnisse der physikal. Messungen zeigten gute Übereinstimmung mit dem Sinnenbefund u. den bei den Atmungsvers. auftretenden Erscheinungen. (Vorrats-pflege u. Lebensmittelforsch. 1. 724—33. 1938. Berlin.)

GROSZFELD.

**Harriet Morgan Fyler** und **J. T. Manchesian**, *Wirkung der Aufbewahrung auf die Auslaugung von Mineralstoffen und Stickstoff aus Spargel und Erbsen während des Kochens*. Ergebnisse für die Aufbewahrung bei 35° F während verschied. langer Zeit auf die Auslaugung von Mg, Ca, P u. N aus Spargel u. Erbsen nach Kochen u. Dämpfen u. auf den Rohfasergehalt. Bei jeder Aufbewahrungsperiode waren die Verluste nach Kochen größer als nach Dämpfen. Nahezu 4-mal soviel Trockensubstanz (Zucker, Stärke, Proteinstoffe, Salze) bei Spargel u. 3-mal soviel Erbsen wurde aus den gekochten Prodd. gegenüber den gedämpften ausgezogen. Der Verlust an Mg, Ca u. P betrug das 4-fache bei Spargel, bei Erbsen das Doppelte an Mg u. C, hier aber an Ca nur wenig mehr. Bei Spargel war die Verlustreihenfolge für beide Behandlungsarten  $> Mg > Ca > P$ , bei Erbsen  $Mg > P > Ca$ . Die Geschwindigkeit der Auslaugung aus Spargel sank bei beiden Verff. schnell in den ersten 48 Stdn. u. dann allmählich mit Zunahme der Aufbewahrungsdauer. Bei Erbsen sank sie allmählich während der ganzen Aufbewahrungsperiode. Bei Spargel beruht die Anfangsabnahme wahrscheinlich auf schnellem Übergang der Elemente in weniger lösl. organ. Formen. An N wurde aus gekochten Erbsen u. Spargel mehr ausgezogen als aus gedämpften, mehr aus Erbsen als aus Spargel. Der Rohfasergeh. von ungekochtem Spargel variierte in den verschied. Aufbewahrungsperioden nicht wesentlich. Erbsen indes wurden meßbar härter während der Lagerung, am meisten stieg die Rohfaser in den ersten 24 Stunden. Erbsen u. Spargel, geerntet u. aufbewahrt unter geeigneten Temp.- u. Feuchtigkeitsverhältnissen für mehr als 48 Stdn. behalten mehr von ihren Mineralbestandteilen nach Kochen oder Dämpfen, als wenn sie sofort nach der Ernte gekocht werden. Die Geschwindigkeit der Auslaugung ist nicht nur von dem einzelnen Element abhängig, sondern auch von der W.-Menge, die damit in Berührung kommt u. das Gemüse durchdringt. Aus diesem Grunde behalten gedämpfte Gemüse mehr von ihren Bestandteilen zurück als gekochte. (Hilgardia 11. 295—314. Juni 1938. California, Agricult. Experiment Station.)

GROSZFELD.

\***A. G. van Veen**, *Über Cassaveblätter, ein hochwertiges Blattgemüse*. Junge Cassaveblätter, die auf Java besonders der ärmeren Bevölkerung als Nahrungsmittel dienen, enthalten an Trockensubstanz 23—28, Rohprotein über 8, Lipoide 1,2%, Ca, P, Fe; an Carotin 130—160 i. E., an Ascorbinsäure 1,5—1,8 mg/g, an B<sub>1</sub> 1 i. E. je g, Lactoflavin 4,3  $\gamma$ /g. Durch Kochen u. Dämpfen verschwindet das anfangs vorhandene HCN schnell. Vom Rohprotein sind rund 75% Reineiweiß. (Geneeskundig Tijdschr. voor Nederlandsch-Indië 78. 2548—52. 1938. Batavia, EYKMAN-Instituut. Sep.) Gd.

**Franz Lozet**, *Der Einfluß der Lipase auf den Geschmack des Kaffees*. Bei Kaffee von schlechtem Geschmack scheint die Lipasewrkg. größer zu sein als bei Kaffee von gutem Geschmack. Der hohe Fettgeh. des Kaffees erklärt, daß bei höherem Lipasegeh. die erhöhte Menge freier Fettsäuren den Geschmack verschlechtert. (Agricoltura 41. 212—15. Nov. 1938.)

GROSZFELD.

