

Chemisches Zentralblatt

1939. I. Halbjahr

Nr. 15

12. April

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

G. P. Baxter, M. Guichard, O. Hönigschmid und R. Whytlaw-Gray, *Neunter Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie*. (8. Bericht vgl. C. 1938. II. 249.) In die internationale Tabelle der At.-Geww. wird neu aufgenommen das At.-Gew. des Phosphors. $P = 31,02$ an Stelle von 30,98. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. Abt. A. 34—42. J. Amer. chem. Soc. 61. 223—28. 6/2. 1939.)

THILO.

* A. E. Brodsky, O. Ch. Scarre und V. A. Alexandrowitsch, *Die Fraktionierung der Sauerstoffisotopen durch Destillation von Wasser*. In einer im Original näher beschriebenen App. wurde durch fraktionierte Dest. von 150 ccm Flußwasser aus dem Dnepr nach 66 Stdn. ein D.-Zuwachs von 19,1 γ gefunden. Die Anteile von D u. ^{18}O betragen 11,9 bzw. 7,8 γ . Ein ähnliches Ergebnis zeigte auch ein 2. Vers. nach 47 Stunden. Die Trennung ist demnach für D wirksamer als für ^{18}O , wenn der stationäre Zustand noch nicht erreicht ist. Um die Anreicherung des W. an ^{18}O direkt zu beweisen, wurde der Vers. von JONES u. HALL (vgl. C. 1937. I. 3274) mit CO_2 statt mit Luft wiederholt. Die Dämpfe von 40 ccm des sd. Rückstandes des 2. Vers. wurden wiederholt über auf ca. 1300° erhitzten Platindraht mit trockenem CO_2 geleitet. Nach dem Durchleiten von 200 l CO_2 sank die D. um 2,7 γ . Nach weiterem Durchleiten von 570 l CO_2 wurde eine weitere Erniedrigung um 5,0 γ beobachtet, also der ganze Überschuß von ^{18}O wurde durch ^{16}O des CO_2 durch Austausch ersetzt. Durch Brechungsindexmessungen konnte nachgewiesen werden, daß die D.-Abnahme durch die Verminderung von ^{18}O verursacht worden war. (Acta physicochim. URSS 7. 469 bis 472; J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 10. 538—39. 1937. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Chem. techn. Inst. u. Pissarschewski-Inst. f. phys. Chem.)

KLEVER.

John C. Bailar jr., *Die Koordinationstendenz der metallischen Ionen*. Kurze Übersicht über die Fähigkeit der Metallionen, als Zentralatome in komplexen Ionen zu wirken. (Chem. Reviews 23. 65—75. Aug. 1938. Urbana, Illinois, Univ. Dep. of Chemistry.)

THILO.

G. A. L. Smith, *Selenoxychlorid als Lösungsmittel*. Vf. berichtet zusammenfassend über das $SeOCl_2$ -Solvosyst., in dem sich das $SeOCl_2$ als nichtwss. Lösungsm. betätigt — ähnlich wie z. B. das SO_2 (vgl. z. B. JANDER u. Mitarbeiter, C. 1937. II. 2325) in den analogen Systemen. Die Dissoziation des $SeOCl_2$ geht nach der Gleichung $2 SeOCl_2 \rightarrow (SeOCl \cdot SeOCl)_2 + Cl^-$ vor sich. Bei der Elektrolyse von $SeOCl_2$ bildet sich Cl_2 an der Anode u. braunes $SeOCl$ an der Kathode. Wird KCl in $SeOCl_2$ elektrolysiert, so entstehen Cl_2 an der Anode u. SeO_2 u. $SeOCl$ an der Kathode. Letzteres bildet beim Zugeben von H_2O elementares Selen. Auf Metalle (Cu, Pb, Co, Ni, Fe, Sn, Ag) wirkt das $SeOCl_2$ unter Bldg. von Metallchloriden, SeO_2 u. $SeOCl$, z. B. nach: $3 Cu + 6 SeOCl \rightarrow 3 Cu^{++} + Se_2Cl_2 + 2 SeO_2 + 2 SeOCl_2$; $3 Cu^{++} + 6 Cl^- \rightarrow 3 CuCl_2$. Nichtmetallechloride, die im $SeOCl_2$ -Syst. als Säuren wirken, reagieren nach dem Schema: $TiCl_4 \cdot 2 SeOCl_2 \rightarrow (SeOCl)_2^{++} + TiCl_6^{--}$. SO_3 als Beispiel eines Oxydes liefert $[SeOCl]^+ [SO_3Cl]^-$. Mit „Basen“ z. B. NH_3 reagiert $SeOCl_2$ nach: $NH_3 + SeOCl_2 \rightarrow NH_3SeOCl^+ + Cl^-$. Nach Verss. des Vf. liefert Pyridin mit $SeOCl_2$ ein Monosolvat (beide in eiskaltem Cl_4 gelöst) nach: $C_5H_5N + SeOCl_2 \rightarrow (C_5H_5NSeOCl)^+ + Cl^-$; ähnlich verhält sich Chinolin. Die Chloride u. Hydroxyde der Metalle (Alkalien, Erdalkalien) wirken als Basen, in denen das OH^- bzw. Cl^- -Ion die Elektronendonatoren sind. Aus $CaCl_2$ u. $SnCl_4$ in $SeOCl_2$ gelöst schieden sich Krystalle der Zus. $CaSnCl_3 \cdot 3SeOCl_2$ aus. Es werden konduktomet. Titrationen in $SeOCl_2$ -Lsgg. ausgeführt. Pyridin (Py) zeigt bei Titration mit $SnCl_4$ mehrere Knickpunkte bei den Verhältnissen: 3 Py · 1 $SnCl_4$, 2 Py · 1 $SnCl_4$, 1 Py · 2 $SnCl_4$, 1 Py · 1 $SnCl_4$. KCl zeigte Knickpunkte bei 1 KCl · 1 $SnCl_4$,

* Schwere Wasserstoff vgl. S. 3118, 3122, 3124, 3134, 3143, 3147, 3148, 3155, 3214.

1 $\text{KCl} \cdot 2 \text{SnCl}_4$; CaCl_2 bei 1 $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{SnCl}_4$, 1 $\text{CaCl}_2 \cdot 1 \text{SnCl}_4$, 3 $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{SnCl}_4$; Pyridin mit FeCl_3 Knickpunkte bei 1 $\text{Py} \cdot 1 \text{FeCl}_3$; 2 $\text{Py} \cdot 1 \text{FeCl}_3$; 3 $\text{Py} \cdot 1 \text{FeCl}_3$. Mit SO_2 bei 1 $\text{Py} \cdot 1 \text{SO}_2$; 2 $\text{Py} \cdot 1 \text{SO}_2$. Mit AsCl_3 bei 1 $\text{Py} \cdot 2 \text{AsCl}_3$; 1 $\text{Py} \cdot 1 \text{AsCl}_3$; 2 $\text{Py} \cdot 1 \text{AsCl}_3$. Vf. schlägt folgende allg. Säuren-Basendefinition vor: „Ein gelöster Stoff ist eine Säure, wenn seine Moll. (neutral oder geladen) den Moll. oder Ionen des Lösungsm. gegenüber Acceptoren für ein Elektronenpaar sind. Ein gelöster Stoff ist eine Base, wenn seine Moll. (neutral oder geladen) den Moll. oder Ionen des Lösungsm. gegenüber Elektronenpaarotoren sind.“ (Chem. Reviews 23. 165—85. Aug. 1938. New York, Brooklyn, Polytechnic Inst.)

THILO.

M. v. Laue, *Bemerkung zu der Arbeit „Ordnung und Umwandlungen in kondensierten Phasen“ von F. C. Frank und K. Wirtz.* (Vgl. C. 1939. I. 318.) Umwandlungen zweiter Art innerhalb einer Phase bedeuten keinen Widerspruch zum zweiten Hauptsatz. Umwandlungen oder Phasenübergänge dritter Art bedürfen noch in jedem einzelnen Fall weiterer Prüfung. Es wird vorgeschlagen, die Doppelbedeutung des Wortes „Umwandlung“ durch die Benennung „Umordnung“ zu ergänzen, die Zweideutigkeit vermiede u. den mol. Vorstellungen entspräche. (Naturwiss. 26. 757. 18/11. 1938.)

H. SCHÜTZA.

* **Robert Lepsoe**, *Chemie der Schwefeldioxydreduktion. Thermodynamisches.* Die zur Berechnung von Gleichgewichten notwendigen Daten werden zusammengestellt. Im Bes. werden die Gleichgewichte zwischen SO_2 , CO , CO_2 , CS_2 u. COS , sowie H_2 u. S , H_2S u. SO_2 , SO_2 u. CH_4 näher erörtert. (Ind. Engng. Chem. 30. 92—100. Jan. 1938.)

H. SCHÜTZA.

H. A. C. Mc Kay, *Kinetik von Austauschreaktionen.* Es wird darauf hingewiesen, daß bei Austauschrkk. die Konz. der Rk.-Partner als Funktionen der Zeit nicht von der Ordnung der Rk. abhängen, daß man also aus der Konz.-Zeitkurve keine Rückschlüsse auf die Rk.-Ordnung ziehen kann. (Nature [London] 142. 997—98. 3/12. 1938. London SW 7, Imper. Coll. of Sci. and Technol.)

REITZ.

** **Hideo Matsuyama**, *Thermische Analyse einer Reaktion zweiter Ordnung.* Die Meth. von HORIBA u. ICHIKAWA der therm. Analyse einer chem. Rk.-Geschwindigkeit wird auf homogene Rkk. 2. Ordnung in fl. Systemen erweitert u. auf die Rk. zwischen schwefeliger Säure u. Jodsäure in wss. Lsg. angewandt. Die Ergebnisse von SKRABAL u. ZAHORKA (C. 1927. I. 2874) hinsichtlich dieser Rk. können im wesentlichen bestätigt werden. (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 14. 343—47. Nov. 1938. Kyoto, Imper. Univ., Chem. Inst. [Orig.: engl.]

REITZ.

N. W. Tokarew und **N. I. Nekrassow**, *Entflammung und Selbstenflammung von Ammoniak und Stickstoff-Wasserstoffgemischen.* (Acta physicochim. URSS 7. 837 bis 848. 1937. — C. 1938. I. 252.)

KLEVER.

E. M. Stoddart, *Die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd.* (Vgl. auch STODDART, C. 1938. II. 3663.) Die alte Streitfrage, ob die Rk. zwischen O_2 u. NO nach intensivem Trocknen der Gase ausbleibt oder nicht, wird wieder aufgegriffen. Die Vers. werden in einer hahnfreien Glasapp. ausgeführt, als Trockenmittel dienen P_2O_5 u. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Die Beobachtung BAKERS, daß zwischen den intensiv getrockneten Gasen keine Rk. eintritt, kann wiederholt werden, wenn man nur dafür sorgt, daß das Mischen völlig in dem O_2 enthaltenden Gefäß stattfindet. Ein Zusatz von W. zu diesem nicht-reakt. Gasgemisch hat dann keinen Einfl., die Verhinderung der Rk. ist also allein den Oberflächenbedingungen des Rk.-Gefäßes zuzuschreiben, während das Trocknen der Gase selbst keinen Einfl. hat. Es wird angenommen, daß durch das Trocknen der adsorbierte W.-Film von den Glasoberflächen entfernt wird u. daß dadurch die Oberfläche befähigt wird, einen vollständigen Gasfilm zu adsorbieren. Wenn dieser Gasfilm aus O_2 besteht, tritt in den gemischten Gasen keine Rk. ein. Wenn der Gasfilm aus NO gebildet wird, ist eine Rk. möglich. — Es wird eine Theorie aufgestellt, welche alle bekannten Beobachtungen über das Trocknen von O_2 u. NO auf die Rk. zwischen den beiden Gasen zu erklären vermag. Es wird angenommen, daß die NO -Moll. sich vorübergehend in Form eines Komplexes assoziieren können, dessen Lebensdauer mit steigender Temp. schneller abnimmt, als seine Bldg.-Geschwindigkeit zunimmt, woraus sich der negative Temp.-Koeff. der Rk. ergibt. Der Komplex bildet sich am leichtesten heterogen, wenn die NO -Moll. durch Absorption an Glasoberflächen in enger Nachbarschaft gehalten werden. Die Rk. findet anschließend homogen zwischen diesen Komplexen u. O_2

*) Gleichgewichte in organ. Systemen s. S. 3141—3143, 3149, 3150.

***) Kinetik von Rkk. organ. Verbb. s. S. 3143—3146.

statt. Unter solchen Vers.-Bedingungen, unter denen der Komplex sich nicht bilden kann, also z. B. wenn NO in O₂ hineinströmt in einem Gefäß, dessen Wände mit fest adsorbiertem O₂ bedeckt sind, tritt keine Rk. ein. Die Annahme BODENSTEINS (C. 1922. III. 231), daß die Rk. homogen in einem Dreierstoß stattfindet, ist nicht aufrecht zu erhalten. (J. chem. Soc. [London] 1939. 5—12. Jan. Leicester, Coll. of Technol.) REITZ.

Max Bodenstein und Zoltán Szabó, *Über den thermischen Zerfall des Chlormonoxyds*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 825 referierten Arbeit. (Mat. Természettudományi Értesítő A. M. Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] 57. 613—23. 1938. Berlin, Univ., Physikal.-chem. Inst. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

A. Skrabal, *Der Zeitgesetzwechsel der Chloratbildung in den Chlorbleichlaugen*. Es wird gezeigt, daß sich die einzelnen Zeitgesetze der Kinetik der Halogenatbildung, in Halogenbleichlaugen auf ein allg. Zeitgesetz zurückführen lassen, das durch Degenerierung in Grenzzeitgesetze übergeht, in welchen das bleichende Halogen entweder in der 2. oder in der 3. Potenz seiner Konz. vorhanden ist (vgl. auch C. 1934. II. 1600). Bei irreversiblen Verlauf der Halogenatbildung ergibt sich als allg. Zeitgesetz:

$$-d[\text{HXO}]/dt = k_1 k_3 P Q [\text{H}^+] [\text{X}^-] [\text{HXO}]^2 / \{k_3 [\text{H}^+]^2 [\text{X}^-] + k_3 Q [\text{HXO}]\}$$

wobei P u. Q Gleichgewichtskonstanten der Gleichgewichte zwischen HXO bzw. $\text{HXO}_2 + \text{X}_2$ u. HX_3O_2 bedeuten. Für die Chlorrk. gilt das Zeitgesetz der 3. Potenz nur angenähert; die nach letzterem berechneten Koeff. zeigen daher einen Gang. Einige der Messungen von SKRABAL u. BERGER (C. 1937. II. 1754) u. SKRABAL u. SKRABAL (C. 1938. I. 3879) an Chlorbleichlaugen werden auf Grund des allg. Zeitgesetzes neu berechnet, wobei sich gangfreie Koeff. ergeben, aus welchen die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure mit Werten zwischen 3,35 u. $5,67 \cdot 10^{-8}$ in Übereinstimmung mit dem bekannten Werte dieser Konstanten berechnen läßt. — Die Verschiedenheit der Zeitgesetze für die einzelnen Halogene wird auf Grund des allg. Gesetzes diskutiert. (Mh. Chem. 72. 200—12. Dez. 1938. Graz, Univ., Chem. Inst.) REITZ.

* B. Bruns, *Reaktionsmechanismus der Oxydation von Kohlenoxyd auf der Hopcalitoberfläche*. II. Rolle des vom Hopcalit gebundenen Wassers beim Katalyseprozeß. (I. vgl. C. 1938. I. 3300.) Der nach der Meth. von WHITZEL u. FRAZER hergestellte Hopcalit enthält beträchtliche Mengen fest gebundenen W., das bei Zimmertemp. u. langdauernder Entgasung nicht entfernt werden kann, sondern erst bei 180° bei gleichzeitiger Entgasung. Fest gebundenes W. enthaltender Hopcalit, wird leicht bei der CO-Oxydation in Ggw. von überschüssigem O₂ red., was zu einer Herabsetzung seiner Aktivität führt. Entwässerter Hopcalit dagegen weist eine erhöhte Aktivität auf u. verliert die Fähigkeit, sich während der CO-Oxydation in Ggw. von überschüssigem Sauerstoff zu red., d. h. besitzt eine konstante Aktivität. Die Abhängigkeit der auf Kosten des Sauerstoffs der Hopcalitoberfläche oxydierten CO-Menge von dessen Aktivität ist linear, was auf die Homogenität des akt. Teiles der Oberfläche hinweist, wobei die an O₂ reichen Oberflächenstellen akt. Stellen sind. (Acta physicochim. URSS 7. 875—82. 1937. Moskau, KARPOW-Inst. f. physikal. Chem., Labor. f. Adsorpt.-Katalyse.) KLEVER.

N. M. Morozov und M. J. Kagan, *Die Sorptionseigenschaften der Mischkatalysatoren*. II. Über die „Desorption“ des Ammoniaks bei der Vergiftung der Ammoniak-katalysatoren mit sauerstoffhaltigen Gasen. (I. vgl. C. 1937. II. 3855.) Vf. weisen nach, daß die in den ersten Min. der Vergiftung von Katalysatoren bei der NH₃-Synth. mit sauerstoffhalt. Gasen beobachtete Abscheidung von NH₃ in Mengen, die die Gleichgewichtskonz. übersteigen, kein Desorptionseffekt des adsorbierten NH₃ ist. Die Abscheidung von NH₃ bei der Vergiftung erfolgt nur in Ggw. von Wasserstoff u. muß deshalb als Hydrierungseffekt des an der Oberfläche adsorbierten N₂ betrachtet werden. Unter der Einw. von Sauerstoff erfolgt eine Beschleunigung des Hydrierungsprozesses, wobei die Gesamtmenge des abgeschied. NH₃ nicht von der Ggw. des O₂ abhängt. Wenn der Stickstoff an der Oberfläche von mit Al₂O₃ u. K₂O promotiertem Eisen adsorbiert wird, dann ist seine Hydrierungsgeschwindigkeit größer als im Falle des Katalysators Fe + Al₂O₃, der keinen zweiten Promotor enthält. Die Gesamtmenge des hydrierten Stickstoffs ist jedoch an der Oberfläche von Fe + Al₂O₃ + K₂O fast zweimal kleiner als an der Oberfläche von Fe + Al₂O₃. Die Meth. der isolierten Hydrierung kann zur Best. der Gesamtmenge des an der Oberfläche der Katalysatoren

*) Photochem. u. katalyt. Rkk. organ. Verbb. s. S. 3145—3147.

im Moment der Rk. enthaltenen Stickstoffs benutzt werden. (Acta physicochim. URSS 8. 549—64. 1938. Moskau, Karpow-Inst. f. phys. Chemie.) KLEVER.

K. Iwanow und N. Kobosew, *Gewinnung von oxydischen Katalysatoren durch Fällung von Aerosolen. II. Über die Bildung von Zwischenphasenverbindungen bei der katalytischen Oxydation von Kohlenoxyd durch Eisenoxyd.* (I. vgl. C. 1938. I. 4275.) Es wurde die Kinetik der Oxydation von CO an 2 verschied. Fe_2O_3 -Präpp. (an niedergeschlagenem Aerosol u. an pulverförmigem Fe_2O_3) untersucht. Am niedergeschlagenen Aerosol nähert sich die Rk.-Ordnung der nullten, am Pulver der ersten Ordnung. Die Aktivierungsenergie ist für beide Katalysatoren die gleiche u. beträgt 8150 Cal. Die durchgeführte röntgenograph. u. mikrophotogr. Unters. der beiden Katalysatoren zeigte, daß während der Katalyse ein intensiver Prozeß der Umldg. der Krystalle vor sich geht, wodurch die Differenz in der ursprünglichen Größe der Krystalle sich verringert. Eine Verschiedenheit in der Korngröße bleibt jedoch bestehen. Bei der Katalyse zeigte sich eine so starke Absorption des CO, daß eine Bldg. von stöchiometr. bestimmten Verbb. der niederen Oxyde des Eisens mit CO vom Oxycarbonyltyp angenommen werden kann. Diese Aufnahme des CO hat den Charakter einer aktivierten Adsorption mit einer Aktivierungsenergie für das Pulver von 4450 Cal, u. für das Aerosol von etwa 2040 Cal. Es wird ein Mechanismus für die CO-Oxydation an Fe_2O_3 vorgeschlagen, bei dem Glieder der Rk.-Kette aus den als Zwischenphasen gebildeten Oxycarbonylverbb. des Eisens vom Typus $(\text{Fe}_x\text{O}_y) \cdot (\text{CO})_z$ bestehen. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 10. 1—17. Juli 1937. Moskau, Univ., Chem. Inst.) KLEVER.

A. Juliard und Cl. Herbo, *Untersuchungen über heterogene Katalyse. II. Studium der Promotorwirkung bei der Hydrierung des Benzols.* Im Anschluß an die Unters. der Promotorwrkg. bei der Umwandlung des Cyclohexans in Bzl. oder Methan (vgl. C. 1938. I. 3323) wird der Einfl. der qualitativen u. quantitativen Zus. bin. Katalysatoren mit Ni u. Co als Grundbestandteil auf ihre Wirksamkeit bei der Hydrierung des Bzl. in der Gasphase untersucht. Als Maß für die Aktivität der Mischkatalysatoren wird die stündliche Ausbeute an Cyclohexan genommen. (Darst. der bin. Katalysatoren vgl. l. c.) Zur Fixierung genauer, reproduzierbarer Vers.-Bedingungen werden Vorvers. gemacht, die sich auf den Einfl. der „Vorgeschichte“ der Katalysatoren, den Einfl. des Gesamtdruckes, den der Temp. der Gase, den Einfl. der Gesamtmenge bei gleicher Zus. C_6H_6 : H_2 , die Bedeutung der Menge an Katalysatormasse u. auf die „tox.“ Wrkg. des Bzl. beziehen. Unter Festlegung auf eine Vers.-Art findet man dann: 1. Reines Ni u. Co haben Promotorwrkg. derselben Größenordnung, die wahrscheinlich durch geringste Spuren von Oxyd bedingt ist. 2. Ni mit Beimengungen von Fe, Cu oder Cd hat keine katalyt. Wirksamkeit; dasselbe gilt für nur teilweise red. Mischungen an NiO- Fe_2O_3 u. NiO-CdO. Ni-Co-Mischungen haben Promotorwrkg. von der Größenordnung der reinen Metalle. 3. Ni mit Spuren von K-Salz erhöht die Wirksamkeit nicht, Spuren von Li- oder Mg-Oxyd üben zwischen 100 u. 200° eine erhöhende Wrkg. aus. 4. Geringe Mengen von CaCO_3 oder BaCO_3 setzen die Promotorwrkg. des Ni herab. 5. Die bin. Katalysatormischungen Ni- Al_2O_3 , Ni- Cr_2O_3 , Ni- CeO_2 , Ni-BeO u. Ni-ZnO sind sehr viel wirksamer als reines Ni. 6. Durch Beimengen geringer Mengen Al_2O_3 , Cr_2O_3 oder ZnO zum Co steigt die katalyt. Wirksamkeit. Zum Unterschied von Ni findet sich jedoch hier im Falle des Al_2O_3 u. Cr_2O_3 eine andere Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexan von der prozentualen Zus. des Katalysators u. von der Temp. (Methanldg.). Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die untersuchten Katalysatoren sich bei der Hydrierung des Bzl. u. bei der Dehydrierung des Cyclohexans analog verhalten. Die l. c. gegebene Erklärung der Ergebnisse kann auf den Fall der Hydrierung des Bzl. übertragen werden. (Bull. Soc. chim. Belgique 47. 717—69. Nov. 1938. Bruxelles, Univ., Fac. des Sciences.) HELMS.

Alexander Bork und A. A. Tolstopjatowa, *Katalysatorenvergiftung vom Standpunkt der Spezifität aktiver Zentren. VII. Kinetik der Äthylalkoholdehydation auf Aluminiumoxyd.* (VI. vgl. C. 1939. I. 2356.) Die Unters. der A.-Dehydrierung an Aluminiumoxyd (KAHLBAUM) zeigte, daß dieselbe nach der für die A.-Dehydrierung abgeleiteten Gleichung (vgl. S. 1937. I. 2089) $d m/d t = k_1 (M - m)/M$ abläuft, in der M = die Molzahl des in der Zeiteinheit ins Rk.-Rohr eintretenden Stoffes, m = die Molzahl des abreagierten Ausgangsstoffes bedeuten. Es zeigte sich ferner, daß das Verhältnis des Adsorptionskoeff. des W. zu demjenigen des A. bei der Hydratation bei 350° 0,65 beträgt. (Acta physicochim. URSS 8. 577—90. 1938. Moskau, Univ., Zelinski-Labor. für organ. Chem.) KLEVER.

Alexander Bork und A. A. Tolstopjatowa, *Katalysatorenvergiftung vom Standpunkt der Spezifität aktiver Zentren*. VIII. *Über die Orientierung der Alkoholmoleküle der homologen Reihe $C_nH_{2n+2}O$ bei der Alkoholdehydratation auf Aluminiumoxyd*. (VII. vgl. vorst. Ref.) In Fortführung der Unterss. über die Alkoholdehydratation an Al_2O_3 ergab sich, daß die Dehydratation der beiden isomeren Propylalkohole nach derselben Gleichung wie die A.-Dehydratation (vgl. vorst. Ref.) abläuft. Die relativen Adsorptionskoeff. des W. zu denjenigen des *n*-Propyl- u. *Isopropylalkohol* entsprachen den Verhältnissen bei der A.-Dehydratation. Diese Gleichheit der relativen Adsorptionskoeff. wird auf die gleiche Orientierung der Moll. der homologen Alkohole zur Katalysatoroberfläche zurückgeführt. (*Acta physicochim. URSS* 8. 591—602. 1938.) KLEVER.

Alexander Bork und A. A. Tolstopjatowa, *Katalysatorenvergiftung vom Standpunkt der Spezifität aktiver Zentren*. IX. *Über den Einfluß der Methylsubstituenten in den Alkoholmolekülen der homologen Reihe $C_nH_{2n+2}O$ auf die Aktivierungsenergie der Alkoholdehydratation auf Aluminiumoxyd*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Es wurde der Einfl. der Methylgruppen als Substituenten in den Alkoholmoll. auf die Aktivierungsenergie der Alkoholdehydratation auf Al_2O_3 untersucht. Die Aktivierungsenergie beträgt für *Äthyl-, n-Propyl- u. n-Butylalkohol* im Mittel 20220 cal/Mol., die Aktivierungsenergie von *Isobutylalkohol* 16450 cal/Mol., von *sek. Butylalkohol u. Isopropylalkohol* rund 16000 cal/Mol. Demnach wird durch die Einführung einer Methylgruppe in α -Stellung oder zweier Methylgruppen in β -Stellung die Aktivierungsenergie auf fast den gleichen Betrag herabgedrückt, während eine Substitution durch eine Methylgruppe in β - oder γ -Stellung ohne Einfl. auf die Aktivierungsenergie ist. (*Acta physicochim. URSS* 8. 603—16. 1938.) KLEVER.

Edward B. Maxted und Herbert C. Evans, *Der Verteilungsfaktor bei der katalytischen Giftigkeit*. Die Toxizität einer Reihe von Kontaktgiften gegenüber einem Pt-Katalysator wird, anstatt sie als Funktion der totalen Giftmenge zu betrachten, zu der tatsächlich an der Oberfläche des Katalysators adsorbierten Konz. des Giftes in Beziehung gesetzt. Als Kontaktgifte werden CN' , H_2S , AsH_3 , $(CH_3)_2S$ u. Zn'' verwendet. Als Standardrk. dient die katalyt. Hydrierung von Crotonsäure in Essigsäure. Die Ergebnisse sind vom Standpunkt der effektiven Homogenität der Oberflächen-elemente in Katalysatoren von Interesse. Sie sprechen nämlich für das Vorhandensein von wenigstens zwei Typen von wirksamen katalyt. oder adsorptiven Elementen, wobei alle Elemente eines Typs augenscheinlich untereinander äquivalent sind. (*J. chem. Soc. [London]* 1938. 2071—78. Dez. Bristol, Univ.) H. ERBE.

Alexander Findlay, *The phase rule and its applications*; rev. with the assistance of A. N. Campbell; 8th ed. New York: Longmans. 1939. (342 S.) 8^o. 3.00.

A₁. Aufbau der Materie.

Thomas H. Osgood, *Die Physik des Jahres 1938*. In einem zusammenfassenden Bericht werden besprochen: Absorption monochromat. Röntgenstrahlen; Ergebnisse der Kernphysik; Hochspannungsanlagen; Streuung langsamer Neutronen; Positronen; das schwere Elektron; die Höhenstrahlen; die Materie unter extremen Temp. u. Drucken; die Eig. dünner Filme; die M.-Spektrographie. (*Rev. sci. Instruments* 9. 377—98. Dez. 1938. Ohio, Toledo University.) THILO.

I. Je. Tamm, *Die Kernkräfte*. (Vgl. C. 1938. I. 2125. 1938. II. 1536.) Allg. Diskussion über die augenblicklichen Vorstellungen über die Kernkräfte u. die Grenzen ihrer Gültigkeit sowie die Möglichkeiten zur physikal. Deutung. (*Bull. Acad. Sci. URSS Sér. physique [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR Sserija fizitschesskaja]* 1938. 209—19. Moskau, Physikal. Inst. d. Akad. d. Wiss.) v. MÜFFLING.