**E. L. Reichart**, *Vergleich frisch kondensierter und gefrorener kondensierter Magermilch als Quelle für die Trockenmasse in Eiskrem*. (Vgl. C. 1938. II. 1147.) (Proc. Annu State Coll. Washington Inst. Dairying 11. 35—38. März 1938. Lincoln, Univ. of Nebraska.)

SCHLOEMER.



E. L. Reichart, *Einige Grundlagen des Gefrierens von Eiscrem.* (Vgl. C. 1938. II. 1147.) Proc. Annu. State Coll. Washington Inst. Dairying 11. 90—93. März 1938. Lincoln, Univ. of Nebraska.)

SCHLOEMER.

**Yuzuru Okuda**, *Chemische Untersuchungen über Büchsenfleisch.* Zur Unters. wurden die Muskelproteine einiger Hennen, verschied. Fische u. gewisser Tiere in Glasröhren 1 Stde. bei 130—140° erhitzt. Die [H<sup>+</sup>] aller Proteine zeigte eine Neigung, sich dem Neutralpunkt zu nähern. Etwa 20% des Protein-N wurde durch das Erhitzen in Pepton-, Peptid- u. Aminosäuren-N umgewandelt. Hierauf beruht die schnelle Zers. des Inhaltes von geöffneten Büchsen. N- u. S-Geh. der Proteine sinkt gewöhnlich beim Erhitzen, am meisten bei höheren p<sub>H</sub>-Werten; der P-Geh. bleibt in neutraler Lsg. fast unverändert, sinkt aber in saurer u. alkal., wodurch der C-Geh. steigt. Die Menge NH<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>S, die beim Erhitzen entstanden sind, steigen proportional zu dem p<sub>H</sub>-Wert der Lösung. Dies erklärt, daß bei schlechter Verzinzung der Dose u. bei hohem p<sub>H</sub> der Inhalt schneller verdirbt u. die Farbe schwarz wird. Proteinanalyse nach dem VAN-SLYKE-Verf. ergaben, daß die Abnahme des Gesamt-N, NH<sub>3</sub> u. Cystin, sowie die Zunahme des Melanin-N bes. bei erhöhtem p<sub>H</sub> gefunden wird. Die Menge Cystin, Arginin, Histidin u. Lysin in den Materialien zeigt Tendenz zur Abnahme in allen 3 Fällen, u. die gleichen Tendenzen waren sehr ausgeprägt bei Cystin bei den höheren, bei Lysin bei den niederen p<sub>H</sub>-Werten. Die Abnahme an Tryptophan durch das Erhitzen war sehr bedeutend. Der Geh. an Prolin zeigte keine Abnahme. Von Cystein u. Cystin ging beim Erhitzen immer ein Teil des einen in das andere über. Die Summe der beiden nahm aber immer ab u. die Zers. beider war ausgeprägter bei höherem p<sub>H</sub>, die Zers. von Cystein größer als von Cystin. Ein Teil des Protein-S ging beim Erhitzen in H<sub>2</sub>S, andere Sulfide, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. lösl. organ. S über. Die Menge dieser Stoffe war bei höherem p<sub>H</sub> der Lsgg. größer, wie z. B. bei der Zers. von Cystein u. Cystin. — Zur Prüfung auf Gehh. an Gasen u. Metallen in gelagerten Fleischkonservendosen wurden 1—15 Jahre alte Konserven mit folgendem Ergebnis geprüft: Unter den Gasen war bei der Mehrzahl der Büchsen N<sub>2</sub> am reichlichsten vorhanden. In einigen alten Büchsen überwog aber oft H<sub>2</sub>. Der O<sub>2</sub>-Geh. im Verhältnis zu N<sub>2</sub> war viel kleiner als in der Luft. Der CO<sub>2</sub>-Geh. war größer als in der Luft, stieg aber nicht wesentlich während der Lagerung. Freies NH<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>S lagen nur in Spuren vor. Das p<sub>H</sub> des Büchsenfleisches zeigt beim Lagern fast keine Änderung. Die Gehh. an Fe u. Sn von Büchsenfleisch u. -fisch war nahezu der H<sub>2</sub>-Menge proportional infolge Korrosion der Büchsenwand. Bei Krabben in Dosen mit Lachsschicht wurde fast keine Zunahme des Geh. an Fe, Sn u. H<sub>2</sub> gefunden. Ungewöhnliche H<sub>2</sub>-Zunahme in einigen sehr lange aufbewahrten Büchsen hatte in einigen Fällen zur Bombage geführt. — Zur Unters. auf Bldg. von CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> beim Einkochen u. Lagern dienten zugeschmolzene Glasröhren mit einem bestimmten Fleisch, Sn- u. Fe-Pulver gefüllt u. Lsgg. von verschied. p<sub>H</sub> mit folgendem Ergebnis: Die Erzeugung von CO<sub>2</sub> während der Einkochung stieg in der Regel in Ggw. von Fe etwas mehr als in Ggw. von Sn allein. Je länger die Erhitzungszeit, um so höher war die Zunahme. Die Bldg. von CO<sub>2</sub> während der Lagerung stieg allmählich in Ggw. von Sn allein, sank aber in Ggw. von Fe. Die Abnahme scheint dadurch bedingt zu sein, daß das durch allmähliche Oxydation gebildete CO<sub>2</sub> aus Fe FeCO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub> bildet. Die Bldg. von CO<sub>2</sub> scheint in gewisser Beziehung mit dem p<sub>H</sub> des Fleischsaftes u. der Art des Fleisches in Beziehung zu stehen, ein Zusammenhang mit der Frische des Fleisches ist aber nicht deutlich. Entstehung von H<sub>2</sub> beruht hauptsächlich auf Ggw. von Fe, nur wenig auf der von Sn. In Ggw. von Fe steht die H<sub>2</sub>-Bldg. in enger Beziehung zur [H<sup>+</sup>] von Fleischsaft. Je größer dessen Konz., um so stärker die Bildung. Sie steigt proportional zur Dauer des Erhitzens u. der Aufbewahrung. Die Art u. Frische des Fleisches hat mehr oder weniger Einfl. auf die H<sub>2</sub>-Bldg. aus dem Dosenmaterial. Die Menge des gebildeten CO<sub>2</sub> war im allg. sehr klein im Vgl. zum H<sub>2</sub>. — Verss. über chem. Änderungen der Proteine u. Fette, sowie des Nährwertes von lange aufbewahrtem Büchsenfleisch ergaben folgendes: Die Proteine aus frischem u. 2—15 Jahre alten Dosen von Rindfleisch enthielten nahezu gleiche Mengen N, aber verschied. Aschengehh., um so mehr Asche, je älter die Dose war. Proteinanalysen nach VAN-SLYKE ergaben keine großen Unterschiede u. damit auch nicht im Nährwert. Ebenso führten SZ., VZ., EZ., JZ., AZ., HEENER-Zahl u. RMZ. der Fette zu keinen wesentlichen Unterschieden, außer daß mit dem Alter der Konserven die SZ. stieg. Die Probe auf Vitamin A nach CARR-PRICE war in allen Fällen negativ. Bei Fütterung an Albinoratten zeigten die Pulver aus 2—15 Jahre altem Rindfleisch u. 1—5 Jahre alten Krabbenkonserven nur geringe Unterschiede. Bei Fütterung übermäßiger Mengen Fe oder Sn in Form der Chloride