J. T. C. Moore-Brabazon, *Deutungen des Atombaues*. Vf. bittet um Aufklärung über einige dem Laien unverständliche Punkte in der Theorie der Atomkerne: 1. Sind Elektron u. Proton trotz ihrer verschied. M. nur als Ladungsträger zu betrachten, oder ist der Ladungsträger im Proton das Positron? Die Neutronen ließen sich als Verb. des Protons mit einem Elektron auffassen. Das Neutron soll aber realiter kein Elektron enthalten. Falls es nur M. repräsentiert, wie ist dann die Theorie, daß M. elektr. Natur sei, zu verstehen? 2. Wie können die Protonen im Atomkern trotz ihrer Ladung zusammenhalten, wenn die Kerne nur aus Protonen u. Neutronen bestehen? (*Nature [London]* 140. 893—94. 20/11. 1937. London SW, 70 Pall Mall.) THILO.

E. N. da C. Andrade, *Deutungen des Atombaues*. Antwort auf vorst. referierte Fragen: Die früher oft gestellte Frage nach der Natur der Elektrizität ließ sich nicht

damit beantworten, daß man sagte, sie sei eine Art Fl. oder Gas, denn die Elektrizität ist ihrem Wesen nach etwas Einmaliges, das sich nicht durch Vgl. mit anderen bekannten Dingen veranschaulichen läßt. Um ihr Wesen zu erkennen, mußte man vielmehr ihre Eigg. experimentell feststellen u. die diese Eigg. beherrschenden Gesetze auffinden, wobei sich dann herausstellte, daß einige ihrer Eigg. ähnlich denen von Fl. sind. Entsprechend wird bei den Anfragen des vorst. Ref. erwartet, über die heute die Wissenschaft beschäftigenden Probleme Antworten zu erhalten, die die Beobachtungstatsachen durch Erfahrungen an anderen Dingen erklären. Es ist aber nicht möglich, die ihrem Wesen nach neuartigen Erscheinungen des Atombaues mit etwa dem Verh. von makroskop. Körpern oder elektr. Ladungen direkt zu vergleichen. Auch hier müssen zunächst Experimente entscheiden, welche Eigg. den Trägern der neuen Erscheinungen zuzuschreiben sind, um die Gesamterscheinungen einheitlich deuten zu können. Zu diesem Zweck mußte man bisher die Existenz verschied. Teilchen annehmen, die z. B. als Proton u. Neutron bezeichnet werden. Hätten diese Teilchen die Eigg. makroskop. Gebilde, dann könnte man ihren Zusammenhalt im Kern allerdings nicht verstehen. Sie haben aber offenbar andere Eigenschaften. Wenn man sagt, das Neutron enthält ein Elektron, so ist das ebenso ein Sprachgebrauch, um Tatsachen kurz zu beschreiben, wie wenn man sagen würde, ein Feuerwerkskörper enthält Funken. Was man eigentlich beantworten muß, ist die Frage, unter welchen Umständen ein Neutron in ein Proton u. Elektron übergehen kann. Auf dem Weg zu dieser Antwort ist man bisher gezwungen, auch „unverständliche“ Eigg. dieser Teilchen anzunehmen. Einwandfreier beschreibt man die Beziehung Proton-Neutron mit den Regeln der Quantenmechanik dahingehend, daß beide Teilchen verschied. Quantenzustände desselben Dinges darstellen. Mit Hilfe der Regeln der BOSE- u. FERMI-Statistik läßt sich auch der Kernaufbau angeben u. entscheiden, ob die Kerne Elektronen enthalten oder nicht. Und entsprechend sind ganz allg. gewisse Regeln zur Deutung der Beobachtungen notwendig, die nicht aus den klass. Theorien abzuleiten, sondern neu aufzustellen sind, um die neuartigen Erscheinungen einheitlich beschreiben zu können. Ähnlich unverständlich war früher zunächst die Annahme NEWTONS, daß Körper wie die Sonne u. die Planeten auf ungeheure Entfernungen hin aufeinander wirken. Aber die Tatsachen werden eben einheitlich beschrieben mit der Annahme, daß Körper auch weit entfernt von ihrem Ort Wirkungen ausüben. (Nature [London] 140. 894. 20/11. 1937. London, Univ. College.)

THILO.

J. T. C. Moore-Brabazon, *Deutungen des Atombaues*. Antwort auf die Ausführungen von ANDRADE (vgl. vorst. Ref.). (Nature [London] 140. 971. 4/12. 1937.)

THILO.

R. B. Roberts und **P. Wang**, *Die Durchlässigkeit für mittelschnelle Neutronen*. Bei der Beschießung von C durch Deutonen entstehen Neutronen, deren Energie sich durch Variation der Deutonenenergie kontinuierlich zwischen 275 u. 550 keV verändern läßt. Die Energiestreuung der Neutronen ist bei geeigneten Bedingungen kleiner als 30 keV. Die Durchlässigkeit von C u. Paraffin für diese Neutronen nimmt in regelmäßiger Weise mit der Neutronenenergie ab. Auch bei Sauerstoff ändert sich die Durchlässigkeit mit der Neutronenenergie. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 7. 12. Dez. 1938. Washington, CARNEGIE Inst., Department of Terrestrial Magnetism.)

STUHLINGER.

P. P. Pawinski, *Über die Streuung von Protonen an Protonen*. Die Streuung von Protonen an Protonen unter einem Streuwinkel von 45° wird berechnet für das Energieintervall von $0,2-10 \cdot 10^6$ eV für 2 verschied. Formen der potentiellen Energie bei der Wechselwrkg.: a) die einfache rechtwinklige Potentialmulde mit den Parametern $a = e^2/\mu \cdot c^2$ (Radius) u. $C = 10,3 \cdot 10^6$ eV (Tiefe); b) die rechtwinklige Mulde mit unendlich hohem Potentialwall auf kürzeren Abstand. Die Streuungsintensitäten unterscheiden sich in beiden Fällen nur wenig, wenn die Energie der Protonen 10 eMV nicht überschreitet u. die Parameter der Mulde im Fall b) den Vers.-Daten von TUVE, HEYDENBURG u. HAFSTAD (C. 1936. II. 743) angepaßt werden. Der Einfl. der Abstoßungskräfte auf die Energieabhängigkeit der Streuungsintensität wird diskutiert; in beiden Fällen ergibt sich für die absol. Zahl der gestreuten Partikel bei einem Winkel von 45° ein Maximum bei etwa $2,10^6$ eV. Das Vorhandensein der Abstoßungskräfte bewirkt, daß für den Typ b) der Wechselwrkg. der Radius a der Mulde kleiner, die Tiefe größer wird als für a). (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. physique [russ.: Iswestija Abademii Nauk SSSR Sserija fisitschesskaja] 1938. 221-27. Leningrad, Physikal. Inst. d. Universität.)

v. MÜFFLING.

M. H. Hebb, *Bemerkung zur Theorie des β -Zerfalls*. Die von CRANE u. HALPERN (C. 1938. II. 2228) entwickelte Meth. zum Nachw. der Existenz des Neutrinos, beruhend auf der Best. der Rückstoßenergie der β -Teilchen aussendenden Kerne mit Hilfe der Nebelkammer, hat den adiab. Verlauf dieses Vorganges zur Voraussetzung; d. h. es muß angenommen werden, daß das herausfliegende Elektron das Atom im Grundzustand des Folgekerns verläßt. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt wäre, müßte bei jedem β -Zerfallsprozeß infolge Zunahme der Kernbindungsenergie Röntgenstrahlung emittiert werden, die wegen ihrer stark ionisierenden Wrkg. in der Umgebung des Kerns die durch dessen Rückstoß hervorgerufene Ionisierung überdecken würde. Eine Diskussion unserer Vorstellungen über das Atommodell zeigt jedoch, daß die im Kern auftretenden Energieänderungen durch die Energie des ausgesandten β -Teilchens ausgeglichen werden. (Physica 5. 701—04. Aug. 1938. Utrecht, Univ.) WALENTOWSKI.

John W. Irvine jr., *Die synthetischen radioaktiven Isotopen der allgemein weniger bekannten Elemente*. Zusammenfassender Bericht. (Chem. Reviews 23. 77—86. Aug. 1938. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) THILO.

Laurence L. Quill, *Die Transurane*. Ausführlicher Bericht über Vermutungen u. die Kenntnisse von diesen Elementen. (Chem. Reviews 23. 87—155. Aug. 1938. Columbus, O., Ohio State Univ., Dep. of Chemistry.) THILO.

Irène Curie und Paul Savitch, *Über die im Uran beim Bestrahlen mit Neutronen entstehenden Radioelemente*. II. (I. vgl. C. 1938. I. 3302; vgl. auch C. 1938. II. 4175 u. die späteren Arbeiten C. 1939. I. 1718. D. Ref.) Die Eig. des beim Bestrahlen von Uran mit Neutronen entstehenden akt. Stoffes mit 3,5 Stdn. Halbwertszeit ($R_{3,5h}$) werden genauer untersucht. Dieses Element fällt aus 2-n. oder 0,5-n. HCl nicht mit H_2S ; es fällt aus mit NH_3 , mit $(NH_4)_2S$; mit Oxalsäure aus saurer Lsg.; mit $(NH_4)_2CO_3$, mit H_2F_2 ; nicht aber (zum Unterschied von Pa) mit H_2O_2 aus schwach saurer Lösung. Im Gemisch mit La läßt es sich vom Th durch Fällung des Th mit HJO_3 aus stark saurer Lsg., oder, zusammen mit La, durch Fällung der Oxalate aus Ammonoxalatlg. beim Verdünnen mit W. trennen. Von Ce läßt es sich durch Abscheidung des Ce mit $KMnO_4$ aus neutraler Lsg. abtrennen. Es fällt aus neutraler, mit K_2SO_4 gesätt. Lsg. aus. $R_{3,5h}$ verhält sich somit wie La u. läßt sich durch Fraktionieren nicht von ihm trennen. Zur Abtrennung des $R_{3,5h}$ aus Gemischen ist die Fällung als Doppelsulfat am besten geeignet. Ein vollständiger Analysengang zu seiner Isolierung aus dem bestrahlten Uran wird angegeben. $R_{3,5h}$ erweist sich als dem La zumindest sehr ähnlich u. sicher nicht ident. mit Ac. Es bildet sich unter den gleichen Bedingungen wie das $^{99}Transuran$ mit der HZ. 16. Die Aktivitäten der unter gleichen Bedingungen gebildeten $R_{3,5h}$ u. R_{16Min} verhalten sich wie 2/3. $R_{3,5h}$ scheint direkt aus dem Uran zu entstehen. Die Weglänge der β -Strahlen des $R_{3,5h}$ in Al beträgt 1,2—1,3 g/qcm, die von R_{16Min} 1,5—1,6 g/qcm; die Maximalenergien der β -Strahlen dürften etwa $3,6$ — $3,9 \cdot 10^6$ bzw. $4,5$ — $4,8 \cdot 10^6$ eV betragen. Auf 100 negative Elektronen bilden sich beim Zerfall des $R_{3,5h}$ etwa 6 Positronen. Es wird diskutiert, an welche Stelle im period. Syst. der 3,5-Stdn.-Körper einzuordnen ist. Eine Entscheidung wird nicht gefällt. Vgl. dazu außer den oben zitierten Stellen auch HAHN u. STRASZMANN (C. 1939. I. 586. 1719. D. Ref.). (J. Physique Radium [7] 9. 355—59. Sept. 1938. Inst. du Radium, Labor. Curie.) THILO.

N. Feather und J. V. Dunworth, *Ein weiteres Studium des Problems der Kernisomerie: Die Anwendung der Koinzidenzzählmethode auf die Untersuchung der γ -Strahlen von Uran-Z und des radioaktiven ^{106}Ag* . (Vgl. FEATHER u. BRETSCHER, C. 1938. II. 3055.) Nach Beschreibung der Unters.-Meth. wird gezeigt, daß die Aussendung der γ -Strahlen von UZ hauptsächlich in zwei kurz hintereinander erfolgenden Prozessen vor sich geht. Beim langlebigen akt. ^{106}Ag (HZ. 8 Tage) werden 4 oder 5 γ -Quanten kurz hintereinander ausgesandt. Daraus folgt, daß sich isomere Kerne durch kleine Unterschiede im Energieinhalt u. große Beträge im Drehmoment unterscheiden. Weiter wird die Teilchenemission der kurz- u. langlebigen ^{106}Ag -Kerne untersucht. Wahrscheinlich sind die negativen Elektronen des langlebigen Kernes innere Umwandlungselektronen, die von einer Kernumwandlung durch K-Elektroneneinfang u. nicht von einer bes. Zerfallsart des langlebigen ^{106}Ag herrühren. Die Maximalenergie dieser β -Strahlen beträgt $1,2 \cdot 10^6$ eV. Die positiven Elektronen des kurzlebigen Ag (HZ. 24,5 Min.) haben eine Maximalenergie von $2,04 \pm 0,05 \cdot 10^6$ eV. Die bei ihrer Aussendung entstehende γ -Strahlung ist reine Vernichtungsstrahlung u. stammt nicht aus dem ^{106}Ag -Kern. — In einer Abb. werden die Energiezustände u. Übergänge des ^{106}Ag -

Kernes wiedergegeben. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 168. 566—85. 25/11. 1938. Cambridge, Trinity College.)

THILO.

H. Angenetter und H. Verleger, *Intensitätsdissymmetrie in der Lichtemission von Neon- und Argonkanalstrahlen*. Es werden die Ne- u. Ar-Kanalstrahlen untersucht, die bei H_2 u. He als Stoßgas verlaufen. Bei Ne werden die ersten Glieder der Hauptserie $1s_2-2p_k$, die allein auftreten, untersucht. Beim Ar werden im Sichtbaren hauptsächlich Funkenlinien beobachtet. Da die Intensität der Ar-Linien bei Verwendung von H_2 als Stoßgas zu gering ist, wird nur He verwendet. Die Intensitätsdissymmetrie ist bei beiden Gasen durchweg größer als 1. Es überwiegt also die Intensität der Vorwärtsstrahlung. Der Effekt ist bei Ne in H_2 größer als in He. Die Polarisation ist in H_2 ebenfalls größer als in He. Beide Effekte sind also auf die gleiche Ursache zurückzuführen, nämlich auf den Einfl. der freien Elektronen des Stoßgases auf die Lichtemission der Kanalstrahlteilchen. Die Polarisation für die verschied. Ne-Linien variiert in ziemlich weiten Grenzen, während bei ihnen die Vorwärtsstrahlung überwiegt, u. zwar in einem für die einzelnen Linien gleichen Maße. Bei allen H-Linien u. den meisten He-Linien überwiegt die Rückwärtsstrahlung u. die Linien sind längspolarisiert, während es beim Ne gerade umgekehrt ist. In Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen ist, daß die Polarisation stärker von der Art der Linie abhängt als die Dissymmetrie. Für Ne in He schwankt der Wert von I_{45}/I_{136} zwischen 1,20 u. 1,35, der für I_p/I_s zwischen 0,60 u. 1,22. Der Effekt der Intensitätsdissymmetrie ist bei den Ar-Funken u. Bogenlinien von der gleichen Größe wie bei den Ne-Linien, jedoch ist die Polarisation dieser Linien durchweg sehr klein. Ein Vgl. der Ne- u. Ar-Linien kann nicht erfolgen, da es sich bei ersterem um die ersten Linien der Hauptserie handelt, bei letzterem dagegen um die zweiten Glieder derselben Serie. Die Polarisation wie Intensitätsdissymmetrie sind in bezug auf den Träger des Spektr. als auch auf die Art der emittierenden Linie voneinander abhängig. (Physik. Z. 40. 113—16. 15/2. 1939. Berlin-Charlottenburg, Phys. Techn. Reichsanstalt.)

LINKE.

Otto Struve, *Die Emission und Absorption von Spektrallinien im interstellaren Raum*. Es wird darauf hingewiesen, daß in der Milchstraße die BALMER-Linien u. [O II] 3727 in Emission auftreten, während die interstellaren Linien des Ca II u. Na I nicht in Emission vorhanden sind. Es wird eine theoret. Begründung dazu gegeben. (Z. Astrophysik 17. 316—19. 1939. Wisconsin, Jerkes Observ., Williams Bay.)

KLEVER.

A. D. Thackeray, *Die Anregung von Emissionslinien in Veränderlichen*. 12 intensive Emissionslinien, die in den Veränderlichen der Klasse Me beobachtet wurden, werden einer Resonanzanregung durch UV-Linien zugeschrieben, so z. B. die Mg(II)-Linien 2795 u. 2802 Å, eine intensive Linie bei 3907 Å einer Anregung durch die starke K-Linie. 5 weitere Linien werden als Interkombinationslinien gedeutet. Die Mg(II)-Linien können durch Chemilumineszenz bei der Bldg. des sehr häufigen H_2 -Mol entstehen. (Astrophysic. J. 86. 499—508. Washington, Carnegie Inst.)

GÖSSLER.

F. E. Roach, *Über die Menge der CN-, C₂-, CH-, NH- und OH-Moleküle in der Sonnenatmosphäre*. Aus der Intensität einer einzelnen aufgelösten Rotationslinie in den CN-, C₂-, CH-, NH-, OH-Banden werden die Werte für $\log S \cdot f$ bestimmt. S = Mol.-Überschuß, s = absol. Intensitätsfaktor. f wird für alle Moll. gleich 10^{-3} gesetzt u. $\log S$ berechnet. Diese Werte liegen alle höher als die RUSSELLSchen. Die Differenz $\Delta \log S$ nimmt in der Reihenfolge OH, NH, CH, CN, C₂ zu. Aus CN (λ 3883) folgt eine Anregungstemp. der Sonne von $5630 \pm 500^\circ$ K. Aus OH (3064 Å) ergibt sich eine Temp. von $4640 \pm 550^\circ$ K. (Astrophysic. J. 89. 99—115. Jan. 1939. Arizona, Univ., Yerkes Observ.)

VERLEGER.

Kantaro Senda, *Über die Temperatur der ultrahohen Erdatmosphäre nach der Dissoziationsstheorie*. Vf. bestimmt die Temp. der hohen Erdatmosphäre nach der aus der statist. Mechanik folgenden Dissoziationsstheorie. Um O₂ völlig in 2 O zu dissoziieren, ohne daß N₂ in nennenswertem Maße zerfällt, muß die Atmosphäre (F-Schicht 220 km) zwischen 1400 u. 2000° K liegen. (J. Shanghai Sci. Inst. Sect. I. 1. 163—74. Juni 1938. Shanghai, Sci. Inst., Physik. Labor. [Orig.: dtsh.])

H. ERBE.

René Bernard, *Die Deutung und der Ursprung des atmosphärischen Natriums*. (Vgl. C. 1939. I. 19.) Vf. weist darauf hin, daß er zuerst Interferenzringe der „Nachtstrahlung“ erhalten u. auf die wechselnden Intensitäten der D₁- u. D₂-Komponenten aufmerksam gemacht hat. Er glaubt, daß das Na terrest. Ursprungs ist. (Astrophysic. J. 89. 133—35. Jan. 1939. Lyon, Univ., Inst. Phys.)

VERLEGER.

M. Sisskin und W. Kondratjew, *Nachleuchtspektrum bei der Entladung im Wasserdampf*. (Vgl. C. 1938. II. 4023.) Es wird das Spektr. des Nachleuchtens bei der elektr.

Entladung im W.-Dampf untersucht. Die Unters. dieses Spekt. zeigte, daß die Niveaus $v' = 0$ u. 1 des OH-Radikals in der Nachleuchtzone mit gleicher Wahrscheinlichkeit angeregt werden. Die Wahrscheinlichkeit der Anregung der Niveaus $v' > 1$ ist dagegen bedeutend geringer. Daraus folgt, daß die beiden ersten Niveaus durch einen Elementarprozeß angeregt werden. Als solches kann aus energet. Gründen nur der Prozeß $H + O + H_2O = OH + H_2O$ oder $H + O_2 + H_2 = OH + H_2O$ in Betracht kommen. Photometr. Unterss. des Nachleuchtens zeigten, daß das Abklingen des Nachleuchtens mit der Zeit ein etwa dreimal schnellerer Vorgang ist als der des Verschwindens von OH, was in gutem Einklang mit den relativen Geschwindigkeiten des Verschwindens von H-Atomen u. von OH-Radikalen steht. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] 7. 937—42. 1937. Leningrad, Inst. chem. Physik.) KLEVER.

Hiromu Wakesima, *Über die anormale Rotation des OH-Moleküls*. I. In der Bande bei 3064 Å, die bei der GEISZLER-Entladung in W.-Dampf entsteht, zeigen Rotationslinien, die Übergängen von höheren Zuständen des Mol. entsprechen, eine so große Intensität, daß die Intensitätsverteilung nicht von der Temp. in der Entladungsröhre abhängen kann. OLDENBERG (C. 1934. I. 3023) nimmt zur Erklärung an, daß bei der Dissoziation das unter dem Winkel von 105° gebundene H-Atom dem zurückbleibenden OH-Radikal eine zusätzliche Drehung erteile. Vf. unternimmt zur Prüfung dieses Gedankens Unterss. an Methyl- u. Äthylalkohol, da die Größe der Rotation von dem abdissoziierenden Rest abhängen sollte. Entgegen der Theorie zeigt sich kein Einfluß. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 20. 374—76. Mai 1938. Taihoku Koto-gakko. [Orig.: dtsh.]) LINKE.

Birger Grundström, *Prädissoziationsphänomene in den Spektren einiger zweiatomiger Moleküle*. Die $C(0,0)$ -Bande des Strontiumhydrids bricht in Emission bei niedrigen Drucken oberhalb von $R(18) = 26549 \text{ cm}^{-1}$, dessen oberes Niveau ($C, v=0, J=19$) 27776 cm^{-1} über dem Grundniveau $N, v=0, J=0$ liegt, ab. Von der $(1,0)$ Bande wurde in Emission keine Spur gefunden, obwohl die Niveaus $C, v=1, J=1$ bis $J=6$ nur 27620 — 27770 cm^{-1} über dem Grundniveau liegen. Die Prädissoziation tritt also bei einem Energieniveau ein, das wenigstens 150 cm^{-1} in $C, v=1$ niedriger als in $v=0$ ist. Der C -Zustand von Baryumhydrid zeigt ein entgegengesetztes Verhalten. Hier ist in Emission die $(1,1)$ -Bande klar vorhanden, während von der $(0,0)$ -Bande nur schwache Spuren erhalten werden. Der erste Fall der Prädissoziation kann als ein Effekt von Potentialbergen bei großen Kernabständen in der schneidenden Potentialkurve erklärt werden. Tritt jedoch das Überspringen oberhalb der Prädissoziationsgrenze ein, so spielen die Übergänge zwischen der prädissoziierten u. der schneidenden Kurve eine größere Rolle in den Prädissoziationsphänomenen als in dem ersten Fall. Nach dem FRANK-CONDON-Prinzip können die beiden Fälle als ein Effekt von überlappenden Wellenfunktionen erklärt werden. Bei $v=0$ des prädissoziierten Zustandes hat die Wellenfunktion ein Maximum zwischen den Umkehrpunkten. Bei den höheren Schwingungsniveaus sind die Maxima an den Umkehrpunkten größer als zwischen ihnen. Die Differenz $r_{\text{max}} - r_{\text{min}}$ zwischen den Umkehrpunkten ist bei derselben Energie in einem höheren Schwingungsniveau mit einem kleineren J -Werte größer als in einem niedrigen Schwingungsniveau mit einem höheren J -Werte. Tritt nun der Schnitt in dem äußeren oder inneren Teil der prädissoziierten Kurve ein, dann werden die $U(r) + T(r, J)$ -Kurven, die zu kleinen J -Werten gehören, mehr beeinflußt werden als die zu höheren J -Werten gehörenden. Liegt der Schnittpunkt dagegen nahe bei dem Gleichgewichtsabstand r_e , u. ist die schneidende Kurve hauptsächlich symm. zwischen dem inneren u. äußeren Teil der prädissoziierten Kurve, so können alle Rotationsniveaus in $v=0$ mehr durch die schneidenden Kurven beeinflußt werden als die mit $v=1$. Es scheint, als ob die Lage des Schnittpunktes in bezug auf r_e des prädissoziierten Zustandes für die Prädissoziationsphänomene von Bedeutung ist. (Nature [London] 142. 669—70. 8/10. 1938. Stockholm, Univ., Dep. of Phys.) LINKE.

H. Schüler, H. Gollnow und H. Haber, *Über Molekülbildungsprozesse mit und ohne Boltzmann-Verteilung und über Umwandlung von Translations- in Rotationsenergie*. Die Entladung einer aus Cu bestehenden Hohlkathode in einer Edelgasatmosphäre mit etwas H_2 -Zusatz wurde unter Variation der Stromdichte u. des Gasdrucks im Entladungsraum untersucht. Hierbei tritt eine Intensitätsverteilung auf, die der BOLTZMANN-Verteilung nicht entspricht. Bei einer Änderung der Stromdichte um den Faktor 10 tritt keine wesentliche Veränderung im Verlauf der Intensität der Banden

ein. Bei den geringsten Drucken von einigen $\frac{1}{100}$ mm ist die P_1 -Linie, die vom Rotationsniveau 0 ausgeht, die stärkste. Bei ihrer Bldg. befinden sich also die CuH-Moll. bevorzugt im Rotationsniveau 0. Bei einer Erhöhung des Edelgasdruckes geht die Verteilung infolge der Zusammenstöße in eine andere über, ohne aber einer BOLTZMANN-Verteilung zu entsprechen. Der Intensitätsverlauf ändert sich nicht, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen Ar statt He als Trägergas nimmt. Die Bevorzugung des nullten Rotationszustandes bedeutet, daß im Moment der Bldg. die beiden Rk.-Partner die gleiche Richtung haben. Eine Erklärungsmöglichkeit bietet der Zerstäubungsprozeß. Jedes positive Ion, das infolge des Durchlaufens des Kathodendunkelraumes eine Energie von 100—300 eV besitzt, erzeugt an der Kathodenoberfläche eine Explosion von atomaren Ausmaßen. Durch die Explosionswolke herrscht in dem Entladungsraum in der Nähe der Kathode ein größerer Druck als im freien Entladungsraum, so daß die bei der Mol.-Bldg. überschüssige Energie von einem dritten Mol. übernommen werden kann. Dabei darf der H₂ an der Oberfläche noch keine stabile Verb. eingegangen sein. An der Oberfläche des Cu sitzt also eine dünne Schicht H₂. Eine Unters. mit heißen Kathoden zeigt, daß die CuH-Linien stark an Intensität verlieren, dagegen das Leuchten von H₂ u. Cu stark zunimmt. Eine Temp.-Dissoziation des CuH liegt nicht vor, da die CuH-Bande im Bogen auftritt, wo die Temp. erheblich höher ist. Beim AlH, das ebenfalls durch Hohlkathodenentladung erzeugt wurde, ergibt sich auch bei einem Druck von 0,03 mm eine BOLTZMANN-Verteilung von ca. 1800° absol. bis zum 16. Glied des P-Zweiges. Bei der Bldg. des AlH gehen der H u. das Al schon an der Kathodenoberfläche eine mol. Bindung ein, u. bei der Verdampfung erhält das Mol. die entsprechende Rotationsverteilung. Für diesen Mechanismus spricht, daß bei erhöhter Kathodentemp. die Intensität der Bande nicht vermindert wird. Die Temp. von 1800° entspricht nicht der Temp. des Entladungsraumes. Bei Erhöhung des Ar-Druckes geht bei einem Druck von 4 mm die Verteilung in eine BOLTZMANN-Verteilung einer Temp. von 800° über. Dies wird durch die Zusammenstöße zwischen den AlH-Moll. u. den Ar-Atomen bewirkt. (Z. Physik 111. 484—94. 30/1. 1939. Berlin-Dahlem, MAX-PLANCK-Inst.)

LINKE.

A. A. Sanko und A. I. Brodski, *Absorptionsspektren von Kupfer-, Kobalt- und Nickelsulfat in schwerem Wasser*. (Vgl. C. 1938. I. 264.) Die Absorptionsbanden der CuSO₄-, CoSO₄- u. NiSO₄, sowie der CoCl₂-Lsgg. in D₂O weisen keine Verschiebung der Maxima gegenüber den Lsgg. in H₂O auf. Die Absorptionsbanden sind jedoch im Falle von D₂O symm. schmaler. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fiitscheskoi Chimii] 11. 733—36. Mai 1938. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk]. USSR, Pissarschewski-Inst. f. Physikal. Chemie.)

GERASSIMOFF.

D. C. Martin, *Absorptionsspektrum von Kobaltchlorid in Deuteriumoxyd*. Die Absorptionskurven von wasserfreiem CoCl₂ gelöst in H₂O u. D₂O werden spektrophotometr. miteinander verglichen. Der mol. Extinktionskoeff. in D₂O ist im ganzen Absorptionsgebiet zwischen 4000 u. 6000 Å um einige % kleiner als in H₂O. (Nature [London] 142. 756. 22/10. 1938. Edinburgh, Univ., Chem. Dep.)

REITZ.

* A. V. Babayeva, *Absorptionsspektren komplexer Platinverbindungen*. Es werden die UV-Absorptionsspektren komplexer Pt-Verbb. untersucht. Es folgen die untersuchten Stoffe mit den Maxima der Absorption in μ : [(NH₃)₄Pt]Cl₂ 290, [(NH₃)₃ClPt]Cl 335, 281; [(NH₃)₃NO₂Pt]Cl 335, 282, 256; [(NH₃)₂Cl₂Pt] cis 442, 333, 288; [(NH₃)Cl₃Pt]K 450, 334, 280; [PtCl₄]K₂ 453, 340, 282; [PtCl₃NO₂]K₂ 450, 332, 287, 267; [Pt(NO₂)₄]K₂ 453, 335, 284, 264; [PtCl₃]K₂ 453, 334, 289, 264. Die Bande bei 290 μ hängt weder von dem Charakter der im Komplex vorhandenen Substituenten noch von ihrer Zahl ab. Sie findet sich auch in den Komplexen von Fe, Co, Cr, Ru, Rh, Pd. Bei der Substitution von NH₃ im Tetrammin durch saure Gruppen tritt eine Absorptionsbande auf mit einem Maximum zwischen 335—340 μ . Die angegebenen Maxima bei ca. 440 μ u. größer sind der Beginn einer starken Absorption, deren Maximum wahrscheinlich im Sichtbaren liegt. Eine verhältnismäßig scharfe Bande wurde in allen Verbb. beobachtet, deren Komplex eine Nitrogruppe enthielt, die als saure Gruppe wirkt. Sie liegt bei 265 μ u. wurde auch in komplexen Cyaniden beobachtet, so daß sie einer Valenzbindung des N zugeschrieben werden kann. [(NH₃)₃NO₂Cl₂Pt]Cl 442 400), 335, 284, 267; [(NH₃)₂NH₂NO₂Cl₂Pt] 450, 424, 392, 351, 282, 266; [(NH₃)₂NO₂ClPt]Cl₂ 453, 337, 281, 267; [(NH₃)₃NO₂NH₂ClPt]Cl 453, 410, 335, 286, 266; [(NH₃)₃Cl₃Pt]Cl 452, 402, 338, 285, 272; [(NH₃)₂NH₂Cl₂Pt] 442, 395,

*) Spektrum u. Ramanspektrum organ. Verbb. s. S. 3143, 3147, 3148, 3155, 3200.

325, 272, 260. Für die bei 450 μ gelegenen Absorptionen gilt das oben Gesagte über die Lage im Sichtbaren. Beim Vgl. der Absorptionen der cis- u. trans-Verbb. des Pt⁺⁺ wurde keine Änderung in der Lage der Absorption festgestellt. $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$ cis 422, 333, 288, trans 338, 278; $[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$ cis 453, 417, 338, 286, 264, trans 420, 340, 282, 266; $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$ cis 422, 335, 288, 265, trans 424, 338, 297, 270. Aus den Unterss. scheint zu folgen, daß das Auftreten neuer Banden im UV, die früher einer definierten Komponente im Komplex zugeschrieben wurden, in Wirklichkeit nicht dem Komplex allein zugehören. Die Energiedifferenz in den Elektronentermen hängt sowohl vom Zentralatom als auch von dem koordinierten Radikal ab, u. die folgende Substitution eines Radikals durch ein anderes wird einen Gewinn oder Verlust an Energie bringen, der sich in der Lage der Absorption ausdrücken wird. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 20. 365—68. 15/8. 1938. Acad. of Sciences USSR, Inst. of General a. Inorg. Chem.)

LINKE.

R. Tomaschek, *Über die Anwendung der Phosphoreszenzspektren zur Untersuchung der Struktur von festen Körpern und Lösungen.* Neben Cr, Ni, Co zeigen bes. die Ionen der seltenen Erden Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er u. Tm Absorptions- u. Lumineszenzspektren mit scharfen Linien. Die zu diesen Übergängen gehörenden Terme spalten beim Einbau in feste Körper u. beim Lösen auf, so daß (je nach dem die Ionen umgebenden Felde) mit steigender Asymmetrie mehr Linien auftreten. Aus den Unterss. an Gläsern geht hervor, daß dieser Zustand sich durch eine Asymmetrie der Mol.-Kraftfelder auszeichnet u. nicht mit einer Solvation verglichen werden kann. Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie von ZACHARIASEN, nach der das Zentralatom, z. B. B, durch die seiner Koordinationszahl entsprechende Zahl von O-Atomen umgeben ist, die einen Ring um das Kation bilden. Außerhalb dieser Gruppen liegen unregelmäßig verteilt die eingebetteten Ionen. Die Linie, die dem Übergang der inneren Quantenzahl $J = 0$ entspricht, ist unabhängig von der Symmetrie des umgebenden Felde. Sie wird als Nulllinie gewählt. Sie liegt bei Gläsern nicht zwischen der der Krystalle u. der Lsgg., sondern ist gegenüber den Fl. nach noch kürzeren Wellenlängen verschoben. Der Glaszustand ist also nicht ein Zwischending zwischen dem Zustand eines festen Körpers u. einer Fl., sondern der letzte in der Folge fest, fl., Glas. Er ist von dem fl. durch kleinere Bindungskraft unterschieden. Die hauptsächlichsten Faktoren für ein Glas sind die Gruppenbildungen um das prim. Kation u. die gegenseitige Bindung dieser Gruppen, während nur die Valenzfelder für die sek. Ionen bleiben. In einer Lsg. bewirken die Ionenkräfte, die in einem Glase von untergeordneter Bedeutung sind, die Bindung u. die Solvation. Die ursprünglichen Phosphoreszenzcentren verschwinden beim Einbau in Glas vollständig u. werden ein Teil der glasartigen Struktur. Das Stärkerwerden der Phosphoreszenz kann direkt als ein Kriterium für Entglasung verwandt werden. Die Unterss. von Überstruktur am Beispiel des MgO aus MgCl_2 , MgSO_4 u. Magnesia usta zeigen das Auftreten großer Verschiedenheiten in den Kraftfeldern der Präpp., obwohl die Röntgenspektren ident. sind. Die Fluoreszenzspektren der Legg. zeigen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Spektren der entsprechenden kryst. Salze. Hieraus wird auf eine regelmäßige Anordnung der Komplexe, die für die verschied. Salze verschied. ist, in der Leg. geschlossen. Die Leg. besitzt eine Art kryst. Struktur. (Trans. Faraday Soc. 35. 148—54. Jan. 1939. Dresden, Techn. Hochsch., Phys. Inst.)

LINKE.

Louis Dunoyer, *Über die Endemission lumineszierender Röhren.* Numerische Resultate. Die in einer früheren Mitt. (vgl. C. 1939. I. 1723) angegebenen Formeln werden diskutiert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 93—95. 9/1. 1939.)

LINKE.

A. Leontjewa, *Bestimmung der Grenzen des Erweichungsgebietes im binären System $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$.* (Acta physicochim. URSS 7. 937—41. 1937. — C. 1928. II. 1538.)

KLEVER.

Takemaro Yamamoto, *Untersuchungen über das Wachstum von Krystallen. IX. Beziehungen zwischen der Konzentration der zur Lösung zugefügten Kationen und ihrer Menge in dem gebildeten Krystall.* (VIII. vgl. C. 1938. I. 4876.) Untersucht wurden die Beziehungen zwischen der Konz. einiger Kationen, welche verschied. Salzlsgg. zugesetzt waren u. der Konz. des Kations des in der Leg. wachsenden Krystalls. Die folgenden Vers.-Ergebnisse werden mitgeteilt: Die Menge Bi^{+++} in NaCl -Krystallen beträgt stets 0,0117 Mol.-%, während die Konz. des Kations in der Leg. von 0,1 bis 3,4 Mol.-% variierte. Pb^{++} in KCl - u. KBr -Krystallen erreichte eine Maximalkonz. von 0,48 bzw. 0,49 Mol.-%, wenn die Konz. von Pb^{++} in der Leg. 0,07 Mol.-% beträgt. Überschreitet die Pb^{++} -Konz. in der Leg. diese Grenze, dann sinkt die Konz. des

Kations im Krystall. Bezeichnet man mit x die Konz. des Kations im Krystall in Mol.-%, mit c die in der Lsg., so ergibt sich bei K_2SO_4 -Krystallen nach Mn^{++} - bzw. Cd^{++} -Zusatz die Beziehung $x = -0,00328 + 0,01425 c$ bzw. $x = -0,00745 + 0,01583 c$, wenn c zwischen 1—10 Mol.-% liegt. x für Mn^{++} in NaCl ist $0,01 \sim 0,035$, wenn $c = 0,2 \sim 6,1$ ist, x für Pb^{++} in NaCl ist $0,022 \sim 0,025$, für $c = 0,002 \sim 0,05$ u. x für Bi^{+++} in KCl $0,0028 \sim 0,038$ für $c = 0,1 \sim 4,7$. Ganz allg. ergab sich, daß diejenigen Kationen, welche das Krystallwachstum katalyt. begünstigen u. in dem Krystall zu $> 0,01$ Mol.-% enthalten sind, Gitterplätze besetzen, während solche, welche das Krystallwachstum nicht beeinflussen u. nur bis zu $0,004$ Mol.-% im Krystall enthalten sind, als Verunreinigungen im Gitter anzusprechen sind. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 35. Nr. 860/871; Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 17. 63—64. Dez. 1938. [Nach engl. Ausz. ref.] GOTTFRIED.

S. H. Bauer, J. Y. Beach und J. H. Simons, *Molekülstruktur von Fluorwasserstoff*. Die mittels Elektronenstrahlen von gasförmigem $(HF)_n$ erhaltenen Beugungsbilder sind unvereinbar mit einer hexagonalen Struktur der Moll., bei der die F-Atome in den Ecken u. die H-Atome beliebig auf den Seiten verteilt sind. Nach dem Interferenzbild liegt wahrscheinlich ein Aufbau in Zickzackketten vor. Die Unschärfe der Halos läßt vermuten, daß nicht hauptsächlich das Hexamere, sondern in vergleichbarer Konz. auch eine Anzahl weiterer Polymere vorliegt. Die Möglichkeit, daß ursprünglich ring- oder kettenförmige Hexamere vorliegen, die erst bei der Expansion ins Vakuum in Bruchstücke zerfallen, kann zwar nicht ausgeschlossen werden, wird aber für wenig wahrscheinlich gehalten. Einige Eigg. des fl. $(HF)_n$ lassen sich auf Grund der Annahme, daß ein Gleichgewicht zwischen kettenförmigen Polymeren vorliegt, erklären. Die besten Werte für die Atomabstände sind: F—H = $1,00 \pm 0,06$ Å; F—H—H = $1,55 \pm 0,06$ Å; F—H—F = $2,55 \pm 0,03$ Å. Der Winkel zwischen 3 Fluor-Atomen ist $140 \pm 5^\circ$, die H-Atome liegen innerhalb $\pm 15^\circ$ auf der Verb.-Linie zweier F-Atome. (J. Amer. chem. Soc. 61. 19—24. Jan. 1939. Princeton Univ., Pennsylvania State College.) SCHOON.

H. Baur, *Magnesium-Dreistoffsysteme*. Schrifttumsübersicht über die systemat. untersuchten Mg-Dreistoffsysteme. Wiedergabe der Zustandsschaubilder auf Grund der neuesten Arbeiten. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 18. 145—49. 164—66. 17/2. 1939. Berlin-Adlershof, Vers.-Anst. f. Luftfahrt, Inst. f. Werkstofforsch.) H. ERBE.

Hideo Nishimura und Satoshi Watanabe, *Über das Gleichgewichtsdiagramm von Ni-Al-Legierungen*. Mit Hilfe therm. Analyse u. mkr. Unterss. wurde das Syst. Ni-Al bis zu 17,6 Atom-% Al untersucht. Ni vermag bei etwa 1070° bis zu 10 Atom-% Al zu lösen (α -Phase). Die Liquiduskurve hat ein Maximum bei etwa 10 Atom-% Al, entsprechend dem F. der β -Phase (Ni_3Al) bei etwa 1350° , ein Eutektikum bei etwa 1270° u. 9,5 Atom-% Al (Schmelze $\rightarrow \alpha + \beta$) u. ein Eutektikum bei etwa 1300° u. 13,5 Atom-% Al (Schmelze $\rightarrow \beta + \gamma$). Die β -Phase zerfällt eutekt. bei etwa 1060° in $\alpha + \gamma$. (Mem. Coll. Engng., Kyoto Imp. Univ. 10. 131. April 1938. Kyoto, Univ. [Orig.: engl.] WIECHMANN.

B. V. Rollin, *Selbstdiffusion in Kupfer*. Es wurden Verss. angestellt zur Best. der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in Cu unter Benutzung des radioakt. Isotops ^{63}Cu als Indicator. Zu diesem Zweck wurde ein zylindr. Block von Cu mit 8 MeV Deuteronen im Cyclotron bombardiert. Der Zylinder wurde hierauf bei 1030, 940 u. 830° 40 Stdn. lang in einer Quarzröhre erhitzt u. hierauf das Eindringen des akt. Cu in den Block dadurch gemessen, daß von dem Block allmählich dicker werdende Schichten abgeschnitten u. deren Aktivitäten gemessen wurden. Gefunden wurden für die obigen Erhitzungstemp. die folgenden Diffusionskoeff. $2,8 \cdot 10^{-9}$ qcm/Sek., $3,5 \cdot 10^{-10}$ qcm/Sek. u. $4 \cdot 10^{-11}$ qcm/Sekunde. Die hieraus berechnete Aktivierungsenergie ist von der Größenordnung 60 000 cal/Molekül. (Physic. Rev. [2] 55. 231. 15/1. 1939. Berkeley, Cal., Univ., Dept. of Chemistry, Radiation Labor., Dept. of Physics.) GOTTFRIED.

Franz Halla, *Krystallchemie und Krystallphysik metallischer Werkstoffe*. Eine Einführung für Ingenieure. Leipzig: J. A. Barth. 1939. (XV, 308 S.) gr. 8°. M. 27.—; Lw. M. 26.80.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

* Jeffries Wyman jr. und E. N. Ingalls, *Die Dielektrizitätskonstante von Deuteriumoxyd*. Vff. bestimmen die DE. von H_2O u. D_2O u. ihren Temp.-Koeff. im Bereiche

*) DE. organ. Verbb. s. S. 3148.

zwischen 0 u. 100°. Es werden die folgenden Gleichungen erhalten: für H₂O
 $\epsilon = 78,54 [1 - 4,579 \cdot 10^{-3} (t - 25) + 1,19 \cdot 10^{-5} (t - 25)^2 - 2,8 \cdot 10^{-8} (t - 25)^3]$
 u. für D₂O $\epsilon = 78,25 [1 - 4,617 \cdot 10^{-3} (t - 25) + 1,22 \cdot 10^{-5} (t - 25)^2 - 2,7 \cdot 10^{-8} (t - 25)^3]$.
 Die Beziehung dieser Ergebnisse zum Problem der Solvatations- u. Verdünnungswärme von starken Elektrolyten wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. **60**. 1182—84. Mai 1938. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Biol. Labor.) H. ERBE.

F. Běhounek und J. Kletschka, *Ionisation der Luft in einem Gebäude mit bestimmten Laufbedingungen*. Vff. haben den Ionisationszustand der Luft im Städt. Elektrizitätswerk Prag untersucht. Die Luft wird dort durch Filter staubfrei gemacht u. dann auf eine mittlere Temp. von 19° u. eine relative Feuchtigkeit von 62% gebracht. Charakterist. im Vgl. zur Außenluft ist der Zustand erhöhter Ionisation bei starkem Überwiegen der negativen Ionen (in der Außenluft schwaches Überwiegen der positiven Ionen!). Vff. erklären die große Zahl negativer Ionen durch den „LENARD-Effekt“ (Wasserfallelektrizität) beim Waschen der Luft im Wasser. (Nature [London] **142**. 956. 26/11. 1938. Prag, Staatl. Radiolog. Inst.) KOLLATH.

R. H. Healey, *Das Verhalten von Elektronen in Joddampf*. (Vgl. BAILEY u. MC GEE, C. 1929. I. 1903.) Nach ähnlicher Meth. (TOWNSEND), wie früher Cl₂- u. Br₂-Dampf, wird J₂-Dampf untersucht. Die freie Weglänge der Elektronen durchläuft für 2,8 V Elektronenenergie ein Maximum, dessen Höhe gemäß der Reihenfolge Cl-Br-J niedriger u. flacher ist. Der mittlere Energieverlust des Elektrons pro Stoß ist bis zu Elektronenenergien von etwa 1 V hinauf prakt. Null u. steigt dann zunehmend an. Die Anlagerungswahrscheinlichkeit ist wesentlich größer als für Cl₂ u. Br₂, ihr Maximum (bzgl. der Elektronenenergie) liegt zwischen dem von Cl₂ u. Br₂ bei etwa 2 Volt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **26**. 940—53. Dez. 1938. Sydney, Univ., School of Physics.) KOLLATH.

Hans Klemperer, *Zündspannungskurven von Edelgasen bei niedrigen Drucken*. Es werden Zündspannungswerte für techn. reine Edelgase (99,9%) unter Einschluß von Kr u. X mitgeteilt u. mit sonstigen Schrifttumsangaben verglichen. Es wird auf die techn. Anwendbarkeit von Kr u. X im Röhrenbau hingewiesen. (Z. techn. Physik **19**. 270. 1938. Pittsburgh.) KOLLATH.

V. Voss, *Bogen mit verschiedenen Metallen in einer Capillarröhre*. (Vgl. C. 1938. I. 955.) Vf. beschreibt eine Anordnung mit einer Quarzcapillaren (etwa 0,8 mm Durchmesser u. 8 cm Länge), mit der, ebenso wie beim Hg, Bögen mit verschied. anderen Metallen bei Drucken von 1 at u. darüber erzeugt werden können (Cd, Zn, Th, Te, Bi, Sb, Pb). Betriebsbedingungen werden angegeben u. einige spektroskop. Daten mitgeteilt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **26**. 1000—06. Dez. 1938. Pretoria, Univ.) KOLL.

K. Steiner und H. Schoeneck, *Die magnetische Induktionsänderung in stromdurchflossenen Supraleitern beim Übergang zur Supraleitung*. (Vgl. C. 1938. I. 2506.) Die bei stromdurchflossenen Zinnhohlzylindern mit dem Eintritt der Supraleitung beobachtete erste Magnetisierung mit paramagnet. Vorzeichen wird durch eine Verlagerung des Stromes in die innere Zylinderoberfläche hervorgerufen. Wie durch Vers. mit gebohrten, gepreßten u. gegossenen Hohlzylindern gezeigt wird, ist die Ursache der nur bei den gebohrten Proben auftretenden Verlagerung eine beim Bohren entstehende feinkristalline Schicht, die einen etwas höheren Sprungpunkt als der übrige Hohlzylinder hat, also zuerst ihren Widerstandsabfall erfährt. (Physik. Z. **40**. 43—45. 15/1. 1939. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) ETZRODT.

Nobuo Hori, *Zum galvano-magnetischen Effekt von ferromagnetischen Einkristallen*. Theoret. untersucht wurde die Abhängigkeit des galvanomagnet. Effekts von ferromagnet. Einkristallen von der Richtung der spontanen Magnetisierung durch Anwendung der Symmetricoperationen des kub. Gitters. Gefunden wurde, daß die elektr. Spannung des HALL-Effekts von ferromagnet. Einkristallen von der Richtung der spontanen Magnetisierung relativ zu den Kristallachsen stark abhängt u. daß die Spannung im allg. auch in Richtung der Magnetisierung entsteht. Weiter wird der HALL-Effekt von ferromagnet. Polykristallen im Vgl. mit dem Experiment qualitativ erklärt. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **35**. Nr. 860/871; Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] **17**. 59. Dez. 1938. [Nach engl. Ausz. ref.]) GOTTFRIED.

P. Koteswaram, *Einfluß der Temperatur auf die Dissoziation der Schwefelsäure*. Ausführliche Darst. der C. 1938. II. 261 referierten Arbeit. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **12**. 299—304. Nov. 1938. Waltair, Andhra-Univ.) STAMM.

J. Russell und A. E. Cameron, *Aciditätsmessungen mit der Wasserstoffelektrode in Mischungen von Essigsäure und Essigsäureanhydrid*. Mit Hilfe einer H₂-Elektrode

werden Aciditätsmessungen in Essigsäure-Essigsäureanhydrid (I)-Lsgg. ausgeführt. Es werden Aciditäten in ca. 30% I von folgenden Säuren gemessen: H_2SO_4 , $HClO_4$, *Sulfoessigsäure*, *2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure*, *2-Chlortoluol-5-sulfonsäure*, *2-Nitrobrombenzol-4-sulfonsäure*, *4-Nitrochlorbenzol-2-sulfonsäure* u. *m-Nitrobenzolsulfonsäure*. Es zeigt sich, daß bes. bei H_2SO_4 , aber auch bei $HClO_4$ u. einigen anderen Säuren die Aciditäten in Ggw. von I stark anwachsen. Es wird vermutet, daß dieser Effekt bei H_2SO_4 auf die Bldg. eines gemischten Anhydrids aus Schwefel- u. Essigsäure zurückzuführen ist, das einen Ultrasäurecharakter hat. Beim Stehen lagert sich diese Verb. in Sulfoessigsäure um, die keinen Ultrasäurecharakter mehr zeigt. Es erscheint daher bei Aciditätsrkk. wichtig, die Wrkg. des I auf die Acidität der Lsg. in Betracht zu ziehen. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1345—48. Juni 1938.) I. SCHÜTZA.

Theodore Shedlovsky und Duncan A. Mac Innes, *Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten aus dem Potential von Konzentrationsketten mit Überführung*. V. *Lanthanchlorid bei 25°*. (IV. vgl. C. 1937. II. 2651.) Das Potential von $LaCl_3$ -Konz.-Zellen mit Überführung von der Form $Ag | AgCl, LaCl_3 (c_1) | LaCl_3 (c_2), AgCl | Ag$ wird bei 25° u. bei Konz. von 0,0006—0,0333 Mol/l gemessen. Die aus den Messungen berechneten Aktivitätskoeff. dieses 1—3-wertigen Elektrolyten lassen sich nicht durch die aus der Theorie der interion. Wechselwrkg. für asymm. Elektrolyte abgeleiteten Gleichungen beschreiben, die Werte nehmen vielmehr mit wachsender Konz. langsamer ab, als diese Theorien fordern. Die Leitfähigkeit des Salzes ist dagegen in Übereinstimmung mit der Theorie. Es wird gezeigt, daß die aus den Aktivitätskoeff. abgeleiteten osmot. Koeff. sich den aus Dampfdruckmessungen MASONs (C. 1938. II. 4184) abzuleitenden osmot. Koeff. gut anschließen. (J. Amer. chem. Soc. 61. 200—03. Jan. 1939.) REITZ.

Cecil W. Davies, *Die Größe der Dissoziation von Salzen in Wasser*. Teil VIII. *Eine Gleichung für den mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten in Wasser und eine Revision der Dissoziationskonstanten einiger Sulfate*. (VII. vgl. C. 1938. II. 2563.) Als Erweiterung des DEBYE-HÜCKELschen Grenzesetzes wird die Beziehung:

$$-\log f_{\pm} = 0,50 z_1 \cdot z_2 \left\{ \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0,20 I \right\}$$

aufgestellt (I = Ionenstärke, z_1, z_2 = Wertigkeiten). Eine ähnliche Gleichung hat GUGGENHEIM aufgestellt, der jedoch statt der Konstanten 0,20 eine von Salz zu Salz variierende Größe einsetzt. Mit obiger Gleichung sind, wie ein Vgl. mit in W. bei 25° gemessenen Daten zeigt, die mittleren Ionenaktivitätskoeff. in 0,1-mol. Lsgg. mit einer mittleren Abweichung von 2% darstellbar. In verdünnteren Lsgg. werden die Abweichungen entsprechend geringer. Für Zn- u. Cd-Sulfat werden die Dissoziationskonstanten abgeleitet u. in Übereinstimmung mit den aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen gefunden. (J. chem. Soc. [London] 1938. 2093—98. Dez.) H. SCHÜTZA.

Herbert S. Harned und Melvin A. Cook, *Die Aktivität und osmotischen Koeffizienten einiger Hydroxyd-Chloridmischungen in wässrigen Lösungen*. (Vgl. C. 1937. II. 2652.) Die EKK. der Ketten $H_2 | MOH (m_1), MCl (m_2) | M_xHg | MOH (m_0) | H_2$ u. $Ag-AgCl | MOH (m_1), MCl (m_2) | M_xHg | MCl (m'_0) | AgCl-Ag$ werden bei 25° mit Gesamtkonz. von $m_1 + m_2 = 0,5$ bzw. 1,0 gemessen. Als Kation wurden Na bzw. K benutzt. Die Aktivitätskoeff. des Hydroxyds lassen sich durch die quadrat. Gleichung $-\log \gamma_1 = -\log \gamma_{1(0)} + \alpha_1 m_2 + \beta_1 m_2^2$ bei konstanter Gesamtmolarität darstellen, wobei $\gamma_{1(0)}$ den Aktivitätskoeff. der reinen Hydroxydlsg. vorstellt. Eine analoge Gleichung gilt für den Chloridaktivitätskoeffizienten. Die aus EKK. u. Gefrierpunkten berechneten osmot. Koeff. stimmen befriedigend überein. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1890—93. 1937. New Haven.) H. SCHÜTZA.

Herbert S. Harned und Melvin A. Cook, *Das Ionenaktivitätskoeffizientenprodukt und die Ionisation des Wassers in ein-wertigen Halogenidlösungen*. — *Eine numerische Zusammenfassung*. Es werden Gleichungen zur Berechnung der Ionisationskonstanten, des Ionenaktivitätskoeff.-Prod. u. der Ionisation von W. in K-, Na- u. Li-Chlorid- u. Bromidlsgg. gegeben. Die Salzkonz. variieren von 0—3-mol.; der Temp.-Bereich erstreckt sich günstigstenfalls von 0—50°. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2304—06. 1937.) H. SCHÜTZA.

* Herbert S. Harned und Frederick C. Hickey, *Salzeinwirkung auf die Ionisation der Essigsäure und die Hydrolyse des Acetations*. (Vgl. C. 1938. II. 2254.) Aus den EKK. der Zelle $H_2 | HAc(M), MCl_n (m) | AgCl-Ag$ wird die Ionisationskonstante der Essigsäure in LiCl, KCl u. $BaCl_2$ -Lsgg. bei 25° bestimmt. Durch Kombination mit Werten der Kette $H_2 | MOH (m_0), MCl_n (m_0) | AgCl-Ag$ wird die Wrkg. des zugesetzten Salzes

*) Elektrolyt. Dissoziat. organ. Verbb. vgl. auch S. 3148, 3149.

auf die Hydrolyse $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$ bestimmt. Bei den Li- u. Ba-Salzen macht sich eine größere Abhängigkeit der Hydrolyse von der Salzkonz. bemerkbar als bei KCl- u. NaCl-Lösungen. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2303—04. 1937.) H. SCHÜTZ.

B. Erschler, G. Deborin und A. Frumkin, *Über die Platinelektrode. VI. Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff an Platin bei höheren Temperaturen.* (Acta physicochim. URSS 8. 565—76. 1938. — C. 1939. I. 39.) KLEVER.

O. Jessin und Beklemyschewa, *Kathodenpolarisation bei der Fällung von Zink aus Zinkatlösungen.* (Vgl. C. 1938. I. 1547.) Es wurden die Potentialkurven in Abhängigkeit von der Stromdichte bei der Abscheidung von Zink aus Lsgg., die verschied. Mengen von K_2ZnO_2 u. KOH enthielten, aufgenommen. Daneben wurde auch die Stromausbeute ermittelt. Es zeigte sich, daß bei der Abscheidung des Zn aus Zinkatlsgg. außer der Konz.-Polarisation noch eine chem. Polarisation auftritt. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 10. 145—55. Juli 1937. Swerdlowsk, Physikal. techn. Inst.) KLEVER.

André Morette, *Rapports entre les conductibilités thermiques et électriques dans les métaux et alliages* Coll. actualités scientifiques et industrielles Nr. 755. Paris: Hermann et Cie. (48 S.) 12 fr.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

J. L. Finck, *Über physikalisch-chemische Gleichgewichtszustände.* VI. dehnt die klass. Grundsätze der Thermodynamik auch auf solche Zustände aus, die außerhalb der Gültigkeit des Massenwrg.-Gesetzes liegen. Dabei wird die „Katalyse“ (Strahlung, Erwärmung, elektr. Energie, mechan. Anreizung) als neues Moment eingeführt u. so der Bereich der Thermodynamik erweitert. In Ausführung dieses Gedankens zeigt Vf., daß sich eine einzige Gasphase thermodynam. dem Syst. Fl.-Dampf analog verhält, u. daß die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung in verallgemeinerter Form sich auch auf Rkk. in der Gasphase anwenden läßt. Endotherme Rkk., exotherme Rkk. u. der krit. Punkt werden durch diese Anschauung in einfacher Weise erklärt. (J. Franklin Inst. 225. 411—35. April 1938. New York, J. L. Finck Lab.) HELMS.

M. Paul, *Zur Theorie der realen Gase.* VI. untersucht den Einfl. der Förderung der Bewegungsgröße auf die energet. Verhältnisse im Potentialfeld der Gasoberfläche (Feststellung der Wechselwrg. der VAN DER WAALSschen Konstanten a u. b). Dieser Einfl. tritt erstmalig beim 4. Virialkoeff. auf. Bei größeren DD. darf er nicht vernachlässigt werden. Berücksichtigt man ihn bei der Darst. des Gleichgewichtszustandes eines Syst. in zwei verschied. Aggregatzuständen (tropfbar-fl. u. dampfförmig), so erhält man die Beziehung $(v''/v') \cdot [(v'' - b)/(v' - b)]^2 = e^{r/RT}$, die gegenüber der üblichen ungenauen Schreibweise noch den Faktor v''/v' enthält. Die neue Gleichung führt zu wesentlich vernünftigeren Angaben über b . Weiter wird unter den von VAN DER WAALS gemachten Einschränkungen das Theorem der übereinstimmenden Zustände gaskinet. abgeleitet. Die Abweichungen der realen Gase von einem hieraus hervorgehenden einheitlichen krit. Faktor s werden auf Verschiedenheiten im elektr. Aufbau der Moll. zurückgeführt. Diesen Verschiedenheiten wird durch sinngemäße Erweiterung der Zustandsgleichung Rechnung getragen, die den Bereich ihrer Gültigkeit vergrößert. Die zusätzlichen Glieder treten vom 3. Virialkoeff. ab hervor. Die Erweiterung kann sich jedoch auch schon auf den 2. Virialkoeff. auswirken, indem sie hier zu verschied. Vorschriften über die Größe des die Wrg. der Anziehungskräfte ausmessenden Anteiles dieses Koeff. führt u. so die realen Gase in diskrete Stoffklassen aufteilt. (Z. physik. Chem. Abt. A 183. 321—39. Febr. 1939.) H. ERBE.