an Ratten erwies sich Fe als schädlicher als Sn. (Bul. Sci. Fak. Terkultura, Kjušu Imp. Univ. Fukuoka, Japanujo 8. 27—30. Juli 1938. [Nach engl. Ausz. ref.]) GD.

**W. Schwartz**, *Die Arbeitsweise in der englischen Hochseefischerei*. Beschreibung der Behandlung u. Verschickung der gefangenen Fische im Vgl. zur deutschen Arbeitsweise. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 1. 684—91. 1938. Karlsruhe.) GD.

**H. Metzner, R. Hutschenreuter und H. Oeser**, *Zur Frischhaltung von Seefischen*. Bemerkungen zu LÜCKE (vgl. C. 1938. II. 1695). Neuere Verss. ergaben, daß durch die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung eine Schönung nicht eintritt. Verdorbene Fische lassen sich durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht in konsumfähigen Zustand bringen. Die behandelten Fische besitzen aber eine wesentlich längere Haltbarkeit als unbehandelte. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 1. 613—22. 1938. Hamburg-Altona.) GROSZSFELD.

**Ina Stanley**, *Vergleichende direkte mikroskopische Untersuchung der Markenmilch von 10 Meiereien von Indianapolis*. Vgl. der direkten mkr. Unters. mit der Plattenmeth., wobei der direkten Meth. der Vorzug gegeben wird. (Butler Univ., botan. Studies 4. 85—92. Dez. 1938. Indianapolis, Indiana, Butler Univ.) SCHLOEMER.