E. Justi und M. Kohler, *Zur Thermodynamik realer Gasgemische.* Die Voll. realer Gasgemische lassen sich bei Beschränkung auf den Bereich mäßiger Drucke durch Anwendung der Virialgleichung $pV = RT + Bp$ berechnen. Die Mischungsvoll. sind im allg. eine quadrat. Funktion der Mischungsverhältnisse. Das Vol. der Mischung ist größer oder höchstens gleich der Summe der Einzelvolumina. Alle für bin. Gemische vorhandenen Zahlenwerte werden zusammengestellt. Die Voll. von Gemischen mit mehr als 2 Komponenten lassen sich stets auf bin. zurückführen. Hierzu sind bei n Komponenten die Virialkoeff. der Einzelgase u. von $n(n-1)/2$ bin. Gemischen notwendig. Für die Drucke werden ebenfalls Beziehungen abgeleitet, der Gesamtdruck kann sowohl größer, als auch kleiner als die Summe der Einzeldrucke sein. Ausdehnungs-, Spannungs- u. Kompressibilität setzen sich gleichfalls nicht additiv aus den Einzelwerten der Gase zusammen. Beim Mischen der Gase tritt eine Mischungswärme auf, die be-

rechnet wird. Ferner wird auf die Möglichkeit hingewiesen, Rk.-Gleichgewichtskonstanten für den realen Gaszustand auf Grund der angegebenen Formeln auszurechnen. (Feuerungstechn. 27. 5—10. 15/1. 1939. Berlin.) H. SCHÜTZA.

J. De Boer und A. Michels, *Der Einfluß der gegenseitigen Einwirkung von mehr als zwei Molekülen auf die molekulare Verteilungsfunktion in komprimierten Gasen*. Vff. entwickeln den gewöhnlichen Ausdruck für die mol. Verteilungsfunktion $g(r)$ in eine Potenzreihe nach $1/v$ u. werten die zweite Annäherung numer. aus unter Zugrundelegung eines Potentialfeldes nach LENNARD-JONES der Form $V(r) = 4 \epsilon (R^{-12} - R^{-6})$, mit $R = r/a$, σ wobei G der Abstand zweier Moll. für die $V(r) = 0$ ist u. ϵ die Tiefe des Potentialloches bedeuten. Die so erhaltene Approximation ist eigentlich nur für Gase mit einer D. von ungefähr 200 Amagat anwendbar, sie wird aber wegen Mangels an experimentellen Ergebnissen in diesem D.-Bereich auf fl. Hg, Ga, Na, K angewandt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie u. Erfahrungsdaten ist sehr gut. Ebenso stimmt der von den Vff. berechnete 3. Virialkoeff. mit den für N₂ u. Ar bekannten Werten überein. (Physica 6. 97—114. Febr. 1939.) HELMS.

Philippe Tongas, *Berechnung der idealen Gaskonstanten für Wasserdampf mit Hilfe der von der internationalen Konferenz für Wasserdampfdaten angenommenen experimentellen Werte*. Aus den experimentellen Daten werden die Grenzwerte der Prodd. $p \cdot v$ für $p = 0$ im Temp.-Bereich von 200—550° bestimmt. Die daraus berechnete Gaskonstante schwankt in dem genannten Bereich um maximal 0,025%. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 207. 48—50. 4/7. 1938.) H. SCHÜTZA.

Earl A. Long und Oliver L. I. Brown, *Ein Vergleich der Zustandsgrößen von normalem und Parawasserstoff vom Siedepunkt bis 55° Kelvin*. Zur Unters. des Einfl. von Ortho- u. Parazuständen auf die Zustandsgleichung werden n. u. para-H₂ von 20,87—55° K in ident. Manometern untersucht. Es ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede für die Zustandsgleichungen. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1922—24. Berkeley.) H. SCHÜTZA.

K. R. Dixit, *Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen*. Zusammenfassende Übersicht über Gasverflüssigung, adiab. Entmagnetisierung u. Messung tiefster Temperaturen. (Current Sci. 6. 589—99. Juni 1938.) H. SCHÜTZA.

E. S. Shire und J. F. Allen, *Thermisches Gleichgewicht bei Temperaturen unterhalb 1° absolut*. Die Einstellung des therm. Gleichgewichtes zwischen den Ionenmagneten u. den Gitterschwingungen soll nach HETTLER u. TELLER bei Fe-NH₄-Alaun ungefähr 20 Sek. bei 0,2° K dauern u. mit fallender Temp. noch stark zunehmen. Messungen zeigen jedoch, daß oberhalb 0,025° die Gleichgewichtseinstellung in weniger als 0,5 Sek. eintritt. Für die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen paramagnet. Salz u. damit in Berührung stehenden Körpern sind Wärmeleitfähigkeit, Gestalt, M. u. Güte des therm. Kontaktes maßgebend. Stand das Thermometer über Neusilber oder fl. He mit dem paramagnet. Salz in Kontakt, so dauerte die Gleichgewichtseinstellung unterhalb 0,4° K einige Sekunden. Es besteht die Möglichkeit, daß Neusilber unterhalb 0,05° eine kleinere Wärmeleitfähigkeit als 10⁻⁸ cal hat. Ebenso könnte die Leitfähigkeit des He unterhalb 0,3° klein sein im Vgl. zu der bei 2° K. (Proc. Cambridge philos. Soc. 34. 301—07. April 1938.) H. SCHÜTZA.

J. A. Allen und A. D. Misener, *Die Oberflächenspannung des flüssigen Heliums*. (Vgl. C. 1938. I. 2327.) Die Oberflächenspannung des fl. He wird bis zu 1° K herab gemessen. Die für He I erhaltenen Werte stimmen gut mit den von ONNES gefundenen überein. Am λ -Punkt ist keine Diskontinuität vorhanden, jedoch besteht die Möglichkeit einer kleinen Richtungsänderung der Oberflächenspannungswerte. (Proc. Cambridge philos. Soc. 34. 299—300. April 1938.) H. SCHÜTZA.

J. F. Allen und A. D. Misener, *Fließerscheinungen in flüssigem Helium II*. Es wurden Bestimmungen bei 2,164 u. 1,161° K mit 0,6—40 cm langen Capillaren ausgeführt. Die Capillarradien variierten von 0,05 cm bis 6·10⁻⁵ cm. Die Durchfließgeschwindigkeit hing bei Capillaren, die länger als 15 cm waren, nur wenig vom Druck ab. Ebenso verkleinerte sich der Einfl. des Druckes mit abnehmendem Radius. Bei den feinsten Capillaren wurde zwischen 0 u. 200 Dyn überhaupt kein Druckeinfl. gefunden. Zwischen 2,177 u. 1,15° K stieg die druckunabhängige Durchfließgeschwindigkeit stark an. Der Transport fl. He durch Oberflächenfilme wurde nach Möglichkeit verhindert. Die Korrekturen hierfür betragen gewöhnlich weniger als 1% u. stiegen bei den feinsten Capillaren auf höchstens 8% an. Bei He II wurde in keinem Fall eine rein laminare Strömung beobachtet. Bei langen Capillaren steigt die Durchfließgeschwindigkeit mit fallender Temp., bei den kürzeren nimmt sie dagegen um etwa

5% von 2,160—1,165° K ab. Zum Vgl. werden Viskositätsbestimmungen von Hs I bei laminarer u. turbulenter Strömung ausgeführt. (Nature [London] 142. 643—44. 8/10. 1938. Cambridge.)

H. Jones, *Bemerkungen über die thermische Ausdehnung und Leitfähigkeit des flüssigen Heliums II.* Nach FRÖHLICH besitzt fl. He II eine diamantgitterartige Struktur. Mit wachsender Unordnung treten die Atome auf die unbesetzten Plätze des kub.-raumzentrierten Gitters, das die Ergänzung zum Diamantgitter bildet. Aus dem Verlauf der spez. Wärme des He geht hervor, daß der Energieinhalt im wesentlichen durch die Unordnung bedingt ist. Die Theorie der durch die wachsende Unordnung bedingten Entropiezunahme bei Legierungsumwandlungen wird auf das fl. He angewandt. Der negative Ausdehnungskoeff. ist eine Folge der wachsenden Unordnung, die Schwingungsenergie macht nur einen geringen %-Satz der Gesamtenergie aus. Die Wärmeleitfähigkeit wird als ein Fließen der Unordnung angesehen. Diese Auffassung steht mit experimentellen Daten nicht in Widerspruch. (Proc. Cambridge philos. Soc. 34. 253—61. April 1938.)

Edwin E. Roper, *Der Eispunkt als Standardbezugsgröße.* Es wird Eis verschied. Herkunft durch Waschen mit kaltem dest. W. so weit in einem Dewar gereinigt, daß die Temp. $0,000 \pm 0,001^\circ$ beträgt. Untersucht werden handelsübliches Eis, sowie aus dest. bzw. Leitungswasser hergestelltes Eis. Infolge der leichten u. genauen Herst. des Eispunktes ist er als bequeme Bezugsgröße verwendbar. (J. Amer. chem. Soc. 60. 866—69. April 1938. Harvard Univ.)

E. Roger Washburn und W. Jack Clem, *Die Umwandlungstemperatur des Natriumsulfathexahydrates.* Es wird die Darst. von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Die Umwandlung in Na_2SO_4 wird zu $23,465 \pm 0,004^\circ$ bestimmt. Da die Reindarst. der Substanz einfach ist u. die Umwandlungstemp. nahe der am meisten gebrauchten Gegend der thermometr. Skala liegt, wird sie als bequeme Eichsubstanz vorgeschlagen. (J. Amer. chem. Soc. 60. 754—57. April 1938. Nebraska, Univ.)

C. C. Stephenson und H. O. McMahon, *Die freie Energie des Ammoniaks.* VII. Errechnen sich die thermodynam. Funktionen des NH_3 aus den Trägheitsmomenten u. den n. Schwingungsfrequenzen des NH_3 -Mol. für einen Temp.-Bereich von 293,1 bis 2000° K. Die Ergebnisse werden in Beziehung gesetzt zu den bekannten Daten des NH_3 -Gleichgewichts. Für die Rk. $\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ werden für verschied. Temp. die Gleichgewichtskonstanten berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 61. 437—40. Febr. 1939. Mass., Inst. of Tech.)

K. J. Frederick und J. H. Hildebrand, *Spezifische Wärmen und Schmelzwärme von Jod.* Mit Hilfe der Mischungsmeth. wurde die spez. Wärme von fl. u. festem Jod in kleinen Pyrexglaskapseln gemessen. Im Temp.-Bereich zwischen 25 u. 113,6° gilt für die mol. Wärmekapazität von festem Jod die Gleichung $C_p = 13,07 + 3,21 \cdot 10^{-4} (t - 25)^2$ mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,5\%$. Die mol. Wärmekapazität von fl. Jod hat vom F. bis zu 160° einen Wert von $19,5 \pm 0,3$ cal. Die Schmelzwärme von Jod am F. wurde zu 3740 ± 20 cal pro Mol berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1426—39. Juni 1938.)

K. J. Frederick und J. H. Hildebrand, *Spezifische Wärmen und Schmelzwärme von Tellurtetrachlorid.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Schmelzwärme von Tellurtetrachlorid wurde nach der Mischungsmeth. am F. zu 4510 ± 20 cal pro Mol u. die Schmelzentropie zu 9,07 cal pro Grad ermittelt. Die mol. Wärmekapazität von festem TeCl_4 beträgt im Bereich von 25—224,1° $23,1 \pm 0,3$ cal pro Mol, von fl. TeCl_4 im Bereich von 224,1—265° $55,0 \pm 0,5$ cal pro Mol. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2522—23. 8/10. 1938. Berkeley.)

Jessie Y. Cann und Alice C. Taylor, *Thermodynamik des Bleisulfids.* Die Zellen $\text{PbHg} | \text{PbJ}_2, \text{PbJ}_2 (\text{gesätt.}) + m \text{KJ} (\text{aq.}), \text{AgJ}, \text{Ag}$ wird von 15—40° bei KJ-Molaritäten von 0,025—0,1 gemessen. Hieraus ergeben sich für PbJ_2 die Werte $\Delta F = -41479$, $\Delta H = -42259$ u. $\Delta S = 1,11$. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1287—89. 6/10. 1937. Northampton.)

* Harold A. Fales und Clara S. Shapiro, *Thermodynamische Eigenschaften von Substanzen als Funktion der reduzierten Temperatur.* I. Latente Wärme, Dampfdruck und Dampfdruck von Wasser. (Vgl. C. 1937. I. 2112.) Verschied. physikal. Eig. des W. lassen sich durch die Funktion $y = k [(1 - \tau^m)^n / \tau^k]$ darstellen ($\tau = \text{red. Temp.}$, k, m, n, τ Konstanten). Die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Werten

*) Thermochem. Unters. an organ. Verb. u. S. 3149—3151, 3155.

liegen im allg. weit unterhalb 1%. Die Konstanten obiger Gleichung werden für die Funktionen $\ln P_{cr}/P_s$, $\ln V_g/V_{cr}$, $\ln V_g/V_s$ ($V_{gas}/V_{fl.}$) u. L_{ev}/T (Verdampfungswärme/ T) berechnet. Die numer. Größen der 3 Parameter für die 4 Funktionen unterscheiden sich nicht sehr wesentlich. Die Unterss. erstrecken sich von 0—374°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 784—94. April 1938. Columbia, Univ.) H. SCHÜTZA.

Harold A. Fales und Clara S. Shapiro, *Thermodynamische Eigenschaften von Substanzen als Funktion der reduzierten Temperatur. II. Dampfdrucke von Flüssigkeiten und das Theorem der übereinstimmenden Zustände.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die red. Dampfdrucke von 30 untersuchten Substanzen sind innerhalb der Meßgenauigkeit durch die Gleichung $\ln P_{cr}/P_s = k' [(1 - \tau^2)^{m'}/\tau^{n'}]$ darstellbar (vgl. vorst. Ref.). Der Quotient aus krit. Koeff. u. k' schwankt zwischen 1,3 für permanente Gase u. 1,15 für organ. Fl., lediglich für He u. N_2O_4 werden die Werte 1,6 u. 0,84 erhalten. Bei gleichen red. Temp. sind die red. Dampfdrucke zweier Fl. nicht gleich, dies ist nur beim krit. Punkt der Fall. Die Parameter k' , m' , n' werden für folgende Substanzen bestimmt: He, H_2 , Ne, Ar, O_2 , CO, N_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , HCl, N_2O , C_2H_2 , Methyläther, CCl₄, Isopentan, CO_2 , C_6H_6 , C_6H_5F , NH_3 , Methylformiat, *n*-Pentan, A., *n*-Hexan, H_2O , Äthylpropionat, CH_3COOH , SO_3 , CH_3OH , C_2H_5OH , N_2O_4 . (J. Amer. chem. Soc. 60. 794—805. April 1938. Columbia, Univ.) H. SCHÜTZA.

A. Grenzschiehtforschung. Kolloidchemie.

* T. R. Bolam und W. Taylor, *Kolloides Berliner Blau.* Die Peptisation von Berliner Blau mit Oxalsäure zu stabilen Solen beruht auf der Adsorption von Ferrocyan-säure an den koll. Partikeln. Diese Ferrocyan-säure wird durch die teilweise Rk. des Berliner Blau mit der Oxalsäure gebildet. Die H⁺-Ionen der Micellen können durch die Kationen neutraler Salze verdrängt werden, wobei die Wrkg. vom Li⁺ über Na⁺, K⁺ zum Cs⁺ zunimmt. Vff. nehmen an, daß die Ablsg. der H⁺-Ionen nicht nur durch Austausch der Salzkationen mit den H⁺-Ionen der adsorbierten Ferrocyan-säure, sondern auch durch Austausch mit in dem Gitter vorhandenen H⁺-Ionen zustandekommt, die durch Rk. der Oxalsäure mit bestimmten Fe-Atomen des Gitters gebildet wurden. Die koagulierende Kraft nimmt in derselben Reihenfolge zu wie die Verdrängungswrkg. in Bezug auf die H⁺-Ionen, nämlich vom Li⁺ über Na⁺ zum K⁺. Noch stärker wirken Pb^{++} u. Mg^{++} . (Trans. Faraday Soc. 35. 268—76. Jan. 1939.) SPINGLER.

E. Sauer und W. Aldinger, *Untersuchungen über Schutzkolloide.* Vff. untersuchen wss. Tonsuspensionen (Durchmesser kleiner als 5 μ bzw. 10 μ) mit Schutzkoll. (Gelatine, Gummi arabicum u. Dextrin). Durch Zentrifugieren werden die Tonteilchen abgetrennt u. aus dem Geh. der überstehenden Lsg. an Schutzkoll. die adsorbierte Menge berechnet. Die Adsorptionsisothermen zeigen Proportionalität zwischen der adsorbierten Menge u. der Anfangskonzentration. Dextrin flockt die Tonsuspension. Die Sedimentvolumina nehmen mit steigender Konz. des Schutzkoll. zu bis zu einer bestimmten Konz. (2,2—2,4% für Gummi arabicum, 2—2,8% für Gelatine) u. wachsen dann nur noch wenig. Aus diesen Ergebnissen werden Schlüsse auf den Bau der Adsorptionsschichten gezogen. Die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit der geschützten Teilchen nimmt die Geschwindigkeit der Schutzkoll. an bei einer Konz., die dem Knickpunkt der Sedimentvolumkurven entspricht. (Kolloid-Z. 85. 295—309. Nov./Dez. 1933. Stuttgart, Techn. Hochschule, Abt. f. techn. Koll.-Chemie.) MOLL.

G. W. Sacharowa, *Stabilisierende und schützende Wirkung von Eisen- und Aluminiumhydroxolen auf Suspensionen verschiedenen Vorzeichens.* Suspensionen von Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Talkum, Kaolin, Chalcedon, Flußpat, Schwefel u. Ton werden durch Eisen- u. Aluminiumhydrosole stabilisiert u. vor Koagulation durch $BaCl_2$ u. NaCl gut geschützt. Die Schutzwrkg. auf die Oxyde des Fe u. Al wird auf eine Adsorption der Solmicelle an den Oxyden zurückgeführt, was auf die Adsorption von positiv geladenen Solen durch ebenfalls positiv geladene Suspensionen schließen läßt. — Es wurde ferner gefunden, daß Eisen- u. Aluminiumchloride keine stabilisierende bzw. schützende Wrkg. besitzen. Dies bestätigt die Ansicht, daß für die Stabilisierung u. den Schutz durch die Hydroxydsole eben die Solmicelle, die Koll.-Filme bilden, verantwortlich zu machen sind u. nicht die im Sol befindliche Elektrolyt-flüssigkeit. (Vgl. C. 1934. II. 2510.) (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 4. 191 bis 199. 1938.) GERASSIMOFF.

*) Koll.-chem. Unterss. an organ. Verbb. s. S. 3151, 3152.

N. P. Kowalewskaja, *Lyotrope Wirkung von Ionen bei der Strukturbiidung des kolloiden Eisenhydroxyds*. Das Verh. von koll. Eisenhydroxyd wurde bei Zusatz von W. u. von Lsgg. verschied. Salze untersucht u. Thixotropie u. Viscosität bestimmt. Es zeigte sich, daß das koll. Eisenhydroxyd bei der Strukturbiidg. hydrophile Biidg. aufweist; die Stabilität des Koll. wird neben dem ζ -Potential durch die Hydratation der Teilchen bewirkt. Auch die strukturbildende Wrkg. positiver u. negativer Ionen ist von der Hydratation der Ionen abhängig; sie steigt mit der Hydratation an. Für die untersuchten Anionen u. Kationen wurde die Reihenfolge ihrer koagulierenden Wrkg. bestimmt: $\text{Cl} > \text{NO}_3 > \text{Br}$; $\text{Na} > \text{K}$; $\text{Mg} > \text{Na}$. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 4. 209—16. 1938.) GERASSIMOFF.

G. S. Ssaltykow, *Über die Bedeutung des Zeitfaktors bei Kolloidreaktionen*. Die Trübung von Bluterumlsgg. bei der Niederschlagung mit Ammoniumchlorid oder mit einem Gemisch des letzteren mit NaCl nimmt nach einer S-förmigen Kurve zu, d. h. zunächst langsam, darauf schneller, u. zum Schluß erneut langsamer, wobei die Geschwindigkeit der Eintrübung von der Konz. beider Salze u. von der Reihenfolge des Zusatzes abhängt. Bei gleichzeitigem Zusetzen koaguliert das Eiweiß sofort, durch zeitliches Zurückhalten des Zusatzes von NaCl kann der Abscheidungsprozeß auf Stdn. u. Tage hinausgezögert werden. Diese Erscheinungen werden auf Grund der Kettentheorie der chem. Rkk. diskutiert. (Arch. Sei. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] 45. Nr. 2. 173—78. 1937. Moskau, Inst. f. experiment. Med.) KLEVER.

Hans M. Cassel, *Eine neue Anschauung über Reaktionen des kolloiden Goldes*. Vf. entwirft eine Theorie des Verh. koll. Au-Sole gegenüber hydrophilen Koll. (Schutzwrkg., Sensibilisierung). Aus den Gleichungen von THOMSON (Dampfdruck gekrümmter Flächen) u. von GIBBS (Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Grenzflächenkonz.) entwickelt Vf. eine quantitative Beziehung zwischen der Grenzflächenspannung, der Konz. des hydrophilen Koll. in der Lsg. u. der Grenzschicht u. deren Radius. Aus dieser Beziehung leitet Vf. Adsorptionsisothermen ab, die das Verh. der Au-Sole verschied. Teilchengröße gegenüber hydrophilen Koll. u. Elektrolyten beschreiben. Die Definition der Goldzahl wird diskutiert. (J. physik. Chem. 42. 955 bis 960. Okt. 1938. Jersey City, N. J., Colgate-Palmolive-Peet Comp.) MOLL.

W. N. Skworzow, *Chemische Reaktionen von kolloidgelösten Substanzen. V. Elemente der kinetischen Theorie der chemischen Reaktionen von Hydrosolen mit Makrooberflächen*. (IV. vgl. C. 1937. I. 4752.) Die wichtigsten Elemente der Rk. der Hydrosole mit Makrooberflächen sind: die Rk. der Koll.-Teilchen mit der Micellarfl., die Rkk. innerhalb der Micellarfl., die Rk. der Micellarfl. mit der Makrooberfläche u. die direkte Rk. bei der Berührung des Teilchens mit der Makrooberfläche. — Für die Fälle, bei denen keine direkte Berührung der koll. Teilchen mit der Makrooberfläche, sowie keine Rk. in der intermicellaren Fl. stattfindet, wird eine qualitative Theorie aufgestellt, deren Brauchbarkeit an der Rk. des Schwefelsoles nach RAFFO-SVEDBERG mit der Makrooberfläche des metall. Ag geprüft wird. Es wird für diese Rk. ein Schema aufgebaut u. zwar auf Grund der Rk. von Pentathionsäure mit Silbermakrooberfläche u. von Trithionsäure mit koll. Schwefel. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 11. 654—63. Mai 1938. Moskau, Bauman-Inst. d. Roten Fahne f. Mechanik u. Maschinenbau.) GERASSIMOFF.

H. G. Bungenberg de Jong und G. G. P. Saubert, *Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate*. I. a) Einführung und Ausblicke für die Biologie; b) Kontaktmethode; c) Der Einfluß der Kohlenwasserstoffe auf Oleatkoazervate. Nach einer Besprechung der Bedeutung der Unters. der Einw. organ. Nichtelektrolyte auf Oleat- u. Phosphatidkoazervate für verschied. biol. Probleme, wird eingehend eine mkr. Methodik beschrieben, die es ermöglicht, Wrkg.-Sinn u. Intensität der Wrkg. organ. Substanzen auf Oleatkoazervate zu untersuchen („Kontaktmethode“). Mit Hilfe dieser Meth. wird die Wrkg. von 23 verschied. aromat. KW-stoffen untersucht u. im allg. eine verdichtende Wrkg. auf die Oleatkoazervate beobachtet. Unter 150° sd. KW-stoffe zeigen rasche u. kräftig verdichtende Wirkung. Mit steigendem Kp. nimmt die Intensität der Wrkg. innerhalb der zulässigen Beobachtungzeit ab. Beim Phenanthren ist diese noch schwach vorhanden, kaum mehr beim Anthracen, während Chrysen keine Wrkg. mehr zeigt. Trotz der Wahrnehmung, daß bei den höheren KW-stoffen die verdichtende Wrkg. abnimmt, kann nicht darauf geschlossen werden, daß die höheren KW-stoffe weniger verdichtende Substanzen sind. Bei dem angenommenen Wrkg.-Mechanismus, demzufolge die KW-stoffe durch VAN DER WAALS'sche Kräfte als Kohäsionsvermittler zwischen den KW-stoffketten der Oleationen

wirken, ist zu erwarten, daß die verdichtende Wrkg. pro Mol. mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl um so kräftiger sein wird. Infolge des Fehlens deutlicher konstitutioneller Einflüsse auf die verdichtende Wrkg. u. des Auftretens lediglich der verdichtenden Beziehungen zwischen Wrkg.-Intensität u. Kp. muß die Wrkg.-Abnahme bei den höheren KW-stoffen auf eine Abnahme der Löslichkeit der Lsg.-Geschwindigkeit in dem wss. Milieu zurückgeführt werden. (Protoplasma 28. 498—515. 1937. Leiden, Univ. Biochem. Inst.)

KLEVER.

H. G. Bungenberg de Jong, H. L. Booy und G. G. P. Saubert, *Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate*. II. d) *Der Einfluß verschiedener Alkohole auf Oleatkoazervate*; e) *Der Einfluß verschiedener Alkohole auf Phosphatidkoazervate*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. des Einfl. von Alkoholen auf Oleat- u. Pflanzenphosphatidkoazervate zeigte, daß derselbe, von quantitativen Unterschieden abgesehen, in geringen Konz. der gleiche ist. Ein n. Alkohol (Methyl- bis Amylalkohol) ist bei um so geringeren Konz. bereits wirksam, je länger dessen C-Kette ist. Der Einfl. äußert sich bei den niederen Gliedern durch Schwellung (Fl.-Aufnahme), bei den höheren durch Verdichtung (Fl.-Aufnahme bzw. Übergang in doppelbrechende Systeme). Das gleiche trifft auch für die Isoalkohole zu (Isopropyl- bis Isoamylalkohol). Bei den isomeren Butylalkoholen zeigte der sek. Butylalkohol eine geringe, der tert. eine starke Zunahme des Koazervatvolumens. Der tert. Amylalkohol bewirkt erst bei weit höheren Konz. eine Abnahme des Koazervatvol. als der prim. Isoamylalkohol. Ein Unterschied zwischen dem Allylalkohol u. dem Propylalkohol konnte nicht nachgewiesen werden. Die Wrkg. eines Alkohols kann als Folge zweier Teilwirkungen betrachtet werden: 1. der verdichtenden Wrkg. der KW-stoffkette u. 2. der schwellenden Wrkg. der OH-Gruppe. Die verdichtende Teilwrkg. ist, analog der kohäsionsvermittelnden Wrkg. der KW-stoffe selbst, auf VAN DER WAALSsche Kräfte zwischen den KW-stoffketten des Alkohols u. des Oleates bzw. Phosphatides zurückzuführen. Die Schwellung hervorrufende Teilwrkg. der OH-Gruppe beruht auf deren Hydrophilie u. wirkt der Verdichtung fördernden der KW-stoffkette entgegen. Die erstere überwiegt bei den niederen Gliedern der homologen Reihe. Der Wrkg.-Umschlag beim Fortschreiten innerhalb der homologen Reihe beruht auf der mit steigender Anzahl C-Atome zunehmenden verdichtenden Teilwrkg., die bei genügend langer KW-stoffkette die schwellende Teilwrkg. der OH-Gruppe überwiegt. Auf Grund des angenommenen Wrkg.-Mechanismus ist zu erwarten, daß, je weniger exponiert die KW-stoffkette (durch Verzweigung) im Raume steht, um so geringer die verdichtende Teilwrkg. sein muß u. daß, je zentraler die OH-Gruppe im Alkohol ist, um so erfolgreicher ihr gegenteiliger Einfl. sein wird. Hierfür sprechen die bei den isomeren Butyl- bzw. Amylalkoholen auftretenden Unterschiede, die zwischen den jeweils prim. u. tert. Alkohol bes. ausgeprägt sind. Der Wrkg.-Sinn eines Alkohols hängt nicht nur von dessen Konst. ab, sondern auch vom Objekt, auf das er einwirkt; so liegt der Umschlag des Wrkg.-Sinnes in der homologen Reihe beim Phosphatidkoazervat höher als beim Oleatkoazervat. Bei höheren Methyl-, Äthyl- u. Propylalkoholkonz. zeigen die Phosphatidkoazervate ein Verh., das Oleatkoazervaten gegenüber nicht zu beobachten ist. Während kleinere Konz. Schwellung bewirken, tritt bei Erhöhung der Konz. nunmehr starke Verdichtung auf u. bei noch höheren Konz. wieder starke Schwellung. Nahe dem Verdichtungsmaximum erfolgt die Umladung des Koazervates von negativ nach positiv. Aus den Vers.-Ergebnissen kann gefolgert werden, daß der Einfl. eines A. sich aus zwei an verschied. Stellen ausgeübten Wirkungen zusammensetzt: a) aus der Intensivierung bzw. Abschwächung der Wechselbeziehungen der KW-stoffketten des Oleates bzw. Phosphatides u. b) aus der Intensivierung der Wechselbeziehungen zwischen ionisierten Gruppen u. Ionen, wenigstens bei den ersten Gliedern der Reihe der n. Alkohole. Durch die spezif. Unterschiede der Oleat- u. Phosphatidkoazervate bzgl. der letztgenannten Wechselbeziehungen kommt bei den Oleatkoazervaten b) im Gesamtbild der Wirkungen nicht deutlich zur Geltung, während bei den verwendeten Phosphatidkoazervaten es in einem gewissen Bereich der Alkoholkonz. überwiegt u. damit zu den beobachteten Wrkg.-Konz.-Kurven dritten Grades führt. (Protoplasma 28. 543—61. 1937.)

KLEVER.

H. G. Bungenberg de Jong, G. G. P. Saubert und H. L. Booy, *Der Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervats*. III. f) *Der Einfluß der Temperatur auf Oleatkoazervate und Näheres zur „Volummethode“*. g) *Über die Wirkung einiger Alkohole bei variierendem Zustand der Oleatkoazervate durch Veränderung der Temperatur beziehungsweise KCl-Konzentration*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Oleatkoazervat-

vate besitzen bzgl. ihres Geh. an Solvatfl. (KCl-Lsg.) einen negativen Temp.-Koeffizienten. An Hand von Verss., die sich vornehmlich mit dem Einfl. der Temp. während des Einsetzens der Vers.-Reihen u. mit dem Einfl. von Temp.-Änderungen auf eine bereits abgeschiedene Koazervatschicht beziehen, werden die für eine einfache Ausführungsform der Vol.-Methodik für Oleate zu beachtenden Maßnahmen eingehend besprochen. Es wird der Einfl. der KCl-Konz. u. der Temp. auf die Wrkg. einiger Alkohole (Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol) untersucht. Bei konstanter Temp. u. gleicher Konz. eines Alkohols nimmt mit der Erhöhung der KCl-Konz. die prozentuale Vol.-Änderung des Koazervates ab, ebenso bei konstanter KCl-Konz. u. Erhöhung der Temperatur. Diese Einflüsse sind im Falle der Schwellung weit geringer als in dem der Schrumpfung. Es werden Angaben gemacht, die es für die einfache Ausführungsform der Vol.-Methodik gestatten, den Einfl. geringerer Schwankungen der Zimmertemp. auf die Vers.-Ergebnisse größtenteils zu eliminieren. (Protoplasma 29. 481—97. 1938.)

KLEVER.

H. G. Bungenberg de Jong, H. L. Booy und G. G. P. Saubert, Der Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate. IV. h) Der Einfluß von Säuren (insbesondere Fettsäuren) und von CO₂ auf Oleatkoazervate (Autosensibilisation).

i) *Der Einfluß der Autosensibilisation bezüglich der Wirkung einiger Alkohole auf Oleatkoazervate.* Verschied. Oleatstammlsgg. können individuelle Unterschiede aufweisen: 1. hinsichtlich der Lage der KCl-Wrkg.-Konz.-Kurve, 2. bzgl. des Verh. des Koazervates NH₃ gegenüber u. 3. den Alkoholen gegenüber. Diese individuellen Unterschiede können durch geringe Zusätze von HCl zu den Stammlsgg. künstlich hervorgerufen werden, woraus hervorgeht, daß diese Unterschiede auf wechselnden geringen Mengen freier Ölsäure neben dem Oleat beruhen. Ölsäure, wie auch die höheren Fettsäuren, verhalten sich den Oleatkoazervaten gegenüber nicht indifferent, sondern bewirken starke Verdichtung, die zur Abscheidung doppelbrechender Systeme führen kann. Die CO₂-Empfindlichkeit der Oleatkoazervate beruht ebenfalls auf der Bldg. freier Ölsäure (Autosensibilisation). Niedere Fettsäuren wirken gleichfalls verdichtend; da sie unter sich u. mit HCl in äquivalenten Mengen gleiche Wirkungen hervorrufen, ist die Verdichtung nicht den undissoziierten Moll. zuzuschreiben, sondern einer äquivalenten, in Freiheit gesetzten Menge Ölsäure. Die Autosensibilisation hat zur Folge, daß die verdichtende Teilwrkg. der KW-stoffkette gegenüber der schwellenden Wrkg. der OH-Gruppe eines Alkohols weniger zur Geltung kommt. Demzufolge tritt die gleiche schwellende Totalwrkg. von Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol bei der Autosensibilisation bereits bei geringeren Konz. auf, die gleiche schrumpfende Totalwrkg. von Butyl- u. Amylalkohol erst bei größeren. Danach läßt sich auch die Erscheinung erklären, daß n-Propylalkohol bei ölsäurefreiem Oleat in kleineren Konz. schwach schrumpft wirkt, was bei einem genügend autosensibilisierten Oleat nicht der Fall ist. (Protoplasma 29. 536—51. 1938.)

KLEVER.

P. H. Teunissen, Ionenreihen in der Kolloidchemie und Biologie. Bei der Unters. der Permeabilität von Zellmembranen u. der Umladung von Biokoll. findet man für die Alkali- u. Erdalkalitionen bestimmte Reihenfolgen zunehmender Umladungskonzentrationen. Diese Reihenfolge ist bedingt durch die Änderung der Affinität der ionogenen Gruppen der Biokoll. zu den Alkaliionen in Abhängigkeit von der Ladung, Radius u. Polarisationsvermögen der Ionen u. der Polarisierbarkeit der Koll.-Ionen. Eine Erklärung der Permeabilitätserscheinungen ist möglich auf Grund der Vorstellungen von BUNENBERG DE JONG u. Vf. (C. 1939. I. 46). Nach ihm bestehen die Phosphatide (die wichtigsten Membranelemente) aus den lipophilen KW-stoffketten u. den hydrophilen Phosphat-, Cholin- u. Colamingruppen. Diese bilden Doppelfilme, zwischen denen Kationen eingelagert werden. Ihre verschied. Permeabilität wird durch ihre verschied. Affinität bewirkt. Auf Grund dieser elektr. Vorstellungen wird die Analogie der Ionenreihen für die Permeabilität u. für die Umladung von Biokoll. verständlich. (Kolloid-Z. 85. 158—61. Nov./Dez. 1938. Leiden.)

MOLL.

William Band, Statistische Mechanik beweglicher monomolekularer Schichten. Die Meth. von MAYER u. ACKERMANN (vgl. C. 1937. I. 3928) wird auf monomol. Schichten angewandt. Das Problem wird durch die Annahme von dissoziierenden Micellen vereinfacht. Für monomol. Schichten von X Moll. wird der Ausdruck $F_c \cdot A / X k T = (1 + \nu)(1 + \sigma)$ erhalten, wobei ν u. σ Funktionen der mol. Felder darstellen. Es genügt, nur die Zahl der Bindungen mit den nächsten Nachbarn u. die mittlere Energie pro Bindung zu berücksichtigen. Es wird gute Übereinstimmung

mit den von ADAM u. JESSOP bei Fettsäuren gefundenen Daten erhalten, ebenfalls bei den von Myristinsäure. (J. chem. Physics 6. 748. Nov. 1938.) H. SCHÜTZA.

F. Seelich, *Beitrag zur Kenntnis der Kationenvirkung an Grenzflächen von acidoidem Charakter*. Vff. mißt die Grenzflächenspannungen von Bzl. gegen wss. Lsgg. von NaOH u. HCl mit einem Tensiometer nach LECOMTE DU NOUY, ferner Paraffinöl (mit 0,02 bis 1% Ölsäure) gegen wss. Lsgg., die 0,01% NaHCO₃ u. physiol. Konz. von NaCl u. CaCl₂ enthalten. Geringe Mengen von Alkali-, bes. von Erdalkalisalzen bewirken in der Grenzfläche durch Austausch der H-Ionen eine Hydratationssteigerung u. eine Senkung der freien Grenzflächenenergie. Bei höheren Salzkonz. wird die Dissoziation der Grenzschichtverb. durch das grenzflächenaktivste Kation zurückgedrängt, die Grenzflächenenergie steigt (Dehydratation). Diese Ergebnisse werden mit Beobachtungen an biol. Systemen verglichen. (Koll.-Z. 85. 268—71. Nov./Dez. 1938. Kiel, Univ. Inst. f. physikochem. Medizin.) MOLL.

James W. McBain, Robert D. Vold und Walter T. Jameson, *Eine Phasenregeluntersuchung des gemischten Seifensystems Natriumpalmitat-Natriumlaurat-Natriumchlorid-Wasser bei 90°*. In Fortführung u. Ergänzung früherer Unters. (C. 1939. I. 391) über die Phasenverhältnisse in seifenbildenden Systemen wird das Vierkomponentensyst. Natriumpalmitat-Natriumlaurat-Natriumchlorid-W. auf zwei Schnitten (50% Na-Palmitat - 50% Na-Laurat; 75% Na-Palmitat - 25% Na-Laurat) bei 90° festgelegt. Aus den Vers.-Daten läßt sich indessen auch mit ziemlicher Sicherheit auf Grund der Phasenregel auf das Verh. anderer Mischungen der beiden Seifen schließen. — In den gemischten Seifen treten die Phasengrenzen bei Salzgehh. auf, die den Werten für reines Laurat näher liegen als denen für reines Palmitat. Vff. erklären diese Beobachtung mit der geringeren Länge der Na-Lauratmoleküle. — Die geringe Löslichkeit des Na-Palmitats wird durch den Zusatz von Laurat bis auf dessen Löslichkeitswert erhöht. (J. Amer. chem. Soc. 61. 30—37. Jan. 1939. Stanford Univ., Cal., Department of Chemistry.) WEIBKE.

F. E. Bartell, *Oberflächenaktive Substanzen*. Einführung in die folgenden Abhandlungen. (Ind. Engng. Chem. 31. 31. Jan. 1939. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.) VOIGT.

E. A. Hauser, J. M. Andreas und W. B. Tucker, *Die Bedeutung der Grenzflächenenergiemessung in der Industrie*. Die verschied. Methoden zur Messung der Grenzflächenspannung werden besprochen u. die Möglichkeiten für eine Anwendung in der Industrie erörtert. (Ind. Engng. Chem. 31. 32—35. Jan. 1939. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technology, Dep. of Chem. Eng.) VOIGT.

J. W. McBain und L. H. Perry, *Anwendung der Filmwaage auf Oberflächen gewöhnlicher Lösungen*. Während bisher die Filmwaage benutzt wurde zur Unters. unlösl. Filme auf W., beschreiben Vff. Verss., welche bezweckten, mit der Filmwaage die Oberflächen gewöhnlicher Lsgg. zu untersuchen. Untersucht wurden wss. Lsgg. von Hydrozimsäure, Essigsäure, H₂SO₄, Amylalkohol, Phenyllessigsäure, α -Naphthollessigsäure, Indollessigsäure, Laurylsulfonsäure, Isobuttersäure, n-Caprinsäure, Isocaprinsäure, Isocaprylsäure u. n-Caprylsäure. Es wurde gefunden, daß die Oberfläche einer gewöhnlichen Lsg. sehr verschied. ist von der gewöhnlichen Annahme einer auf der unveränderten Lsg. liegenden zweidimensionalen adsorbierten Lage. Die Verss. sprechen vielmehr für eine beträchtliche Tiefe der Oberflächenschicht. Jedenfalls mißt die Filmwaage nicht die gewöhnlichen Oberflächenspannungen von Lösungen. (Ind. Engng. Chem. 31. 35—39. Jan. 1939. California, STANFORD Univ.) GOTTFRIED.

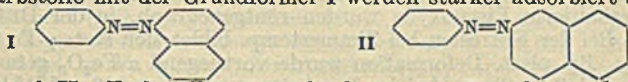
K. S. Gururaja Doss, *Die elektrische Doppelschicht als wirksame Potentialschranke, die die weitere Anreicherung von capillaraktiven gelösten Stoffen in der Oberfläche verhindert*. An der Oberfläche befinden sich die capillarakt. Stoffe mit ihren hydrophoben Gruppen nach außen. Infolge dieser gleichmäßigen Anordnung der Ionen entsteht auf der Innenseite der Oberfläche eine solche elektr. Potentialverteilung, daß sie die Anreicherung weiterer capillaraktiver Stoffe in der Oberfläche behindert. (Current Sci. 7. 182. Okt. 1938. Bangalore, Central Coll. Dep. of Chem.) K. HOFFMANN.

Noriyoshi Morita und Toshizo Titani, *Diffusion des an schwerem Wasserstoff sowie schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers durch verdünntes Gelatinegel*. Die Diffusion von W. durch verd. (etwa 5%/ig.) Gelatinegel wird mit Hilfe von W., in dem die schweren Isotope von Wasserstoff u. Sauerstoff etwas angereichert sind, nach 2 verschied. Methoden untersucht (1. 2 Gelatineschichten mit W. von verschied. Isotopengeh. übereinandergeschichtet; 2. eine Gelatineschicht in strömendem W.). Für die Selbstdiffusionskonstante des W. ergeben sich danach die Werte 1,12 bzw. 1,83 qcm/Tag bei 6°.

Es wird angenommen, daß die wahre Diffusionskonstante zwischen diesen beiden Werten liegt. In Übereinstimmung mit Verss. von ORR u. BUTLER (C. 1935. II. 3349) wird gefunden, daß das schwere O-Atom ebenso schnell wie das schwere Wasserstoffatom diffundiert, wonach eine etwa vorhandene zusätzliche Diffusion der Wasserstoffatome durch Austausch zwischen 2 benachbarten W.-Moll. neben der gewöhnlichen Massendiffusion des W.-Mol. zu vernachlässigen ist. (Bull. chem. Soc. Japan 13. 543—55. Aug. 1938. Osaka, Kaiserl. Univ., Physikal.-chem. Inst., u. Siomi-Inst. f. physikal. u. chem. Forsch. [Orig.: deutsch.] REITZ.)

E. L. Harrington, *Die Viscosität von Luft*. Krit. Übersicht über die in den letzten Jahren durchgeführten Verss. zur Best. der Viscosität von Luft. (Physic. Rev. [2] 55. 280. 15/1. 1939. Saskatchewan, Can., Univ.) GOTTFRIED.

Merle D. Rigterink und Wesley G. France, *Adsorption an den Grenzflächen Krystall-Lösung. X. Untersuchung der Adsorption von Monoazofarbstoffen durch Krystalle von Kaliumsulfat während ihres Wachstums aus der Lösung*. (IX. vgl. C. 1937. II. 1332.) Untersucht wurde die Adsorption einer Reihe von Monoazofarbstoffen durch wachsende K₂SO₄-Krystalle. Komponenten der Azofarbstoffe waren einerseits Anilin oder o-, m- u. p-Anilinsulfonsäure u. andererseits α-Naphthol, β-Naphthol, α- u. β-naphtholsulfonsaures Na, α- u. β-naphtholdisulfonsaures Na (in verschied. Stellungen) u. die entsprechenden α- u. β-Naphthylamine bzw. deren sulfonsauren Na-Salze. Es wurden jeweils 0,005 g Farbstoff in 50 ccm gesätt. K₂SO₄-Lsg. gelöst. Bestimmt wurden colorimetr. die Anzahl Mole adsorbierter Farbstoffe auf 1 Mol. auskrystallisiertes K₂SO₄. Die erhaltenen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Theorie, nämlich, daß die Adsorption durch einen wachsenden Krystall abhängig ist von den Restvalenzkraftfeldern der Krystallflächen, den interion. Abständen innerhalb der Krystallflächen, der Konz. der Fremdschubstanz in der Lsg. u. der Ggw. u. der Verteilung polarer Gruppen in den Fremdmolekülen. Die Verknüpfung der adsorbierten Farbstoffe mit dem K₂SO₄-Krystall geschieht wahrscheinlich durch das Sauerstoffdreieck der SO₃Na-Gruppen. Farbstoffe mit der Grundformel I werden stärker adsorbiert als solche mit



der Grundformel II. Farbstoffe mit nicht besetztem Benzolring oder solchen, bei welchen die SO₃Na-Gruppe neben der —N=N-Gruppe liegt, werden nicht adsorbiert. Für die Adsorption aktivste Stellungen für die SO₃Na-Gruppen sind die Meta- u. Parastellung gegenüber der N=N-Gruppe im Benzolring u. die 6- u. 7-Stellungen in dem Naphthalinring. Der Ersatz einer OH-Gruppe gegen eine NO₂-Gruppe übt einen großen Einfl. auf die Adsorption aus u. zwar in einer Weise, daß geschlossen werden muß, daß das Dipolmoment des Mol. beteiligt ist. Eine quantitative Unters. der Adsorption von p-Anilinsulfonsäure-azo-β-naphtholsulfonsaures Na (6) über einen größeren Konz.-Bereich hinweg führte auf die folgende Gleichung: $a = K c^{1/n} - K' c^{-1/n'}$. In dieser Gleichung bedeuten *a* die Konz. der in den Krystallen enthaltenen Fremdschubstanz ausgedrückt in Molen Fremdschubstanz pro Mol Gastkrystall u. *c* die Anzahl Mole Fremdschubstanz pro Mol Krystall in der Lösung. (J. physic. Chem. 42. 1079—88. Nov. 1938. Columbus, O., Univ. Dep. of Chemistry.) GOTTFRIED.

P. H. Emmett und S. Brunauer, *Die Anwendung von van der Waalschen Tieftemperaturadsorptionsisothermen zur Bestimmung der Oberfläche von Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese*. (Vgl. C. 1936. II. 440.) Es werden die Adsorptionsisothermen von N₂ u. Ar bei —195,8°, von N₂, Ar, CO u. O₂ bei —183°, von CH₄ u. NO bei —140°, von N₂O u. CO₂ bei —78°, von NH₃ bei —36° u. von n-Butan bei 0° an sechs verschied. Eisenkatalysatoren für die NH₃-Synth. bestimmt. Im Verein mit den Daten für die Chemisorption von CO bei —183 u. —78° u. für die aktivierte Adsorption von H₂ lassen sich aus diesen Ergebnissen sowohl die relativen als auch die absol. Oberflächenbereiche der Eisenkatalysatoren ermitteln. Es zeigt sich dabei, daß die Al₂O₃-Promotoren die Neigung haben, sich auf der Katalysatoroberfläche zu konzentrieren. So nimmt bei 1 bzw. 10% Al₂O₃-Geh. der Proben der Promotor 35 bzw. 55% der gesamten Oberfläche ein. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1553—64. 1937. Washington, D. C., Bureau of Chemistry and Soils.) H. ERBE.

Stephen Brunauer und Paul H. Emmett, *Die Anwendung von van der Waalschen Tieftemperaturadsorptionsisothermen zur Bestimmung der Oberfläche verschiedener Adsorbentien*. (Vgl. vorst. Ref.) Die VAN DER WAALSschen Tieftemp.-Adsorptionsisothermen werden bestimmt für die Adsorption von Ar u. N₂ (bei —195,8°), Ar,

N_2 , CO u. O_2 (bei -183°), CO_2 (bei -78°) u. *n*-Butan u. SO_2 (bei 0°) an verschied. Adsorbentien. Als solche dienen 2 Cu-Katalysatoren, Glaukosil, Bimsstein, Ni u. Ni-Oxyd auf Bimsstein, getrocknete, gepulverte Bakterien, Cr-Oxydgel, „geglühtes“ Cr-Oxyd, KCl, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuSO_4$, 2 Silicagelproben u. akt. Kohle. Außer der letzteren geben alle Adsorbentien S-förmige Isothermen. Die aus verschied. Isothermen für das gleiche Adsorbentienmittel erhaltenen Werte für die Oberflächenbereiche stimmen gut miteinander überein. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2682—89. Dez. 1937.) H. ERBE.

B. Anorganische Chemie.

S. I. Raichstein und **I. A. Kasarnowski**, *Existiert ein Trioxyd des Kaliums?* Es wurde der zeitliche Verlauf der Zers. von K_2O_4 bis zu K_2O_2 sowie der Dissoziationsdruck bei dieser Zers. in Abhängigkeit von der Zus. der festen Phase gemessen. Der stetige Verlauf der erhaltenen Kurven ergibt, daß kein K_2O_3 intermediär gebildet wird. Das in der Literatur beschriebene Kaliumtrioxyd muß vielmehr ein Gemisch von K_2O_4 u. K_2O_2 sein. (J. physik. Chem. [Shurnal fitscheskoi Chimii] 11. 743—44. Mai 1938. Moskau, Karpow-Inst. f. Physikal. Chemie.) GERASSIMOFF.

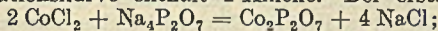
A. N. Campbell und **A. J. R. Campbell**, *Die Systeme: $BaCl_2$ - BaF_2 - H_2O , $SrCl_2$ - SrF_2 - H_2O , $CaCl_2$ - CaF_2 - H_2O , $NaCl$ - NaF - H_2O , KCl - KF - H_2O (bei 25°).* V. untersucht die obengenannten Systeme mit Hilfe der SCHREINEMAKERSchen Restmeth. durch Analyse der gesätt. Lsgg. u. der benetzten Bodenkörper bei 25° . Im Gegensatz zu den von PLATO (Z. phys. Chem. 58 [1907]. 350) an den Schmelzen gemachten Erfahrungen, wonach die Ba-, Ca- u. Sr-Fluoride u. -Chloride Doppelsalze bilden, konnte hier nur das Doppelsalz $BaCl_2 \cdot BaF_2$ erhalten werden. Diese Verb. bildet mit $BaCl_2$ u. in geringem Ausmaße vielleicht auch mit BaF_2 Mischkristalle. (Trans. Faraday Soc. 35. 241—46. Jan. 1939. Winnipeg, Univ. of Manitoba, Dept. of Chemistry.) SPINGLER.

M. S. Boruschko und **N. F. Laschko**, *Über die Struktur der bei tiefen Temperaturen erhaltenen Eisenoxyde.* Die in verschied. Korrosionsmedien sowie bei intensiver plast. Deformation erhaltenen Eisenoxyde wurden röntgenograph. in der DEBYE-Kammer untersucht. — Bei der Korrosion bei Zimmertemp. bildet sich stets γ - Fe_2O_3 , in heißen Gasen α - Fe_2O_3 . Bei plast. Deformation wurde vorwiegend α - Fe_2O_3 gefunden, woraus geschlossen wird, daß die Temp. bei der Bearbeitung zwischen 200 u. 575° lag (Abwesenheit sowohl von γ - Fe_2O_3 , wie von FeO !). Bei langsam korrodiertem sowie bei plast. Deformation ausgesetztem Eisen wurden auch Eisenhydroxyde festgestellt u. zwar in letzterem Falle nach kurzem Anätzen mit 15% ig. HNO_3 . — Die Oxydschicht schließt in der Regel nichtoxydierte Eisenteilchen ein. Wird diese Schicht vom Metall abgekratzt, so werden die Eisenteilchen dadurch stark plast. deformiert, während die Struktur der Oxyde unverändert bleibt. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fitscheskoi Chimii] 11. 737—42. Mai 1938. Charkow, USSR, Wissenschaftl. Forsch.-Inst. f. Metalle.) GERASSIMOFF.

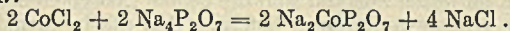
I. S. Jelissejew und **F. I. Nagirnjak**, *Über die Oxydation des Pyrites und die Umsetzungen der Reagenzien beim Flotationsprozeß.* Behandelt man Pyrit mit einer $Ca(OH)_2$ -Lsg., so kann man im Filtrat die Bldg. von $S_2O_3^{2-}$ feststellen. V. nimmt an, daß die $S_2O_3^{2-}$ aus CaS_2O_3 entstehen, das seinerseits aus CuS_2 , welches infolge der Rk. $FeS_2 + Cu(OH)_2 = CaS_2 + Fe(OH)_2$ gebildet wird, entsteht. Durch das in W. gelöste CO_2 bildet sich aus dem $CuS_2O_3 \cdot H_2S_2O_3$, welches in H_2SO_3 u. S zerfällt. SO_3^{2-} wirken bei der Flotation von Zinkblende u. Pyrit depressierend. Um diese depressierende Wrkg. der SO_3^{2-} auszunutzen, ist es am besten, die Flotation bei einem $pH = 7,15$ — $7,35$ vorzunehmen. In saurer Lsg. würde das SO_3^{2-} red. werden, während es in alkal. Lsg. zu SO_4^{2-} oxydiert würde. Wie man aus diesen Ausführungen ersieht, können CO_2 , O_2 u. H⁺ bei der auswählenden Flotation sowohl eine positive als eine negative Rolle spielen. CO_2 bildet einerseits durch Zerstörung der $S_2O_3^{2-}$ SO_3^{2-} , die depressierend wirken, andererseits wird durch das CO_2 der Cyanidkomplex zerstört u. auf diese Weise Cu^{2+} gebildet, welches auf Zinkblende u. Pyrit aktivierend wirkt. O_2 bildet einerseits SO_3^{2-} , andererseits oxydiert es den Depressor zu SO_4^{2-} weiter. H⁺ verhindern die Oxydation des SO_3^{2-} zu SO_4^{2-} , andererseits wieder kann in saurer Lsg. SO_3^{2-} oxydierend wirken. Bei der Wahl der Flotationsbedingungen hat man auf alle diese Umstände zu achten. (Non-ferrous Metals [russ.: Zwetnyje Metally] 13. Nr. 10. 38—42. Okt. 1938.) ERICH HOFFMANN.

Raymonde Duval und **Clement Duval**, *Über ein Kobaltpyrophosphat des Natriums.* Gibt man zu ausgefülltem Co-Pyrophosphat Na-Pyrophosphat im Über-

schuß, so löst sich das Co-Salz auf u. das Co ist gegen eine Reihe von Reagenzien unempfindlich. Vf. verfolgen die Titration von CoCl_2 -Lsg. mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsg. konduktometrisch. Die Titrationskurve enthält 2 Knicke. Der erste entspricht der Rk.:



der zweite der Rk.:



Die Überführungsmessung in einer Lsg. mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ im Überschuß ergibt Wanderung des Co in den Anodenraum. Das $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ läßt sich darstellen, indem man zur wss. Lsg. äquimol. Mengen CoCl_2 u. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 95⁹/₁₀g. A. gibt. Der mit kaltem A. gewaschene blaviolette Nd. enthält nach dem Trocknen bei 110° 2 Mole H_2O . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 994—96. 21/11. 1938.) BOMMER.

J. H. Kfepelka und Z. Résö. *Neue Uranylsalze substituierter organischer Säuren.* Durch doppelte Umsetzung der Na- oder K-Salze organ. Halogen- oder Thiosäuren mit Uranylacetat, -chlorid oder -sulfat in wss. oder alkoh. Lsg. werden folgende Salze dargestellt u. auf ihre Eigg. bes. ihre Lichtempfindlichkeit hin untersucht: Uranyl- α -chlorpropionat (grün, wasserlösl. 1:17, unlösl. in Alkohol, Äther, mikrokryst., schwach doppelbrechend, tetragonale Nadeln). Uranyl- β -chlorpropionat (grün, wasserlösl. 1:25, unlösl. in Alkohol, Äther, mikrokryst., isotrope Tetraeder, $n = 1,62$). Uranyl- α -brompropionat (gelbgrün, wasserlösl. 1:35, unlösl. in Alkohol, Äther, isotrop. kub. Krystalle, $n < 1,62$). Uranyl- β -brompropionat (grün, wasserlösl. 1:50, schwach lösl. in Alkohol, Äther, mikrokryst., isotrope rhomboedr. Krystalle aus Oktaeder u. Dodekaeder, $n < 1,62$). Uranyl- β -jodpropionat (gelb, wasserlösl. 1:80, schwach lösl. in Alkohol, Äther, mikrokryst., stark doppelbrechend, Sphärokrystalle, $n < 1,62$). Uranyldibromsuccinat (grün, unlösl. in W., Alkohol, Äther, schwach doppelbrechend, ellipt. Sphärokrystalle). Uranylthioglykolat (gelbgrün, wasserlösl. 1:30, schwach lösl. in Alkohol, Äther, mikrokryst., doppelbrechende Nadeln, bei Feuchtigkeit hydrolysierend). Uranylthiolactat (grünlich, wasserlösl. 1:40, schwach lösl. in Alkohol, Äther, Lsg. braunrot infolge Hydrolyse, mikrokryst., skeletonartige isotrope Krystalle, $n < 1,62$). Uranyl-o-chlorbenzoat (gelbgrün, wasserlösl. 1:240, unlösl. in Alkohol, Äther, mikrokryst., schwach doppelbrechend, faserige Sphärokrystalle $n < 1,62$). Uranyl-p-brombenzoat (grün, unlösl. in W., Alkohol, Äther, mikrokryst., doppelbrechend, rechteckige Krystalle). Die Darst. der Salze erfolgte in inakt. Licht oder im Dunkeln. Die Zers. an diffusum Tageslicht oder ultraviolettem Licht mit u. ohne Katalysator (Äther) wurde an der CO_2 -Entw. verfolgt. An UV-Licht erfolgt die Zers. schneller, aber unvollständiger als an Tageslicht. Desgleichen entstehen im ersten Fall mehr bas. Salze neben wenig U_3O_8 , während im zweiten Fall das umgekehrte Verhältnis vorliegt unter stärkerer CO_2 -Abscheidung am Schluß der Zersetzung. Uranylchlorbenzoat zerfällt am Licht unter HCl-Entw. zu Uranylsilylat. Die β -substituierten Salze sind etwas stabiler am Licht als die entsprechenden α -Verbindungen. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 10. 559—81. Nov. 1938. Prag, Carls Univ., Dep. of Inorg. Chem.) ERDMANN.