**G. Reif und H. J. Steinbeck**, *Versuche über das Verhalten von Aluminium und Aluminiumlegierungen gegen Milch*. Es wurden unbehandelte blanke Aluminiumbleche vom Reinheitsgrad 99,5 u. 99,8<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, nach dem modifizierten BAUER-VOGEL-(MBV)-Verf. behandelt, sowie eloxierte Al-Bleche, ferner die unbehandelten u. die in gleicher Weise behandelten Al-Legierungen Pantal, Mangal u. BSS geprüft. Die nach Beendigung der Verss. sichtbare Veränderung der äußeren Beschaffenheit der Bleche war am geringsten bei den im Oxalsäurebad eloxierten u. bei den MBV-behandelten Blechen. Bei den blanken unbehandelten Blechen waren die Reinaluminiumbleche wenig angegriffen, die Legierungen etwas stärker. Die im Schwefelsäurebad eloxierten Bleche zeigten durchweg die deutlichste Angriffswirkung. Beurteilt man die Güte der Bleche nach den an die Milch abgegebenen Al-Mengen, so haben auch die im Oxalsäurebad eloxierten Bleche am besten bewährt. Beinahe ebensogut schnitten die MBV-behandelten Bleche ab, etwas weniger gut die unbehandelten blanken Bleche, während die im Schwefelsäurebad eloxierten Bleche die geringste Widerstandsfähigkeit zeigten. Zwischen der nach den Verss. aufgetretenen Änderung der äußeren Beschaffenheit der Bleche u. der Größe der an die Milch abgegebenen Al-Mengen besteht bei den einzelnen Blechen eine weitgehende Übereinstimmung. Die Legierungen bewähren sich gegenüber Milch besser als gegenüber Obsterzeugnissen. Da Legierungen größere Härte u. bessere Widerstandsfähigkeit gegen mechan. Einwirkungen, wie Stoß usw., als das Reinaluminium besitzen, ist die chem. Widerstandsfähigkeit der Legierungen der Milch gegenüber von besonderem Wert. Das Verh. gegen Reinigungsmittel wurde nicht geprüft. (Z. Unters. Lebensmittel 76. 538—43. Dez. 1938. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) SCHLOEMER.

**Ben D. Moses**, *Elektrische Pasteurisierung der Milch*. An Hand einer schemat. Zeichnung wird die elektr. Pasteurisierung der Milch erklärt. Die Meth. hat größere Vorzüge, u. a. ist die Zahl der Bakterien, bes. der pathogenen, niedrig; die Kontrolle ist automat.; keine lokale Überhitzung; Wirtschaftlichkeit usw. (Agric. Engng. 19. 525—26. Dez. 1938.) SCHLOEMER.

**M. Seelemann und G. Sieg**, *Zur Frage der Hitzewiderstandsfähigkeit der Brucella abortus (des Abortus Bang-Bakteriums) und ihre Bedeutung für die Pasteurisierung der Milch*. Bangbakterien zeigen zum Teil eine bemerkenswerte Resistenz; nach 30 bis 50 Min. Erhitzungsdauer bei 62° waren auf Staffethagar bzw. Lackmusemilch noch Kulturen zu erzielen. Zum Teil waren die Bangbakterien bereits abgetötet. Es traten auch Sprungwerte auf, d. h. es kam vor, daß Milch nach 20 Min. Erhitzungsdauer wieder positiv war, die schon nach 6 Min. einmal negativ war. Eine gleiche Erscheinung wurde von LEMBEKE bei Colibakterien festgestellt. Bangbakterien aus Dauerausscheidern zeigten nur geringe Hitzeresistenz. Nach Tierpassage war eine Steigerung der Resistenz nicht feststellbar. Vff. ziehen aus den Verss. die für die Zulassung von Milcherhitzungsapp. notwendigen Folgerungen. (Molkerei-Ztg. 52. 3047—50. 23/12. 1938. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtschaft.) SCHLOEMER.

**August Püchler**, *Beitrag zur elektiven Züchtung des Streptococcus agalactiae und der Brucella Bang*. Unters. einer Reihe verschied. Substanzen auf elektive Hemmwirkg. gegenüber Streptococcus agalactiae u. der Brucella Bang u. anderen saprophyt. Keimen der Milch. Die Hemmwirkg. ist zwar etwas differenziert, jedoch reicht die Verschiedenheit für eine elektive Züchtung nicht aus. (Milchwirtschaftl. Forschg. 19. 385—88. 2/12. 1938. Wien, Tierärztl. Hochschule.) SCHLOEMER.