Fernand Gallais, *Beitrag zum Studium der Mercurijodide.* Vf. versucht den Aufbau der komplexen Mercurijodidverb. zu klären. Alle untersuchten Verb. lassen sich auf 2 Typen zurückführen: 1. In der Kälte bilden sich bei der Rk. von HgCl_2 oder HgNO_3 mit Alkali- oder Erdalkalijodiden sowie Jodwasserstoffsäure in verd. Lsgg. Salze der *Mercuritetrajodwasserstoffsäure* $\text{H}_2[\text{HgJ}_4]$. Auch die Existenz von $\text{Zn}[\text{HgJ}_4]$ u. $\text{Cd}[\text{HgJ}_4]$ konnte wahrscheinlich gemacht werden. Die Beobachtungen gründen sich bes. auf Leitfähigkeits- u. magnet. Messungen (vgl. C. 1938. I. 1740). 2. Bei Temp. über 100° liegen Verb. vor, die ein Anion der Zus. $[\text{HgJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ besitzen, das wahrscheinlich noch 1 Mol H_2O koordinativ gebunden enthält: $[\text{HgJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$. Auch die kryst. Verb. gehören diesen beiden Typen an. Die Na-, Li- u. Erdalkalisalze haben die Zus. $\text{Me}_x\text{HgJ}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ u. unterscheiden sich lediglich durch den W.-Gehalt. K- u. NH_4 -Salze gehören dem 2. Typ an u. kryst. mit 1 Mol H_2O , das wahrscheinlich koordinativ gebunden ist: $\text{Me}_2[\text{HgJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Weiterhin wurden die Verb. $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$, $\text{Cu}_2[\text{HgJ}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot [\text{HgJ}_4]$ u. $\text{Th}_2[\text{HgJ}_4]$ dargestellt u. analysiert. Diese sind sehr unbeständig. Die Messungen der magnet. Suszeptibilität der Alkalisalze in genügend verd. Lsgg. ergaben in Übereinstimmung mit der Theorie, daß die komplexen Ionen diamagnet. sind. (Ann. Chim. [11] 10. 117—93. Sept. 1938. Paris, Inst. de biologie clinique et Labor. d'optique de l'Ecole municipale de physique et chimie.) SPINGLER.

Otto Schmitz-Dumont, *Über die polymeren Formen des Silbercyanids.* Nach Diskussion älterer Arbeiten u. Anschauungen über die Dimorphie des Silbercyanids zeigt Vf., daß das Mol.-Gew. der angeblich verschied. (polymeren) Formen des AgCN

in Pyridinlsg. dasselbe ist, AgCN hat in 0,41-mol. Lsg. — nach der Meth. von BARGER-RAST im Vgl. mit Azobenzol bestimmt — den Polymerisationsgrad 3,25, in 0,15-mol. Lsg. den Polymerisationsgrad 2,4. Die so gefundenen Polymerisationsgrade erscheinen zu klein, da eine AgCN -Lsg. in Pyridin elektr. leitend u. das AgCN daher elektrolyt. dissoziiert ist. Auch im festen Zustand sind die beiden „polymeren“ Formen des AgCN ident., da sie ident. DEBYE-Aufnahmen liefern. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 298—99. 8/2. 1939. Bonn, Univ., Chem. Inst.)

THILO.

Stanislav Skramovský und Jan Stěpán, *Über basische Doppelsulfate zwischen Kupfer und Alkalimetallen*. Verss. zur Herst. der genannten Doppelsulfate haben zur Bestätigung der Existenz eines K-Salzes u. zur Auffindung eines noch unbekanntes Na-Salzes, dessen Zus. sich der des Minerals Natrocalcit nähert, geführt. Es wurden Stabilität, D. u. W.-Abspaltungsprodd. untersucht. Durch DEBYE-SCHERRER-Diagramme wurde ihre Isomorphie festgestellt. Die Eigg. dieser bas. Doppelsulfate entsprechen der Strukturformel $\text{M}^1\text{H}[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]$. Durch W.-Abspaltung bei höheren Temp. entstehen Verb. der Zus. $\text{M}_2^1[\text{Cu}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4]$. (Časopis českoslov. Lékárnictva 19. 4—10. 1939. Prag, Univ.)

ZINECKER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Herm. Schmidt, *Strukturen deutscher Marmore*. Der Begriff „Marmor“ wird geolog. im allg. nur für körnige Kalke verwandt, während das Marmorgewebe alle Kalksteine, welche polierfähig, dauerhaft u. schmutzfeindlich sind, als Marmore bezeichnet. Morpholog.-genet. unterscheidet Vf. 7 Gruppen Marmore: 1. Krystallatgruppe — aus gesätt. Lsg. krystallisiert. 2. Gerüstfreie Gruppe — planktogener Kalk. 3. Driftkalkgruppe. 4. Weichgerüstgruppe — durch Bodenorganismen, bes. Kalkalgen aufgebaut. 5. Hartgerüstgruppe — aus benthon. Organismen mit Füllmaterial. 6. Breccienmarmore u. 7. metamorphe Gruppe. (Z. dtsh. geol. Ges. 90. 620—22. 1938.)

ENSLIN.

M. H. Caron, *Die Anreicherung von Nickel im Verwitterungsboden von Peridotitgesteinen*. Unters. über die Anreicherung von Nickel in den Verwitterungsprodd. von Peridotitgesteinen an Mustern von Gesteinen verschied. Verwitterungsstufe aus Celebes, von denen u. a. die Zus. bestimmt wird. (Ingenieur [s-Gravenhage] 54. M. 1—12. 6/1. 1939.)

LUCKMANN.

H. Winter, *Über einen Einschluß in der Basaltlava von Daun*. In dem Basalt befindet sich ein Quarzit. Einschluß (90,64% SiO_2), welcher wahrscheinlich bei der Eruption des Basaltmagmas mit zutage gefördert wurde. Er wurde auf seine Krystallmodifikation untersucht. Dabei konnte keine Umwandlung des Quarzgefüges erkannt werden. (Decheniana Abt. A 97. 47—50. Okt. 1938. Sep.)

ENSLIN.

Jewell J. Glass und Waldemar T. Schaller, *Inesit*. Inesit von Quinault, Washington, wurde analysiert, u. die opt. Eigg. wurden bestimmt. Mit den Ergebnissen werden die neu bestimmten opt. Eigg. u. die Analysen von Inesiten von 8 anderen Fundorten verglichen. Die mittleren Brechungsindizes sind: $\alpha = 1,616$, $\beta = 1,640$, $\gamma = 1,651$. Der Zus. genügt keine einfache Formel. Am wahrscheinlichsten ist $15 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 11 \text{MnO} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. (Amer. Mineralogist 24. 26—39. Jan. 1939. Washington, D. C., U. S. Geol. Survey.)

v. ENGELHARDT.

W. A. Gale, William F. Foshag und M. Vonsen, *Teepleit, ein neues Mineral vom Boraxsee, Californien*. Das neue Mineral Teepleit kommt am Boraxsee, Cal., zusammen mit Trona u. Steinsalz vor. Die Krystalle sind tetragonal mit (0 0 1) u. (1 0 1), $a : c = 1 : 0,6690$. An künstlichen Krystallen wurde bestimmt: $a = 7,27 \text{ \AA}$, $c = 4,84 \text{ \AA}$, Raumgruppe D_{4h}^{27} . Die opt. Eigg. sind: $\epsilon = 1,503$, $\omega = 1,519$. Härte 3—3,5, D. 2,067. Die Zus. entspricht $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{NaCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. (Amer. Mineralogist 24. 48—52. Jan. 1939.)

v. ENGELHARDT.

Duncan Mc Connell, *Bemerkung über die chemische Ähnlichkeit von Vesuvian mit gewissen Granaten*. 19 Vesuvian-, 17 Grossular-, 10 Andradit- u. 3 Schorlomit- u. Melanitanalysen werden in einem Konz.-Dreieck mit den Eckpunkten (Ca, Mg, Mn, Fe, K_2 , Na_2)O, (Si, Ti)O₂ u. (Al, Fe, Cr)₂O₃ dargestellt. Die Felder des Vesuvian u. der Granate sind nahe benachbart. Die Vesuviane enthalten mehr (Ca, Mg, Mn, Fe, Na_2K_2)O als die Granate. (Amer. Mineralogist 24. 62—63. Jan. 1939. Austin, Tex., Univ. of Texas.)

v. ENGELHARDT.

W. A. Deer und L. R. Wager, *Olivine von der Skaergaard-Intrusion, Kangerdlugsuaq, Ostgrönland*. Die Gabbrointrusion von Skaergaard zeigt eine kontinuierliche

Krystallisationsdifferenziation von liegendem Hypersthen-Olivin-Gabbro zu hangendem Fayalit-Quarz-Gabbro. Aus verschied. Gliedern dieser Reihe werden vier Olivine mit verschied. Fe: Mg-Verhältnis isoliert. Die Mg-reichsten Olivine sind mit Labradorit, Pyroxen u. Hypersthen zusammen gebildet worden, die Fe-reicheren mit Andesin, Fe-reichem Pyroxen u. Quarz. Die mitgeteilten Analysen ergeben, daß als Komponenten der Olivine nur Mg_2SiO_4 (Fo) u. Fe_2SiO_4 (Fa) vorkommen. Die Zus. der Olivine liegt zwischen $Fe_{44}Fa_{36}$ u. $Fe_{20}Fa_{80}$. Die opt. Eigg. u. die D. der analysierten Olivine wurden bestimmt. Es ergab sich u. a.: $Fe_{44}Fa_{36}$: $2V = -79^\circ$, $\beta = 1,733$, D. 3,69. $Fe_{41}Fa_{59}$: $2V = -65^\circ$, $\beta = 1,781$, D. 3,88. $Fe_{20}Fa_{80}$: $2V = -58^\circ$, $\beta = 1,828$, D. 4,15. $Fe_{35}Fa_{65}$: $2V = -48^\circ$, $\beta = 1,869$. Die Daten stimmen mit den an synthet. Olivinen gewonnenen gut überein. Obwohl nach den synthet. Verss. bei Anwesenheit von CaO in die Olivine Ca_2SiO_4 eingehen müßte u. die Schmelzen, aus denen die Olivine entstanden, Ca enthalten, sind die natürlichen Olivine Ca-frei. Eine systemat. Nomenklatur der Glieder der Forsterit-Fayalitserie wird vorgeschlagen. (Amer. Mineralogist 24. 18—25. Jan. 1939. Manchester u. Reading, England, Univ.)

v. ENGELHARDT.

A. B. Yates, *Das Sudbury-Intrusiv*. Geolog.-petrograph. Unters. des Intrusivs von Sudbury in Ontario. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. IV [3] 32. 151—72. Mai 1938.)

GOTTFRIED.

Paul Ramdohr, *Antimonreiche Paragenesen von Jakobsbakken bei Sulitelma*. Von dem Grubenfeld Jakobsbakken werden einige jüngere Mineralparagenesen beschrieben, welche eine erhebliche Anzahl antimonreiche Erze enthalten. Durch Verdrängung u. Rk.-Säume entstanden aus Fahlerz Arsenkies + Kupferkies + Gudmundit, aus einem anderen Fahlerz sehr viel Gudmundit + Magnetkies. Das Vork. von jüngeren antimonreichen Paragenesen weist auf hydrothermale Bldg. hin. (Norsk geol. Tidsskr. 18. 275—90. 1938.)

ENSZLIN.

A. Reimers, *Ein Beitrag zur Kenntnis der oberschlesischen Blei-Zinkerzlagernstätten*. Geolog. Betrachtungen über die vermutliche Entstehung der oberschles. Blei-zinkerzlagernstätten. (Metall u. Erz 36. 3—10. 1939.)

ENSZLIN.

K. Keilhack, *Die Blei-Zinkerzlagernstätte von Römerstadt in Mähren*. Das geolog. Vork. der Blei- u. Zinkerze von Römerstadt entspricht genau den Ganglagernstätten des Harzes u. der Lahn. Die sichtbaren Erzvorräte betragen 25000 Tonnen Zink u. 45000 Tonnen Bleiglanz, Schwefelkies u. Kupferkies, die wahrscheinlichen sind etwa 7,5 mal höher u. die möglichen betragen 4,5 Millionen Tonnen Zinkblende u. 6 Millionen Tonnen andere Erze. (Z. prakt. Geol. 46. 225—28. Dez. 1938.)

ENSZLIN.

P. Range, *Die geologischen Verhältnisse in den deutschen Kolonien mit besonderer Berücksichtigung der Mineralvorkommen*. I. Lage, Ausdehnung und Beschaffenheit der geologisch wichtigsten Distrikte Südwestafrikas. Die Diamantvorkk. von Lüderitzbucht u. ihre Gewinnung, welche in den letzten Jahren stark zugenommen hat, werden beschrieben. Die Kupfer-Blei-Zinkerze des Otaviberglandes (Tsumeb) haben große Bedeutung u. werden in Tsumeb zum Teil auf Kupferstein u. Werkblei verarbeitet. Besondere Bedeutung haben die Vanadinerze. Weniger bedeutend ist die Gewinnung von Zinnerz. Die Goldgewinnung ist stark gestiegen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 17. 1341—45. 16/12. 1938.)

ENSZLIN.

M. Rost, *Die venezolanischen Inseln Las Aves, Los Roques, Las Orchilas und die Phosphoritlagernstätte von Gran Roque*. Geolog. Untersuchung. (Z. dtsh. geol. Ges. 90. 577—96. 1938.)

ENSZLIN.

Kozo Kawakami, *Untersuchungen über alkalihaltige Böden*. I. Vorläufige Beobachtungen über „Erdsalz“ und dessen Rohmaterial, sowie dessen chemische und physikalische Eigenschaften. In der Nordmandschurei wird unter der Bezeichnung „Erdsalz“ eine Art Speisesalz gewonnen. Die als Rohmaterial dienende Erde wird mit W. extrahiert u. die Lsg. eingedampft. Vf. beschreibt die geograph. Lage der Fundstellen u. gibt Vermutungen über deren Entstehung bekannt. Zus. von Rohmaterial u. Fertigprod. wird beschrieben. (Rep. Inst. sci. Res. Manchoukuo 2. 63. Dez. 1938. [Nach engl. Ausz. ref.]

SPINGLER.

Kinziro Kawase und Hôgai Ka, *Untersuchungen über alkalihaltige Böden*. II. Die Eigenschaften des besonderen Bodens, der das Rohmaterial zum „Erdsalz“ darstellt. Physikal. u. chem. Eigg. verschied. „Erdsalze“ werden beschrieben. Das von den Eingeborenen benutzte Rohmaterial enthält 24,895% wasserlös. Bestandteile. Von dem kation. Anteil sind 62—99% Na⁺, daneben K⁺, Ca⁺⁺ u. Mg⁺⁺. Die Zus. der Anionen variiert mit den äußeren Bedingungen (Cl⁻, SO₄⁼⁼, CO₃⁼⁼, HCO₃⁻). Die Oberfläche ist reicher an SO₄⁼⁼ u. ärmer an Cl⁻ als der Untergrund. Die Fundstellen in der Nähe eines

Sees u. die rötlichbraunen Erden enthalten mehr Cl' als SO₄''. Die von den Eingeborenen gesammelte Erde enthält wesentlich mehr Cl' als SO₄''. Der CO₂'- u. HCO₃'- Geh. folgt keinen bes. Gesetzmäßigkeiten. Alle „Erdsalze“ können vom „Seesalz“ durch ihren beträchtlichen Geh. an NO₃' u. NO₂' unterschieden werden. (Rep. Inst. sci. Res. Manchoukwo 2. 63. Dez. 1938. [Nach engl. Ausz. ref.] SPINGLER.)

Giuseppe Illari, *Analyse des salinischen, jodhaltigen, erdalkalischen Wassers von Varano Marchesi (Parma)*. Chem. u. physikal.-chem. Analyse. (Ann. Chim. applicata 28. 369—78. Sept. 1938. Parma, Univ.) GIOVANNINI.

M. Rindl, *Die medizinischen Quellen von Südafrika*. (Nachtrag VI.) (Vgl. C. 1936. I. 3380.) Mitgeteilt werden die Gesamtanalyse einer Quelle von Badplaats, Carolina, die spektrograph. Analyse des Eindampfdruckstandes der Quelle von Aliwal Nord u. radioakt. Bestimmungen der Quellen De Kelders, Gansbaai u. Warmbaths, Transvaal. (South African J. Sci. 33. 254—57. 1937. Bloemfontein, Univ., Dept. of Chemistry.) GOTTFRIED.

Werner Kolhörster, *Die Erdstrahlung auf dem Gelände des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums Potsdam*. (Nach Messungen von V. Masuch u. E. Miehl-nickel.) Die Erdstrahlung, die von den radioakt. Substanzen der obersten Schichten des Erdbodens herrührt, wird im oben genannten Gelände gemessen u. an Hand einer Kartenskizze wiedergegeben. Merkwürdig ist das Verh. von Koks ofenschlacke, die in frischem Zustande eine sehr geringe Aktivität zeigt, mit der Zeit aber — durch Adsorption von radioakt. Emanationen — an Aktivität zunimmt. Nach einigen Tagen erreicht sie einen Grenzwert der Aktivität von etwa 4,5 J. Koks zeigt eine solche Zunahme an Aktivität nicht. Durch Messung der Bodenstrahlung oberhalb von auf den Boden gelegten Bleischichten verschied. Dicke wird gezeigt, daß ihr Absorptionskoeff. der RaC- γ -Strahlung entspricht. Überharte Strahlen werden nicht beobachtet. (Meteorol. Z. 56. 35—38. Jan. 1939.) THILO.

H. Israël und J. Saldukas, *Bodenemanation und Gammastrahlung diluvialen Sandbodens (Potsdam)*. Gleichzeitige γ - u. Bodenemanationsstrahlungsmessungen im Potsdammer Diluvialsand zeigen keinen klaren Zusammenhang zwischen beiden Elementen. Die von KOLHÖRSTER (vgl. vorst. Ref.) gefundene Einw. der Heizungsschlacke auf die γ -Strahlung des Bodens scheint im Laufe einiger Jahre wieder abzuklingen. Im Tiefenverlauf der Emanation zeigt sich an einer aufgeschütteten Geländestelle an der Übergangsstelle zum gewachsenen Boden ein Maximum. Der Gleichgewichtswert der Emanation im Diluvialsand wird zu $1-1,5 \cdot 10^{-13}$ Curie/ccm bestimmt. (Meteorol. Z. 56. 39—41. Jan. 1939. Meteorolog. Observatorium d. Reichsamtes f. Wetterdienst.) THILO.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

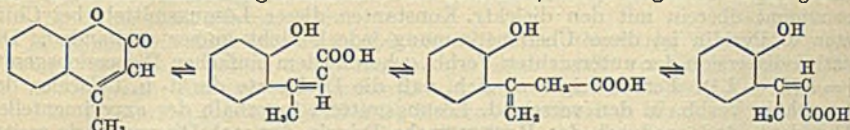
Bawa Kartar Singh und Bhutnath Bhaduri, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution*. XV. *Chloraryl-derivate stereoisomerer Methylencampher*. (XIV. vgl. C. 1932. II. 2177.) Es wurde der Einfl. untersucht, der durch Ersatz des H-Atoms durch Cl auf die Rotationsdispersion von *Anilinomethylencampher* ausgeübt wird. Vff. haben zu diesem Zweck *o*-, *m*-, *p*-Chlor-anilin, *2,4*-Dichloranilin u. *2,4,6*-Trichloranilin mit *d*-, *l*- u. *d,l*-Oxymethylencampher kondensiert. Der Ersatz eines H-Atoms im Bzl.-Kern durch eine negative Gruppe wie Cl vermindert das elektrostat. Moment. Unter der Annahme, daß irgendeine Beziehung zwischen dem elektrostat. Moment einer Verb. u. ihrem Drehungsvermögen besteht, sollte eine Verminderung des elektrostat. Momentes der Verb. zu einer Verringerung ihres Drehungsvermögens führen. Die experimentell erhaltenen Ergebnisse sprechen für diese Annahme. Das Drehungsvermögen der Monochlorderiv. des Anilino-methylencamphers ist kleiner als das des Anilinomethylencamphers selbst, u. zwar in allen untersuchten Lösungsmitteln (CH₃OH, A., Aceton, Pyridin, Chlf. u. Bzl.) u. für alle Wellenlängen von $\lambda = 4800-6708$ Å. Eine weitere Bestätigung bieten das *2,4*-Dichlor- u. das *2,4,6*-Trichlorderiv. des Anilinomethylencamphers, die eine progressive Abnahme des Drehungsvermögens zeigen. Die Chlorphenylderiv. des Aminomethylencamphers besitzen ein geringeres Drehungsvermögen als die Toluidinomethylencampher u. diese wiederum ein geringeres als Anilinomethylencampher. Die Reihenfolge der verschied. Substituenten ist daher in dieser Reihe H > CH₃ > Cl, was mit der polaren, aus der Elektronentheorie abgeleiteten Reihenfolge übereinstimmt. Hinsichtlich des

Drehungsvermögens ergibt sich für die Stellungsisomeren die Reihenfolge unsubstituiert $> p > o > m$ in CH_3OH , A. u. Pyridin, unsubstituiert $> o > m > p$ in Chlf. u. Bzl. u. unsubstituiert $> p > m > o$ in Aceton. Diese Tatsache paßt weder zu der Hypothese von FRANKLAND (J. chem. Soc. [London] 69 [1896]. 1583) noch zu der von RULE (J. chem. Soc. [London] 125. [1924]. 1122), da die unsubstituierte Verb. in allen Fällen das höchste Drehungsvermögen besitzt. Die untersuchten Verb. besitzen im allg. in Alkoholen (A. u. CH_3OH) die höchste Drehung u. in Bzl. die niedrigste. Dies stimmt überein mit den dielektr. Konstanten dieser Lösungsmittel; bei Chlf., Aceton u. Pyridin ist diese Übereinstimmung jedoch nicht immer vorhanden. Die Rotationsdispersion der untersuchten Verb. gehorcht dem einfachen Dispersionsgesetz $[\alpha] = k/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$. Ferner zeigte es sich, daß die Drehwerte der d- u. l-Formen der untersuchten Verb. in den verschied. Lösungsmitteln innerhalb der experimentellen Fehler ident. sind, wodurch das PASTEURSche Prinzip der mol. Dissymmetrie weiter gestützt wird. Der F. der Racemform des 2,4-Dichloranilinomethylenamphers liegt höher als der der akt. Formen; diese Form ist eine wahre d,l-Verb., zumindest im festen Zustand.

Versuche. Zur Darst. der Chloranilinomethylenampher wurde eine Lsg. der freien Base in Eisessig zu einer Lsg. von Oxymethylenampher in CH_3OH gegeben, wobei die Verb. auskrystallisierten, die dann aus geeigneten Lösungsmitteln (gewöhnlich CH_3OH) umkryst. wurden. Die l- u. rac.-Formen hatten die gleiche krystalline Form wie die d-Formen. — *o*-Chloranilinomethylen-d-ampher, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ONCl}$, schwach gelbliche, nahezu weiße, prismat. Nadeln, F. 103—104°, $[\alpha]_{5893}^{35} = 294,7^\circ$ (Chlf.) = 301,3° (Pyridin) = 279,7° (Bzl.) = 292,5° (Aceton) = 308,2° (CH_3OH) = 318,7° (A.). l-Form, F. 103—104°. d,l-Form, F. 92—93°. — *m*-Chloranilinomethylen-d-ampher, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ONCl}$, lange, rechtwinklge, weiße Platten, F. 118—119°; $[\alpha]_{5893}^{35} = 291,0^\circ$ (Chlf.) = 294,3° (A.) = 298,2° (Aceton) = 289,8° (Pyridin) = 298,2° (CH_3OH) = 280,8° (Bzl.). l-Form, F. 118—119°. d,l-Form, F. 114—115°. — *p*-Chloranilinomethylen-d-ampher, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ONCl}$, glänzende, lange, rechtwinklge, weiße Platten, F. 186—187°; $[\alpha]_{5893}^{35} = 293,6^\circ$ (Chlf.) = 275,7° (Bzl.) = 313,4° (Aceton) = 318,8° (A.) = 306,6° (Pyridin) = 327,9° (CH_3OH). l-Form, F. 186—187°. d,l-Form, F. 185—187°. — 2,4-Dichloranilinomethylen-d-ampher, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ONCl}_2$, lange, weiße, seidige Nadeln, F. 122—123°; $[\alpha]_{5893}^{35} = 277,7^\circ$ (Aceton) = 282,1° (Chlf.) = 280,9° (Pyridin) = 257,4° (Bzl.) = 284,1° (A.) = 273,8° (CH_3OH). l-Form, F. 122—123°. d,l-Form, F. 126—127°. — 2,4,6-Trichloranilinomethylen-d-ampher, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ONCl}_3$, glänzende, weiße, prismat. Nadeln, F. 108—109°; $[\alpha]_{5893}^{35} = 200,3^\circ$ (Aceton) = 197,5° (Chlf.) = 164,5° (Bzl.) = 192,2° (Pyridin) = 201,8° (A.) = 197,4° (CH_3OH). l-Form, F. 108—109°. d,l-Form, F. 107—108°. — Bzgl. der Drehwerte bei anderen Wellenlängen vgl. Original. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 6. 340—58. 1937. Patna, Science Coll.) CORTE.

K. Satyanarayana Murty, P. Suryaprakasa Rao und T. R. Seshadri, *Geometrische Inversion bei den Säuren, die sich von den Cumarinen ableiten. VI. Das Verhalten der Säuren, die sich von 4-Methylcumarinen ableiten.* (V. vgl. C. 1938. II. 2910.) Vff. untersuchen 4-Methyl- β -naphthopyron (I), 4-Methyl- α -naphthopyron (II), 4-Methyl-7-oxycumarin (III), 4-Methyl-7-methoxycumarin (IV) u. 4,7-Dimethylcumarin (V) hinsichtlich ihrer Überführbarkeit in die entsprechenden cis- u. trans-Säuren durch Einw. von Alkali. I wird sehr schnell in β -2-Oxy-1-naphthylcrotonsäure übergeführt u. zwar durch einfaches Lösen in kalter alkoh. KOH oder heißer wss. KOH u. anschließendes Ansäuern. Weiteres Kochen bewirkt keine weitere Veränderung. HgO in Ggw. von NaOH bewirkt sehr langsam Mercurierung der Säure ohne isomere Umwandlung. Die anderen Pyrone gehen bei einfacher Behandlung mit Alkali in Lsg. offenbar unter Bldg. des cis-Säuren, die beim Ansäuern wieder vollständig in die Pyrone zurückverwandelt werden. Längeres Kochen mit Alkali oder Anwendung von Katalysatoren wie HgO liefert ziemlich beständige Säuren, die in der Hitze oder mit Dehydratisierungsmitteln leicht in die entsprechenden Pyrone übergeführt werden. Auch durch längeres Kochen mit wss. Alkali in Ggw. von HgO werden diese Säuren nicht in beständigere Säuren übergeführt. Da unter diesen Bedingungen alle bekannten cis-Säuren leicht in die entsprechenden trans-Verb. übergeführt werden, können diese Säuren offenbar nicht als cis-Säuren bezeichnet werden. Sie sind wahre trans-Säuren mit dem Charakteristikum, daß sie sich leicht aus den Pyronen bilden u. leicht wieder in diese übergeführt werden können. Ferner wurden die Methyläther dieser Verb. genauer untersucht. Die Säuren lassen sich leicht mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. in die beständigen Äther überführen. Die gleichen Verb. entstehen auch aus den Pyronen durch Einw.

von Dimethylsulfat in Ggw. von wss. alkoh. KOH. Trotz ihrer leichten Bldg. sind sie wahre trans-Äther, denn sie sind auffallend stabil u. erleiden auch durch lange Behandlung mit Säuren oder Hg-Verbb. keine Umwandlung in isomere Verbindungen. Die Leichtigkeit, mit der diese trans-Säuren aus den 4-Methylpyronen entstehen u. die Geschwindigkeit, mit der sie wieder in die Pyrone übergehen, erklären Vff. in Anlehnung an den von LINSTEAD u. MANN (C. 1931. II. 35) für den Fall der Citraconsäure u. Mesaconsäure angenommenen Mechanismus, durch folgende Rk.-Folge:



Bei aliphat. Monocarbonsäuren tritt dieser tautomere Mechanismus nicht auf. Bei den Methylcumarinsäuren u. Cumarsäuren übt der Phenylring offenbar dieselbe Funktion aus wie die 2. Carboxylgruppe in der Citraconsäure u. Mesaconsäure.

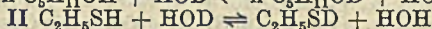
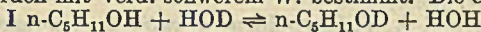
Versuche. 4-Methyl- β -naphthopyron, durch Behandeln einer Mischung von 14 g β -Naphthol u. 15 g Acetessigester mit 16 ccm konz. H_2SO_4 unter W.-Kühlung; aus A., F. 183°. — 4-Methyl-7-methoxycumarin (IV), durch Kochen von 4 g III mit 100 ccm trockenem Aceton, 7 ccm CH_3J u. 10 g wasserfreiem K_2CO_3 (5 Stdn.); aus A., F. 160°. — β -2-Oxy-1-naphthylcrotonsäure, aus I 1. durch Kochen mit 20%ig. wss. KOH, 2. durch Behandlung mit kalter, wss., alkoh. KOH, 3. durch Behandlung mit kaltem, wss. NaOH u. gelbem HgO, 4. durch Behandlung mit heißem Alkali u. HgO, doch enthält die so erhaltene Verb. Hg u. zers. sich bei 112° (Hg konnte durch H_2S entfernt werden, wobei die Säure mit dem richtigen Zers.-Punkt entsteht); die reine Säure bildet aus A. umkryst. Platten, die sich bei 148° zers. zu I. — 4-Oxy- β -methylcumarsäure (β -2,4-Dioxyphenylcrotonsäure), durch Behandeln von III mit kaltem, wss. 0,5%ig. NaOH u. gelbem HgO u. anschließende Behandlung der Hg-Verb. mit H_2S ; F. 185° (starkes Sintern bei 115°), geht beim Kochen mit A. in III über. — 4-Methoxy- β -methylcumarsäure (β -2-Oxy-4-methoxyphenylcrotonsäure), $C_{11}H_{12}O_4$, durch Lösen von IV in heißem, 20%ig. KOH, Behandeln der kalten, verd. Lsg. mit gelbem HgO u. dann mit H_2S ; aus wss. A. rechteckige Platten, F. 145° (Zers., Übergang in IV). — β -4-Dimethylcumarsäure (β -2-Oxy-4-methylphenylcrotonsäure), $C_{11}H_{12}O_3$, analog Vorigem aus V; aus verd. A. kurze Nadeln, F. 157° (Zers.). — β -2-Methoxy-1-naphthylcrotonsäure, $C_{15}H_{14}O_3$, aus der Oxyssäure mit Dimethylsulfat u. verd. KOH; aus verd. A. Nadeln, F. 190°. Entsteht auch aus I mit Na-Methylat u. CH_3J bzw. Dimethylsulfat u. methylalkoh. NaOH. — β -1-Methoxy-2-naphthylcrotonsäure, $C_{11}H_{14}O_3$, aus II mit Dimethylsulfat u. wss. alkoh. KOH; aus verd. A. rechteckige Platten, F. 140°. — β -1-Oxy-2-naphthylcrotonsäure konnte nicht aus II rein erhalten werden, denn beim Ansäuern der alkal. Lsgg. geht die Säure schnell in II über, das die Säure verunreinigt. — β -2,4-Dimethoxyphenylcrotonsäure (Methyläther der 4-Methoxy- β -methylcumarsäure), $C_{12}H_{14}O_4$, entsteht aus β -2,4-Dioxyphenylcrotonsäure bzw. β -2-Oxy-4-methoxyphenylcrotonsäure mit Dimethylsulfat in wss. alkal. Lsg. oder aus 4-Methyl-7-oxycumarin bzw. 4-Methyl-7-methoxycumarin mit Dimethylsulfat in wss. alkoh. Lsg.; aus verd. A. Nadeln, F. 150°. — β -2-Methoxy-4-methylphenylcrotonsäure (β -4-Dimethylcumarsäure-methyläther), $C_{12}H_{14}O_3$, durch Behandeln von β -4-Dimethylcumarsäure mit Dimethylsulfat u. KOH in wss. Lsg.; aus wss. A. faserige Nadeln, F. 125—126°. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 6. 316—27. 1937. Waltair, Andhra Univ.) CORTE.

R. P. Barnes, Konfigurationsänderung gewisser α -Benzilmonoximbenzoate. Es wird festgestellt, daß α -Benzilmonoximbenzoat (I) scharf bei 85—86° schm., während MEISENHEIMER (Ber. dtsch. chem. Ges. 54 [1921]. 3206) F. 95—96° gefunden hat. Zur weiteren Unters. der Verb. wird sie mit kalter 5%ig. NaOH behandelt, wobei die erwarteten Prodd. erhalten werden (vgl. C. 1936. I. 545). Bei Behandlung mit wenig HCl in der Hitze tritt hingegen neben der Hydrolyse Umlagerung zum geometr. isomeren β -Benzilmonoximbenzoat ein. Im Hinblick auf das Interesse, das derartige Rkk. für die Beziehungen zwischen Ringöffnung u. Oximkonfiguration besitzen, werden auch α -Benzilmonoxim-*p*-brombenzoat u. das Benzoat des *p*-Methoxybenzilmonoxims untersucht, die sich mit HCl ebenfalls leicht in die entsprechenden β -Ester umlagern. Da I durch Eisessig nicht isomerisiert wird, ist anzunehmen, daß der Umlagerungsvorgang mit der Säurestärke in engem Zusammenhang steht. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1082—83. Mai 1938. Washington, D. C., Howard Univ., Chem. Labor.) H. ERBE.

I. O. Halford und B. Pecherer, *Austausch von Deuterium zwischen Methanol und Wasser; Schwingungen der Hydroxylgruppe in Methanol und Methanol-d; die Entropie von Methanol*. Die Gleichgewichtskonstante der Austauschrk. zwischen Methanol u. W. wird bei 80° zu $K = (\text{CH}_3\text{OD})(\text{HOH})/(\text{CH}_3\text{OH})(\text{HOD}) = 0,481 \pm 0,015$ bestimmt. Aus ihr ergibt sich auf Grund der bekannten Frequenzen des Methanols für die bisher noch unsichere Hydroxyldformationsfrequenz ein Wert von $1105 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit dem von BATES, ANDERSON u. HALFORD (C. 1936. II. 3660) u. von MIZUSHIMA, MORINO u. OKAMOTO (C. 1937. II. 1351) aus dem RAMAN-Spektr. ausgewählten Wert. Nach einem Vgl. mit der bekannten OD-Deformationsschwingung (863 cm^{-1}) ist der obere Grenzwert von 1120 cm^{-1} als wahrscheinlichster Frequenzwert anzusehen. Die innere Rotation des Methanolsmol. ist nur wenig gehemmt; für die Torsionsfrequenz der OH-Gruppe kann ein Wert von 250 cm^{-1} wahrscheinlich gemacht werden, der auch mit der aus therm. Daten des Mol. folgenden Entropie gut vereinbar ist; für die die freie Rotation hemmende Potentialschwelle ergibt sich ein Minimumwert von 2500 cal. (J. chem. Physics 6. 571—75. Okt. 1938. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan, Dep. of Chem.)

REITZ.

Frank W. Hobden, Edith F. Johnston, Leonard H. P. Weldon und Christopher L. Wilson, *Bestimmung und Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für den Austausch der Wasserstoffisotopen in den Systemen n-Amylalkohol-Wasser und Äthanthiol-Wasser. Dampfdruck und Raman-Spektren von n-Amyldeuterioalkohol und Äthandeuteriothiol*. Die Gleichgewichtskonstanten für den Wasserstoffaustausch in den gasförmigen Systemen I u. II werden mit verd. schwerem W. bestimmt. Die erhaltenen Werte von



I 0,50 u. II 0,21 stimmen gut mit den aus Energiedaten der Moll. nach der statist. Mechanik berechneten Werten I 0,49 u. II 0,24 überein. Die Verbb. $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OD}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SD}$ werden in reiner Form durch mehrmaligen Austausch der gewöhnlichen Verbb. mit D_2O dargestellt, u. ihre Dampfdruckdifferenzen gegenüber $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ zwischen 25 u. 140° bzw. 0 u. 40° gemessen. Die Dampfdrucke der D-haltigen Verbb. sind niedriger, u. zwar ist bei 25° das Verhältnis der Dampfdrucke im Falle des n-Amylalkohols 0,855, u. im Falle des Äthanthiols 0,911. Die RAMAN-Spektren von CH_3OH , CH_3OD , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SD}$ werden untersucht, die Frequenzverschiebungen durch die Deuteriumsubstitution betragen für die Wasserstoffvalenz- u. -deformationsschwingung bei Methylalkohol 990 bzw. 160 cm^{-1} , bei Äthanthiol 703 bzw. 154 cm^{-1} . (J. chem. Soc. [London] 1939. 61—67. Jan. London, Univ. Coll., Sir William Ramsay and Ralph Forster Labor.)

REITZ.

Masao Koizumi und Toshizo Titani, *Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Phenols*. I. *Austauschreaktion in alkalischer Lösung*. Der Austausch von Wasserstoffatomen zwischen Phenol u. verd. schwerem W. wird in 1-n. alkal. Lsg. in ähnlicher Weise wie früher beim Nitrophenol (C. 1939. I. 378) untersucht. Für die 3 leichter austauschbaren Kernwasserstoffatome (nach dem chem. Verh. des Phenols sind dies die o- u. p-ständigen) wird die mittlere Austauschgeschwindigkeit bei verschied. Temp. zwischen 89 u. 120° bestimmt. Wie schon INGOLD, RAISIN u. WILSON (C. 1937. I. 3939) annahmen, ist die Rk. als bimol. Umsetzung zwischen Phenolationen u. neutralen Phenolsmol. aufzufassen; die mittlere Geschwindigkeitskonstante dieser bimol. Rk. ergibt sich dabei zu

$$\log k = (10,8 \pm 0,5) - (24\,800 \pm 800)/2,3 RT$$

gemessen in $\text{Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$. Aus dem Vgl. der gefundenen Aktivierungsenergie mit der von GEIB (C. 1938. I. 858) beim Resorcinaustausch beobachteten wird gefolgert, daß die Aktivierungsenergie des Austausches mit der Zahl der in den Bzl.-Kern eingeführten OH-Gruppen abnimmt. Für den Verteilungsquotienten des Deuteriums zwischen dem Phenolkern u. W. wird ein Wert von etwa 0,90 gefunden, der mit steigender Temp. anscheinend etwas ansteigt, während der Verteilungsquotient des D zwischen der phenol. Hydroxylgruppe u. W. größer als 1 ist. Letzterer Verteilungsquotient, welcher sich nicht mit der gleichen Sicherheit wie der der Kernwasserstoffatome ermitteln läßt, wird zu 1,26 angenommen. (Bull. chem. Soc. Japan 13. 681—90. Dez. 1938. Siomi Inst. f. physikal. u. chem. Forsch., u. Osaka, Kaiserl. Univ., Physikal.-chem. Labor. [Orig.: dtseh.])

REITZ.

E. W. R. Steacie und I. E. Puddington, *Die Kinetik der Zersetzungsreaktionen der niederen Paraffine*. II. *Isobutan*. (I. vgl. C. 1938. II. 3905.) Vff. untersuchen die Kinetik der therm. Zers. von Isobutan innerhalb eines Anfangsdruckbereiches von

5—60 cm u. bei Temp. zwischen 522 u. 582°. Bei hohen Drucken befolgen die Anfangsgeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung die Gleichung

$$\log_{10} k = 13,92 - (63500/2,3 RT) \text{ sec}^{-1}.$$

Die Vers.-Ergebnisse stehen mit denjenigen anderer Autoren im allg. in Übereinstimmung. Die Rk.-Geschwindigkeit fällt mit abnehmendem Druck, u. die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung nehmen im Verlaufe der Rk. stark ab. Dieses Verh. ähnelt dem beim n-Butan beobachteten. Die Rk.-Prodd. werden in verschied. Rk.-Stadien u. unter verschied. Rk.-Bedingungen analysiert. Durch Extrapolation wird folgende Zus. der Rk.-Prodd. unter den Anfangsrk.-Bedingungen ermittelt: 35% H₂, 14% CH₄, 0,9% C₂H₆, 14% C₃H₈ u. 35% C₄H₁₀. Diese Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren verglichen. (Canad. J. Res. 16. Sect. B 260—72. Aug. 1938. Montreal, McGill Univ., Phys. Chem. Labor.) H. ERBE.

E. W. R. Steacie und I. E. Puddington, *Die Kinetik der Zersetzungsreaktionen der niederen Paraffine*. III. Propan. (II. vgl. vorst. Ref.) Die kinet. Unters. der therm. Propanzers. im Anfangsdruckbereich zwischen 20 u. 60 cm bei Temp. von 551—602° liefern die Beziehung $\log_{10} k = 13,46 - (63300/2,3 RT) \text{ sec}^{-1}$. Mit steigendem Zers.-Grad fallen die Geschwindigkeitskonstanten stark ab, u. bei Druckänderungen ist die Beeinflussung der Zers.-Geschwindigkeit ähnlich wie bei den Butanen. Die Rk.-Prodd. sind innerhalb des untersuchten Bereiches von der Temp. unabhängig, abhängig jedoch vom Anfangsdruck, welch letzterer Effekt zweifellos auf sek. Hydrierung einiger der anfänglich entstehenden Prodd. zurückzuführen ist. (Canad. J. Res. 16. Sect. B 411—19. Nov. 1938.) H. ERBE.

M. W. Poljakow und A. V. Korneieva, *Kinetik der langsamen Verbrennung von Methan bei niederen Drucken*. (vgl. C. 1938. II. 4050.) Die Geschwindigkeit der Oxydation von CH₄ im stöchiometr. Gemisch mit O₂ wird bei Temp. von 400—700° u. Drucken von 80 mm Hg in Ggw. u. Abwesenheit eines Platindrahtes als Kontakt untersucht. In allen Fällen zeigte sich eine Induktionsperiode, die nicht nur von der Temp., sondern auch von der Größe der Oberfläche des Katalysators (Länge des Drahtes) abhängig war; während bei 700° die Rk.-Geschwindigkeit (gemessen am Druckanstieg) bei Anwesenheit des kürzesten Drahtes den größten Anfangswert hatte u. mit zunehmender Drahtlänge abnahm, nahm sie bei 400° mit wachsender Länge des Drahtes ständig zu; bei 500° zeigte sich bei mittlerer Drahtlänge ein Maximum. Die Befunde werden gedeutet durch die Vorstellung, daß die Rk. zum Teil an der Oberfläche des Katalysators, zum Teil von hier ausgehend im Gasraum stattfindet, wobei die in der Gasphase verlaufende Kettenrk. mit steigender Temp. allmählich die heterogene Rk. überwiegt; auf Grund der Experimente wird weiter die Anschauung entwickelt, daß der heterogene Prozeß ebenfalls eine Kettenrk. ist. Das Verschwinden der „Entzündungshalbinsel“ bei Ggw. von Metallkatalysatoren wird durch den Umstand erklärt, daß bei den in Frage kommenden Temp. (450—500°) unter diesen Bedingungen die Rk. hauptsächlich an der Katalysatoroberfläche abläuft u. eine Fortpflanzung der Ketten in den Gasraum von der Metalloberfläche aus weniger wahrscheinlich ist als von der unter n. Bedingungen für die Ketteneinleitung verantwortlichen Glas- oder Quarzwand, die nur geringe katalyt. Wrkg. hat; die Ggw. von Metalloberflächen erhöht daher die untere Explosionsgrenze u. bringt gleichzeitig die obere u. damit die Halbinsel zum Verschwinden. (Acta physicochim. URSS 9. 186—96. 1938. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk].) v. MÜFFLING.

T. W. J. Taylor und A. R. Murray, *Isomerenumwandlung bei gewissen Stilbenen*. Die Isomerisation der weniger stabilen Formen von Stilben (I), Monochlorstilben, C₆H₅·CCl = CH·C₆H₅ (II) u. Dichlorstilben, C₆H₅·CCl = CCl·C₆H₅ (III) bis zum Gleichgewichtsgemisch der geometr. isomeren Formen wird im fl. Zustande bei Temp. in der Gegend von 200° kinet. untersucht. Die Geschwindigkeit der therm. Isomerisation des I ist in O₂-Atmosphäre etwas größer als in N₂. In letzterer befolgt die Rk. die Gleichung $k = 2,7 \cdot 10^{10} \cdot e^{-36700/RT}$ (Messungen bei 214 u. 223°). Bei 200° wird von beiden Seiten her eine Konz. von 96% der stabilen Form im Gleichgewicht erhalten. Spuren von bas. Verb. (Piperidin, Anilin, Chinolin) wirken prakt. nicht katalytisch. Dagegen wird die Gleichgewichtseinstellung durch kleine Mengen saurer Substanzen (HCl, Benzoesäure) stark beschleunigt. Bei Ggw. von HCl sinkt die Aktivierungsenergie auf etwa 23 kcal (Vers. von W. C. J. Caughtery). Das Gleichgewichtsgemisch von II enthält in der Gegend von 200—240° 2% des instabilen α -(cis?)-Isomeren. Aus Messungen bei 226 u. 246° in N₂ folgt die kinet. Gleichung $k = 1,4 \cdot 10^{11} \cdot e^{-37000/RT}$. Auffallend ist, daß die Rk. des II gegen Säure unempfindlich ist. Im Bereich von

220—230° enthält das III 75% des cis- β -Isomeren im Gleichgewicht. Zwischen 175 u. 200° befolgt die Isomerisationsgeschwindigkeit die Gleichung $k = 9,9 \cdot 10^{10} \cdot e^{-34\,000/RT}$. Auch beim III kann keine katalyt. Beeinflussung der Isomerisation durch Säuren festgestellt werden. Die Verss. zeigen, daß die Aktivierungsenergie für die Umlagerung, die von der Natur der Doppelbindung abhängig sein muß, bei allen 3 Verb. nahezu die gleiche ist, was unerwartet ist, da die Cl-Atome in II u. III nicht reakt. sind. Es muß daher eine Wechselwrkg. zwischen der C-Cl- u. der C=C-Bindung angenommen werden, die sich auf das Verh. der Doppelbindung auswirkt. Die Unempfindlichkeit der Rkk. von II u. III gegen Säuren wird unter der Annahme gedeutet, daß, vorausgesetzt, daß die undissoziierten Säuremoll. katalyt. wirksam sind, im Falle von I eine Wechselwrkg. des HCl-Mol. mit den 4 Elektronen der C=C-Bindung die dynam. Verhältnisse an dieser Bindung ändert, was zu einer Erleichterung der Isomerisation führt. Das Ausbleiben dieses Effektes bei II u. III kann ster. Gründe haben, auf bevorzugte anderweitige Inanspruchnahme des HCl-Mol. oder auf den veränderten Charakter der Doppelbindung zurückzuführen sein. Der zweite Grund dürfte der wahrscheinlichste sein. — Bemerkung über die Einw. von HBr auf α -Dichlorstilben an der Luft u. im Licht: Die Befunde von KHARASH (vgl. C. 1938. II. 3227) über die Isomerisation von I in Ggw. von HBr bei Anwesenheit von kleinen O₂-Mengen u. unter Einw. von Licht können durch entsprechende Verss. mit III, also einer Verb., deren Umlagerung gegen Säure als solche nicht empfindlich ist, bestätigt werden. (J. chem. Soc. [London] 1938. 2078—86. Dez. Oxford, Dyson Perrins Labor.) H. ERBE.

Yoshiyuki Urushibara und Osamu Simamura, *Der Einfluß von Sauerstoff und reduziertem Nickel auf die katalytische Wirkung von Bromwasserstoff bei der Isomerisation von Isostilben zu Stilben*. Vff. bestätigen die Ergebnisse von KHARASH, MANSFIELD u. MAYO (vgl. C. 1938. II. 3227); sie zeigen aber weiterhin, daß O₂, ähnlich wie Peroxyd, die Isomerisation stark zu beschleunigen vermag; die gegenteiligen Befunde von KHARASH werden auf Anwesenheit von zu geringen O₂-Mengen zurückgeführt. Isostilben bildet mit O₂ im Dunkeln oder im diffusen Licht kein Peroxyd. Es muß sich also um einen Effekt des mol. O₂ handeln. Reduziertes Ni, das allg. analoge katalyt. Wirkungen wie O₂ hervorruft, beeinflusst auch die Isomerisation des Isostilbens in ähnlicher Weise, wenn auch in schwächerem Maße. Die Möglichkeiten zur Deutung der beobachteten Erscheinungen, bes. der allg. Parallelität zwischen der katalyt. Wrkg. von O₂ u. von ferromagnet. Metallen auf Additionsrkk. (vgl. auch C. 1938. I. 3455; II. 1395), werden kurz besprochen. (Bull. chem. Soc. Japan 12. 507—09. Nov. 1937. Tokyo, Imp. Univ., Fac. of Science, Chem. Inst. [Orig.: engl.]) H. ERBE.

Yoshiyuki Urushibara und Matsui Takebayashi, *Der Einfluß von Sauerstoff und Peroxyden auf die Geschwindigkeit der Bromaddition an Zimtsäure in Kohlenstoff-tetrachlorid*. (Vgl. C. 1938. I. 3902.) Bei Temp. zwischen 21 u. 26° wird das Verhältnis zwischen Br₂-Addition an Zimtsäure (in CCl₄) u. der Menge des anwesenden O₂ untersucht. In allen Fällen fällt das Ausmaß der Bromierung mit steigender O₂-Konz., u. zwar bei 21—22° wesentlich stärker als bei 25—26°. HBr beeinflusst die Rk. weder bei Ggw. noch bei Abwesenheit von O₂. Zusatz von Benzoylperoxyd fördert dagegen die Bromierungsrk., weniger stark jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit von O₂. (Bull. chem. Soc. Japan 12. 499—506. Nov. 1937. Tokyo, Imp. Univ., Fac. of Science, Chem. Inst. [Orig.: engl.]) H. ERBE.

M. S. Kharasch, P. C. White und F. R. Mayo, *Faktoren, die die Bromaddition an Phenanthren beeinflussen*. (Vgl. C. 1937. II. 1982.) Im Widerspruch zu den Befunden von PRICE (vgl. C. 1937. I. 1140) wird festgestellt, daß bei völliger Abwesenheit von katalyt. wirkenden Verunreinigungen keine Dunkelrk. zwischen Br₂ u. Phenanthren stattfindet. Die photochem. Rk. verläuft am besten im intermittierenden Licht, bes. auch bei Luftzutritt. Die Ergebnisse von PRICE (kein Unterschied der Rk. an der Luft u. im Vakuum) dürften durch das Vorhandensein von O₂-Spuren vorgetauscht worden sein. Damit steht auch die Tatsache in Übereinstimmung, daß bei Ggw. von Diphenylamin die Photork. bei Ausschluß von O₂ viel langsamer abläuft. Im Gegensatz zu PRICE kann ferner festgestellt werden, daß Benzoylperoxyd die Dunkelrk. beschleunigt; noch stärker ist die Promotorwrkg. durch das als Peroxyd weniger stabile Ascaridol, welches bes. auch in Ggw. geringerer Br₂-Mengen relativ stärker wirksam ist als bei höheren Konzentrationen. Weitere Verss. werden mit Triacetoneperoxyd u. Perbenzoesäure vorgenommen, die die Dunkelrk. ebenfalls einzuleiten vermögen. (J. org. Chemistry 2. 574—76. Jan. 1938. Chicago, Univ., George Herbert Jones Labor.) H. ERBE.

A. Kailan und O. Albert, *Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen*. V. (IV. vgl. KAILAN u. HARTEL, C. 1938. I. 49.) Die Geschwindigkeiten der Hydrierung einer Reihe von Substanzen (Öl- u. Zimtsäure sowie ihre Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Amylester; Zimtsäurephenyl-, -benzyl-, -phenyläthyl-, o-, m- u. p-Kresyl-, o-, m- u. p-Chlorphenylester; Nonylen- u. Nervonsäure) werden bei 100° mit 5—7%ig. Ni (ohne Träger) als Katalysator gemessen, wobei der Anschluß verschied. Katalysatorpräpp. untereinander mit Hilfe der Geschwindigkeit der Ölsäurehydrierung vollzogen wird. Die berechneten monomol. Geschwindigkeitskonstanten stimmen bei der Ölsäure u. ihren Estern innerhalb der Meßgenauigkeit mit den früher in Mitt. IV angegebenen Werten überein. Bei der Zimtsäure u. ihren Estern werden aber meist beträchtlich niedrigere Werte gefunden als früher mit Ni auf Kieselgur. Das Verhältnis der Hydrierungsgeschwindigkeiten von Zimtsäureestern u. Ölsäure ist davon abhängig, ob der Ni-Katalysator mit oder ohne Träger verwendet wird. Die Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Zahl der C-Atome der zu hydrierenden Substanzen ergeben eine zickzackförmige Kurve, wobei die Verb. mit gerader C-Atomzahl höhere Geschwindigkeitskonstanten aufweisen als ihre Nachbarn mit ungerader C-Atomzahl. Bei gleicher C-Atomzahl wird die aromat. Verb. mit Seitenkette langsamer hydriert als die aliph. (Zimtsäure-Nonylensäure). Bei den Phenyl- bzw. Toluylestern der Zimtsäure wirkt der Eintritt von Cl oder OH in m-Stellung verzögernd, in o- u. p-Stellung dagegen beschleunigend. Es wird auf den reziproken Zusammenhang zwischen spezif. Dispersionsexaltation u. Hydrierungsgeschwindigkeit bei den Zimtsäureestern hingewiesen. Der Einfl. der Verlängerung der Kohlenstoffkette bei den Säuren auf die Geschwindigkeit ist nicht deutlich. — Über die Ausführung der Messungen vgl. Mitt. IV. (Mh. Chem. 72. 169—78. Dez. 1938. Wien, Univ., 1. chem. Labor., Labor. f. chem. Technol.)

REITZ.

Otto Neunhoffer und Willibald Pelz, *Katalytische Hydrierung organischer Verbindungen mit Kohlenoxyd*. Die Hydrierung mit Pd-Katalysatoren, die am besten in saurer (bes. salzsaurer) Lsg. verläuft, kann man durch die Annahme erklären, daß Umsetzung nach $\text{Pd} + \text{R} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{RH}_2 + \text{PdCl}_2$ stattfindet, wobei das PdCl_2 immer wieder durch H_2 zu Metall red.- wird, so daß also in einer gekoppelten Rk. die bei der Hydrierung freiwerdende Energie den zur Umsetzung des Pd mit der Säure nötigen Energiebedarf deckt. Aus den energet. Verhältnissen läßt sich die Red. von aliph. u. Nitroverb. verstehen, ebenso, daß aromat. Verb. nicht hydriert werden, nicht aber die Red. von Acetophenon zu Äthylbenzol u. schwer diejenige von Hydroaromat. Verb. wie Cyclohexen. Da auch CO aus Pd-Salzlsgg. Pd abscheidet, müßten alle mit Pd, H_2 hydrierbaren Verb. an demselben Katalysator auch mit CO u. W. bzw. Säure hydrierbar sein, während andererseits Hydrierungen mit CO nur an Pd-Katalysatoren möglich sein dürften, da nur dieses durch CO glatt aus seinen Salzlsgg. ausgeschieden wird. Diese Annahme bestätigte sich mit einigen Einschränkungen. Die CO-Hydrierung kann nicht auf sämtliche mit H_2 hydrierbaren Verb. angewandt werden. Nitrobenzol u. Cyclohexen wurden nicht hydriert, Nitrobenzoesäure nur langsam (zu Aminobenzoesäure), gut jedoch Chinone, am schnellsten Benzochinon, langsamer Toluchinon, Thymochinon, Phenanthrenchinon u. 2,5-Dioxychinon. Anthrachinon u. 2-Oxynaphthochinon reagierten schlecht bzw. gar nicht. Die Hydrierung wird durch CO_2 gehemmt, weshalb dieses während der Verss. ständig entfernt wurde. Überraschenderweise ließ sich Benzochinon mit Pd, H_2 nicht hydrieren, glatt u. rasch jedoch mit Pt, H_2 . Verss. mit den anderen Chinonen ergaben für die Hydrierbarkeit mit H_2 ziemlich genau die umgekehrte Reihenfolge wie für diejenige mit CO. Bei der Hydrierung mit CO werden reversible Systeme bevorzugt, mit H_2 dagegen die irreversiblen. Die Nichthydrierbarkeit der reversiblen Systeme gegenüber H_2 läßt sich so erklären, daß H_2 am Pd-Katalysator mit einer geringeren Menge „akt. Wasserstoffs“ im Gleichgewicht steht, als dem Hydrierungs-Dehydrierungsgleichgewicht des Syst. Chinon-Hydrochinon entspricht. Die Bldg. des Wasserstoffs aus dem CO erfolgt sicher über reversible Prozesse, da dieser Vorgang in das Wassergasgleichgewicht zusammengefaßt werden kann. Sind mehrere reversible Prozesse zur Einstellung dieses Gleichgewichtes möglich, werden alle, wenn auch mit verschied. Geschwindigkeit, zur Wasserstoffbldg. beitragen, so daß die Annahme einer H_2 -Bldg. aus Metall u. H⁺ berechtigt erscheint. Der Weg über die Ameisensäure (vgl. WIELAND, Ber. dtsh. chem. Ges. 45 [1912]. 679) bedarf anscheinend eines weiteren katalyt. Faktors. Bei den WIELANDSchen Katalysatoren wird dieser Effekt wohl durch sehr fest eingebautes Alkali bewirkt. Die Konz. an „akt. Wasserstoff“ wird bei der CO-Hydrierung groß genug, um den aus der Dehy-

drierung des Hydrochinons stammenden Wasserstoffdruck zu überwinden, während die irreversiblen Systeme wohl deshalb nicht angegriffen werden, weil die vorgelagerten Prozesse eine Rk.-Kette darstellen, die von einem gewissen Wasserstoffgeh. des Katalysators abhängig ist u. abbricht, wenn dieser erschöpft ist. Das ist bei Ggw. eines irreversiblen Akzeptors sehr rasch der Fall, bei einem reversiblen dagegen unmöglich. Erfolgte die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen dem „akt. Wasserstoff“ u. H₂ sehr schnell, würde die aus den vorgelagerten Prozessen stammende Konz. an ersterem sich so rasch vermindern, daß eine Hydrierung mit CO ebensowenig wie bei direkter Zuführung von H₂ möglich wäre. Stellt sich das Gleichgewicht aber langsam ein, kann die oft mit hoher Geschwindigkeit verlaufende Hydrierung mit H₂ nicht so zustande kommen, daß der Akzeptor nur „akt. Wasserstoff“ aufnimmt. Vff. nehmen an, daß der „akt. Wasserstoff“ einatomig ist. Er addiert sich als solcher an den Acceptor. Auf das so entstandene Radikal wirkt 1 Mol. H₂ so ein, daß sich 1 Atom an das Radikal, das zweite an den Katalysator addiert, wodurch dieser wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt wird. (Ber. dtsch. chem. Ges. 72. 433—39. 8/2. 1939. Breslau, Techn. Hochschule.) SCHMEISS.

Eugene Lieber und **G. B. L. Smith**, *Reduktion von Nitroguanidin*. IX. Die Reduktion von Nitroguanidin zu Aminoguanidin. (VIII. vgl. C. 1938. II. 3233.) Vff. untersuchen die Darst. von Aminoguanidin durch katalyt. Hydrierung von Nitroguanidin an PtO₂ u. Raney-Ni als Katalysatoren bei 25, 75 u. 125° u. bei Anwendung von verschied. Lösungsmitteln. Die Ergebnisse werden mit den bei der Red. von Nitroguanidin erhaltenen verglichen. Im allg. sind die Ausbeuten bei Anwendung der Nitrosoverb. größer als mit der Nitroverbindung. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1834—35. 6/10. 1937. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Dep. of Chem.) H. ERBE.

V. N. Ipatieff, **Herman Pines** und **Louis Schmerling**, *Phosphorsäure als Katalysator bei der Äthylierung von Phenol*. (Vgl. C. 1938. I. 1560.) Bei Ggw. von Phosphorsäure (I) reagiert Äthylen bei 200° u. 95 at leicht mit Phenol unter Bldg. von *o*- u. *p*-Äthylphenol, Diäthylphenol u. höher äthylierten Phenolen, ferner von Phenetol (II), *o*- u. *p*-Äthylphenetol u. höher äthylierten Phenetolen. Bei Verwendung von Cyclohexan als Lösungsm. steigt die Ausbeute an alkalilösl. Prodd. auf Kosten der alkalilösl. Propen reagiert mit II in Ggw. von I bei 145° unter Bldg. von Äthern keine notwendige Zwischenstufe bei der C-Alkylierung von Phenolen darstellt. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1161—62. Mai 1938. Riverside, Ill., Univ., Oil Prod. Comp.) H. ERBE.

Roger Pajeau, *Der Einfluß von Beryllium-, Magnesium-, Zink- und Cadmiumbromid auf die Bromierung des Benzols*. Vf. vergleicht die katalysierende Wrkg. von BeBr₂, MgBr₂, ZnBr₂ u. CdBr₂ auf die Bromierung des Bzl. miteinander. Es ergibt sich, daß der katalyt. Einfl. proportional den Atommassen ist mit Ausnahme des BeBr₂, das die höchste katalyt. Aktivität entfaltet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 1420—22. 27/12. 1938.) KOCH.

E. F. Barker und **G. Bosschietter**, *Die Ultrarotabsorptionsspektren von CH₃OD und CH₂DOD*. Die Ultrarotspektren der genannten Substanzen werden zwischen 2,5 u. 24 μ mit einem KBr-Prismenspektrographen u. Gitterspektrographen untersucht. Es werden sämtliche Fundamentalschwingungen außer der niedrigsten (der Torsionsschwingung um die C-O-Achse) beobachtet. Die Rotationsstruktur der 10-μ-Bande ν₅ des CH₃OD wird aufgelöst. Die entsprechende Bande des CH₂DOD hat 2 Komponenten, die 2 verschied. Formen des Mol., in denen das Hydroxyl-D-Atom in verschied. Mulden des 3-fach symm. Potentials sitzt, zugeschrieben werden. Die in CH₃OD ebenfalls einfache Deformationsschwingung ν₇ ist in CH₂DOD in 4 Komponenten aufgespalten. Ein Vgl. der Frequenzen in der Gasphase u. in der Fl. ergibt große Verschiebungen derjenigen Banden, die von den Hydroxylvalenz- u. -deformationsschwingungen herrühren, u. zwar werden in der Fl. die ersteren nach längeren, die letzteren nach kürzeren Wellen verschoben. (J. chem. Physics 6. 563—68. Sept. 1938. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan, Dep. of Phys.) REITZ.

Lyman G. Bonner und **Robert Hofstadter**, *Schwingungsspektren und Molekülstruktur*. IV. Die Ultrarotabsorptionsspektren von Doppel- und Einfachmolekülen der Ameisensäure. (III. vgl. C. 1939. I. 75.) Die Messungen sind zum Teil schon in der C. 1938. I. 50 referierten Arbeit mitgeteilt. Die Ergebnisse werden durch die in den Doppelmoll. vorliegende Wasserstoffbindung interpretiert. Die breite Bande mit einem Maximum bei 3,3 μ, die von einer Koinzidenz der C—H- u. der O—H—O-Schwingungsfrequenz herrührt, verliert mit zunehmender Temp. an Intensität u. spaltet

schließlich in 2 verhältnismäßig schwache Banden bei 2,8 u. 3,35 μ auf (C—H- u. O—H-Schwingung in den Einzelmoll.). — Aus D₂S u. gepulvertem Bleiformiat wird bei 100° ein Präp. von schwerer Ameisensäure hergestellt, dessen Spektr. zum Vgl. herangezogen wird. Es zeigt in ungefähr gleichen Intensitäten die C—H- u. C—D- bzw. O—H- u. O—D- Schwingungen. An der Oberfläche des Bleiformiates findet demnach ein verhältnismäßig rascher Isotopenaustausch statt. (J. chem. Physics 6. 531—34. Sept. 1938. Princeton, N. J., Princeton Univ., Palmer Phys. Labor.) REITZ.

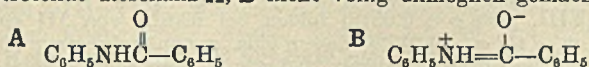
R. C. Herman und R. Hofstadter, *Schwingungsspektren und Molekülstruktur. V. Ultrarotuntersuchungen von leichter und schwerer Essigsäure.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Ausführliche Mitt. der C. 1939. I. 2391 referierten Messungen. Das Spektr. der gewöhnlichen Essigsäure wird zum Vgl. herangezogen. Die Messungen werden bei 24 u. 139° ausgeführt, also bei einer tieferen Temp., bei der man prakt. das reine Spektr. des dimeren, u. bei einer höheren Temp., bei der man das Spektr. des monomeren Dampfes erhält. Die Frequenzen der Wasserstoffbindung in O—H—O bzw. O—D—O liegen bei 3125 bzw. 2299 cm^{-1} gegenüber den Frequenzen 3640 bzw. 2653 cm^{-1} der n. OH- bzw. OD-Schwingung. Die übrigen Frequenzen werden tabellar. wiedergegeben u. zugeordnet. Für die Dissoziation der O—D—O-Brücke ergibt sich aus Messungen der Intensität der zugehörigen Bande in Abhängigkeit von der Temp. eine Wärmetönung von 7950 ± 700 cal in Übereinstimmung mit anderen Bestimmungen aus der Temp.-Abhängigkeit des Dampfdruckes von Essigsäure. Für die kürzeren O—H- u. O—D-Abstände in dem dimeren Ring wird unter der Annahme, daß die Kraftkonstanten reziprok mit der 3. Potenz des Abstandes von der Gleichgewichtslage variieren, ein Wert von $1,07 \pm 0,01$ Å abgeleitet. (J. chem. Physics 6. 534—40. Sept. 1938. Princeton, N. J., Princeton Univ., Palmer Phys. Labor.) REITZ.

A. Jablonski, *Ist die Grundpolarisation temperaturabhängig?* Es werden Polarisationsmessungen des Fluoreszenzlichtes einiger Farbstoffadsorbate (Euchrysin-Cellonphosphor u. Rhodoide der Firma POULENC, Paris) u. fester, alkoh. Lsg. von Fluorescein bei verschied. Temp. ausgeführt; dabei konnte festgestellt werden, daß der Grundpolarisationsgrad der Fluoreszenz von Fluorescein in alkoh. Lsg. bei -110 bis -148° der gleiche ist wie bei Zimmertemp. (in Glycerinlsg.); auch der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes der Farbstoffadsorbate erweist sich innerhalb der Fehlergrenzen als temperaturunabhängig. Ein Abfall des Polarisationsgrades der Fluoresceinlsg. bei -170° , der auch im Laufe der Zeit bei konstanter Temp. eintritt, wird auf eine allmählich eintretende Trübung der festen Lsg. zurückgeführt. Die Befunde widersprechen den Ergebnissen von J. CAHEN (C. 1933. II. 2110). (Acta phys. polon. 7. 15—23. 1938. Warschau, JOSEPH-PILSUDSKI-UNIV., Inst. f. Experimentalphys.) MÜFF.

William O. Baker und Charles P. Smyth, *Die Möglichkeit der molekularen Rotation in den festen Formen von Cetylalkohol und von drei langkettigen Äthylestern.* Vff. bestimmen innerhalb eines weiten Temp.- u. Frequenzbereiches die DEE von Äthylundecylat (I), -palmitat (II), -stearat (III) u. von Cetylalkohol (IV) im fl. u. festen Zustand, um die Möglichkeit von mol. Rotation im festen Zustande zu untersuchen. I zeigt keine Rotation, weil offenbar der F. zu niedrig liegt, daß die Moll. genügend rotator. Energie erlangen können, um die intermol. Kräfte zu überwinden. II unterliegt am E. einem α - β -Übergang im festen Zustande; während dieses Vorganges ist die mol. Rotation größer als in der Flüssigkeit. Außerdem wird eine bisher unbekannt, schwache Umwandlung in der β -Form festgestellt. Festes III zeigt in der α -Form mol. Rotation um die Längsachse. Die mol. Rotation der α -Form von IV wird von einer starken anomalen Dispersion der DE. begleitet. Allg. scheint in der α -Form der Moll. Rotation um die Längsachse möglich zu sein, nicht dagegen in der enger gepackten β -Form. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1229—36. Mai 1938. Princetown, N. J., Univ. Frick Chem. Labor.) H. ERBE.

Charles Gerald Clear und Gerald E. K. Branch, *Die Dissoziation von Wasserstoffionen aus den Sulfaten der Aminophenylborsäuren.* Durch pH-Best. der mit verschied. NaOH-Mengen neutralisierten Lsgg. von Sulfaten der Aminophenylborsäuren u. einiger anderer Verbb. bestimmen Vff. folgende Dissoziationskonstanten K (bei 25°): In wss. Lsg.: Anilinsulfat $2,12 \cdot 10^{-5}$; Sulfat der o-Aminophenylborsäure $K_1 = 2,65 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 5,94 \cdot 10^{-10}$; Sulfat der m-Aminophenylborsäure $K_1 = 3,46 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 1,54 \cdot 10^{-3}$; Sulfat der p-Aminophenylborsäure $K_1 = 1,95 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 6,70 \cdot 10^{-10}$; m-Oxyphenylborsäure $K_1 = 2,79 \cdot 10^{-9}$, $K_2 = 1,44 \cdot 10^{-11}$; Sulfat der m-Aminobenzoessäure $K_1 = 8,85 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 2,52 \cdot 10^{-5}$; Sulfat des Methyl-m-aminobenzoats $2,80 \cdot 10^{-4}$; in 25% ig. A.: o-Benzoylaminophenylborsäure $4,47 \cdot 10^{-10}$; m-Benzoylaminophenylborsäure $5,84 \cdot 10^{-10}$; p-Benzoyl-

aminophenylborsäure $2,88 \cdot 10^{-10}$. Die Bldg. von Zwitterionen hat mit der relativen Stärke der drei Aminophenylborsäuren wenig zu tun. Die Säurestärken lassen sich vielmehr unter Zugrundelegung der Annahme deuten, daß in der o- u. der p-Verb. starke Resonanz herrscht, die, wenn auch in weniger ausgeprägtem Maße, ebenfalls in den negativen Ionen sowie in der m-Aminosäure auftritt. Im positiven Ion der o-Verb. sind die Substituenten durch eine Wasserstoffbrücke verbunden; ferner ist die in der Aminogruppe vorhandene Negativität in der $B(OH)_2$ Gruppe prakt. nicht ausgeprägt. Auch in der m-Aminobenzoesäure ist die NH_2 -Gruppe, wie in den Aminofettsäuren (vgl. EDSALL, C. 1933. II. 1155), negativ. Ebenso erweist sich die Benzoylaminogruppe als negativ. Die Stärkenreihenfolge $m > o > p >$ unsubstituierte Säure beweist, daß die Konjugation zwischen Amino- u. $B(OH)_2$ -Gruppe durch die infolge der Benzoylierung auftretende Resonanz A, B nicht völlig unmöglich gemacht wird:



In den Oxyphenylborsäuren liegen ähnliche Resonanz- bzw. Chelationsmöglichkeiten vor wie in den Aminoverb.; die Resonanz bewirkt stärkere Dissoziation aus der phenol. OH-Gruppe zu Ungunsten der aus der $B(OH)_2$ -Gruppe; die Chelation hat die entgegengesetzte Wirkung. Indessen konnte zur experimentellen Prüfung nur die m-Verb. dargestellt werden. Deren K_1 -Wert deutet darauf hin, daß die erste Protonenabdissoziation aus der $B(OH)_2$ -Gruppe erfolgt, wobei sich die Negativität der OH-Gruppe als wesentlicher Faktor erweist. Der K_2 -Wert zeigt, daß die BO_2H^- -Gruppe positiv ist, was jedoch in Anbetracht der negativen Ladung weiterer experimenteller Bestätigung bedarf. (J. org. Chemistry 2. 522—34. Jan. 1938, Berkeley, Cal., Univ., Chem. Labor.)

H. ERBE.

Richard T. Arnold und Joseph Sprung, *Ionisationskonstanten von isomeren Oxy-naphthaldehyden. Struktur des Naphthalinkerns*. Es werden bei 25° folgende Ionisationskonstanten K bestimmt: α -Naphthol $0,1 \cdot 10^{-10}$, β -Naphthol $0,1 \cdot 10^{-10}$, 2-Oxy-1-naphthaldehyd $53,7 \cdot 10^{-10}$, 1-Oxy-2-naphthaldehyd $138,0 \cdot 10^{-10}$, 3-Oxy-2-naphthaldehyd (I) $1,175 \cdot 10^{-10}$. Da allg. die Acidität einer OH-Gruppe durch das Syst. $-C(=O)-C=C-OH$ erhöht wird, muß nach den Ergebnissen angenommen werden, daß die Doppelbindung in den untersuchten Oxyaldehyden hauptsächlich zwischen den Kern-C-Atomen 1 u. 2 liegt. Der Aciditätswert von I wird auf das Vorliegen eines Valenzisomeren mit der Doppelbindung zwischen 2 u. 3 zurückgeführt, da sonst ein Überschreiten der Acidität des unsubstituierten β -Naphthols nicht zu erwarten wäre. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit anderen physikal. Messungen u. mit quantenmechan. Überlegungen. — Die Darst. von 1-Oxy-2-naphthoesäure (F. 190—191°) nach ELLER (Liebigs Ann. Chem. 152 [1868]. 277) wird etwas modifiziert. Ausbeute 92%. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1163—64. Mai 1938. Minneapolis, Minn., Univ., Inst. of Technol., School of Chem.)

H. ERBE.

G. Romstatt, *Erstarrungspunkte von Gemischen aus Wasser, Äthylenglykol und Äthanol*. Vf. bestimmt die EE. des aus den genannten 3 Komponenten bestehenden Gemisches. Auf Grund der im Temp.-Gebiet von -10 bis -65° erhaltenen Daten wird das Zustandsdiagramm aufgestellt. (Ind. chimique 25. 517—18. Aug. 1938.)

K. HOFFMANN.

H. M. Chadwell und F. W. Politi, *Die Erstarrungspunkte von konzentrierten wässrigen Lösungen von Harnstoff, Urethan und Acetamid*. Die EE. von wss. Lsgg. von Harnstoff u. Urethan wurden über einen Konz.-Bereich bis zum eutekt. Punkt u. von Acetamid im Bereich von 0,5—3-mol. bestimmt. Zur Temp.-Messung wurde ein Pt-Thermometer benutzt, die Konz. der Lsgg. wurde mittels eines ZEISS-Interferometers bestimmt. Aus den Molaritäten u. den Gefrierpunktserniedrigungen wurden die „vorläufigen“ Aktivitätskoeff. berechnet. Alle 3 Lsgg. zeigen positive Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz, u. zwar wachsen die Abweichungen in der Reihenfolge: Acetamid, Harnstoff, Urethan. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1291—93. Juni 1938.)

I. SCHÜTZA.

Louis Deffet, *Piezometrische Untersuchungen. IV. Einfluß von hohen Drucken auf die Schmelzkurve von binären Gemischen*. (III. vgl. C. 1937. I. 2559.) Vf. bestimmte nach der früher angegebenen Meth. von einer Reihe bin. Gemische bis zu Drucken von fast 1000 at u. über den ganzen Konz.-Bereich die Druck- u. Konz.-Abhängigkeit des Schmelzpunktes. Für den F. bei 1 at bzw. den Druckkoeff. des F. ($d t/d p$) wurde für das (kein Eutektikum bildende) Gemisch *p*-Dichlorbenzol (I) + *p*-Dibrombenzol (II)

erhalten: 53,15° bzw. 0,0331 für I, 55,2° bzw. 0,0336 für 75 Mol.-% von I, 58,0° bzw. 0,0358 (50%), 65° bzw. 0,0352 (25%), 87,3° bzw. 0,0353 für II. Im Syst. *Anilin* (III) + *Phenol* (IV) bildet sich zunächst *Anilinphenolat* (V), das mit einem Überschuß von III bzw. IV je ein Eutektikum bildet. Der F. des Eutektikums von III u. V beträgt bei 1 at $-11,7^\circ$, $d t/d p = 0,0182$; die Konz. c (in Mol.-%) von III beträgt bei den in () genannten Drucken: 92,25 (1), 91,90 (200), 91,55 (400), 91,25 (600), 90,90 (800), 90,55 (1000). Beim Eutektikum von IV u. V ist F. bei 1 at = $15,3^\circ$, $d t/d p = 0,0136$, c von IV = 21,3%; c ist hier prakt. unabhängig vom Druck. Für $d t/d p$ der reinen Komponenten wurde erhalten: 0,0191 bei III, 0,0126 bei IV u. 0,0164 bei V (F. von V bei 1 at = $30,2^\circ$). *o*-Kresol (VI, $d t/d p = 0,0158$) u. *m*-Kresol (VII, $d t/d p = 0,0132$) bilden ein Eutektikum bei $1,8^\circ$ u. 1 at Druck; $d t/d p$ ergab sich zu 0,0123. c von VI beträgt am Eutektikum 16,3 (1 at), 15,8 (500 at, F. $3,0^\circ$), 15,3 (1000 at, F. $14,3^\circ$). III + *Cyclohexan* (VIII, $d t/d p = 0,0512$) bilden bei $93,8^\circ$ von III ein Eutektikum (F. -10° bei 1 at, $d t/d p = 0,0179$), dessen Zus. unabhängig von c ist. Das gleiche Syst. besitzt ferner die Eigentümlichkeit, daß sein F. über einen weiten c -Bereich konstant ist; bei den in () genannten Drucken beträgt dieser c -Bereich u. der zugehörige F.: 3,9—89,5 Mol.-% von III, $-0,5^\circ$ (1 at), 5,8—87,4% (200), 7,9—85,0% (400), 10,0—82,6% (600), 21,5° (600), 12,0—80,2% (800), 28,7° (1000), 13,9—77,6% (36° (1000)). Eine ähnliche, allerdings an den Grenzkonz. weniger stark ausgeprägte F.-Konstanz wie vorher liegt bei dem Syst. *Hexan* (IX) + *Nitrobenzol* (X, $d t/d p = 0,0220$) vor; der c -Bereich u. der F. betragen: 15—75% von X, $-1,7^\circ$ (1 at), 20—70% (200), 25—60% (400), 35—60% (600), 11,1° (600), bei 800 u. 1000 at liegt keine Konstanz mehr vor. Die zusammenfassende Diskussion dieser, früherer u. von anderen Autoren ausgeführter Messungen führt zu folgender Regel, durch welche die l. c. angegebene zu ersetzen ist: Beim Vorliegen eines Eutektikums reichert sich bei Druckerhöhung diejenige Komponente im eutekt. Gemisch an, für die das Verhältnis F. bei 1000 at / F. bei 1 at am kleinsten ist. Über die Berechnung der Druckabhängigkeit der Lage des eutekt. Punktes u. der Zus. des eutekt. Gemisches, sowie über die in einigen Fällen beobachtete Verschiedenheit von E. u. F. vgl. das Original. (Bull. Soc. chim. Belgique 47. 461—505. Aug./Sept. 1938. Brüssel, Univ. Libre, Faculté des Sciences, Labor. de Chimie-phys.) FUCHS.

W. F. Seyer, *Gegenseitige Löslichkeiten von Kohlenwasserstoffen*. II. Die Gefrierpunktskurven von *Dotriacontan* (*Dicetyl*) in *Dodecan*, *Decan*, *Octan*, *Hexan*, *Cyclohexan* und *Benzol*. (I. vgl. C. 1937. I. 3779.) Es wurden die Gefrierpunktskurven von folgenden KW-stoffen mit *Dicetyl* aufgestellt: *Dodecan*, *Decan*, *Octan*, *Hexan*, *Cyclohexan* u. *Benzol*. Die erhaltenen Kurven werden diskutiert u. die Gültigkeit des *RAOULTS*chen Gesetzes bestätigt. (J. Amer. chem. Soc. 60. 827—30. April 1938. Vancouver.) I. SCHÜTZA.

A. H. W. Aten jr., *Über die Siedepunkte organischer Verbindungen*. I. Die *Boggia-Lera-Formel*. Vgl. vergleicht die experimentell gefundenen Kpp. der homologen Reihen der *Paraffine* $H(CH_2)_nH$, der *Olefine* $H(CH_2)_n-CH=CH_2$, *Alkylacetylene* $H(CH_2)_n \cdot C \equiv CH$, *2-Methylparaffine* $H(CH_2)_n \cdot CH(CH_3)_2$, *Methylalkylacetylene* $H(CH_2)_n \cdot C \equiv C-CH_3$, *Alkylmonochloride* $H(CH_2)_nCl$, *Alkylmonobromide* $H(CH_2)_nBr$, *Alkylmonojodide* $H(CH_2)_nJ$, *Methyläther* $H(CH_2)_n \cdot O \cdot CH_3$, *Alkylameisensäureester* $HCOO(CH_2)_nH$, *Methylester* $H(CH_2)_nCOOCH_3$, *Mercaptane* $H(CH_2)_n \cdot SH$, *Dimethylparaffine* $(CH_3)_2CH \cdot (CH_2)_n \cdot CH(CH_3)_2$, *Alkyldichloride* $Cl \cdot (CH_2)_nCl$, *Alkyldibromide* $Br(CH_2)_nBr$, *Dimethyläther* $CH_3 \cdot O \cdot (CH_2)_n \cdot O \cdot CH_3$, *Dimethyldicarbonsäureester* $CH_3OOC(CH_2)_n \cdot COOCH_3$, *Methylparaffine* $H(CH_2)_n/2 \cdot C(CH_3)(CH_2)_n/2H$ u. der *Dialkyläther* $H(CH_2)_n/2 \cdot O \cdot (CH_2)_n/2H$ mit den Forderungen der *BOGGIA-LERA-Formel* $T = (n \cdot D + B)^{1/2}$, wobei n die jeweilige Anzahl der CH_2 -Gruppen im Mol., B eine von der Struktur der Endgruppe abhängige Konstante u. D , 20,500 betragen; für n wurden von Vf. Werte zwischen 1 u. 17 gewählt. Lediglich bei den Cycloparaffinen $(CH_2)_n$ wird mit einer Konstanten für D , 24,300 gerechnet. Die Werte für B sind für die Endgruppen obiger homologer Reihen tabellar. wiedergegeben. Zwischen errechneten u. experimentell ermittelten Werten zeigt sich in den meisten Fällen eine befriedigende Übereinstimmung. (J. chem. Physics 5. 260—63. 1937. Hilversum, Niederlande.) KOCH.

A. H. W. Aten jr., *Die Eigenschaften der Paraffine*. II. (Vgl. vorst. Ref.) Die *BOGGIO-LERA-Formel* zur Berechnung der Kpp. von Gliedern homologer Reihen beruht im Falle der *Paraffine* auf der *LANGMUIRS*chen Vorstellung des Verdampfungsvorganges von Fll., sowie den Regeln von *VAN LAARS* u. *VAN ARKELS* über die Kohäsion von Fll. in Verb. mit den Erfahrungsausdrücken für die krit. Konstanten. Vf. gibt für

die Paraffine mit der Gliederzahl $n = 3$ bis $n = 19$ die notwendigen physikal.-chem. Konstanten wieder u. setzt sie in mathemat. Beziehung zu n . Für Paraffine mit $n > 20$ verliert die BOGGIA-LERA-Formel ihre Gültigkeit, da diese Moll. bei der Siedetemp. nicht voll beständig sind. Für andere Reihen als die Paraffine ist es unmöglich, die Gültigkeit der BOGGIA-LERA-Formel theoret. zu beweisen, da hier nicht genügend physikal.-chem. Konstanten zur Verfügung stehen. (J. chem. Physics 5. 264—67. 598. 1937. Hilversum.)

Koch.

Oscar Kenneth Bates, George Hazzard und Gerald Palmer, *Thermische Leitfähigkeit von Flüssigkeiten. Binäre Mischungen von Wasser-Methylalkohol und Wasser-Äthylalkohol*. Die Wärmeleitfähigkeiten der W.-Alkoholmischungen werden von 0 bis 70° in Abständen von je 5 Gewichts-% der Komponenten bestimmt. In beiden Fällen kompensiert der positive Wärmeleitfähigkeitskoeff. des W. teilweise den negativen der Alkohole, so daß bei etwa 50%-Mischungen Temp.-Unabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit auftritt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 314—18. 15/6. 1938.) H. SCHÜTZA.

Wm. D. Kennedy, C. Howard Shomate und George S. Parks, *Thermische Daten über organische Verbindungen. XVIII. Die Wärmekapazität und Entropie von Tertiärbutyl-äthylen*. (XVII. vgl. C. 1937. I. 4220.) Die Wärmekapazitäten von Tertiärbutyläthylen (I) werden zwischen 80 u. 298° K nach der NERNSTschen Meth. bestimmt. Es wurde festgestellt, daß das Olefin bei tiefen Temp. in 2 kristallinen Formen besteht mit einem Umwandlungspunkt (UP.) bei 124,9° K. Die am UP. frei werdende Wärme beträgt 12,35 cal pro Gramm, die Schmelzwärme 3,11 cal pro Gramm. Aus den Wärmedaten wurde mit Hilfe des 3. Hauptsatzes die Entropie von fl. I bei 298,1° K zu 61,3 cal pro Grad berechnet. Für die freie Energie der Dehydrierung von 2,2-Dimethylbutan zu I wurde $\Delta F_{298} = 21,700 (\pm 500)$ cal berechnet u. in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten befunden. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1507—09. Juni 1938. Stanford.)

I. SCHÜTZA.

J. H. Schulman und E. Stenhagen, *Molekulare Wechselwirkung in monomolekularen Filmen*. III. *Komplexbildung in monomolekularen Lipoidfilmen*. (II. vgl. C. 1937. II. 206.) Ausführliche Beschreibung der Ergebnisse, die schon in der C. 1938. II. 2717 referierten Arbeit veröffentlicht wurden. Folgendes kommt noch hinzu: Ein monomol. Film einer ungesätt. Kettenverb., der aus dem trans-Isomeren besteht, bildet mit gesätt. Kettenverb. die Komplexe 1:1 u. 1:3. Ungesätt. cis-Kettenverb. bilden nur schwache Komplexe. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. B 126. 356—69. 9/12. 1938.)

LANTZSCH.

Vincent J. Schaffer, *Ausdehnungsfiguren in monomolekularen Proteinfilmen auf Wasser*. Bei seinen Vers. bringt Vf. zunächst einen Film von einem Gemisch von hoch oxydiertem u. gewöhnlichem Mineralöl auf der Fl. auf, der eine Dicke von ungefähr 1500 Å aufweist. In diesen Film wird dann ein Proteinfilm gebracht, der sich darin ausbreitet, wobei er den Ölfilm vor sich herschiebt. In den Proteinfilm wird eine kleine Menge des Öles gebracht, die sich dann im Inneren unter Bldg. charakterist. Expansionsfiguren ausbreitet. Es entstehen dabei entweder sternartige Figuren, z. B. bei Eieralbumin, Pepsin, Tabakmosaikvirus u. a., oder kreisförmige Figuren mit ausgezackten bzw. glatten Rändern. Durch Denaturierung mit Hilfe von UV-Strahlung, Hitzeeinw. u. Schütteln werden die Sternmuster bei Pepsin in die kreisförmigen Muster übergeführt. In ähnlicher Weise können auch Veränderungen durch Änderung des pH-Wertes u. durch Zusatz von Neutralsalzen hervorgerufen. (J. phys. Chem. 42. 1089—1098. Nov. 1938. Schenectady, N. Y., General electric Comp., Research Labor.)

K. HOFFMANN.

Lyman Fourt und W. D. Harkins, *Die Oberflächenviscosität monomolekularer Filme von langkettigen Alkoholen*. Vff. messen die Oberflächenviscosität von monomol. Filmen der n. Alkohole (C_{14} — C_{18}) in Abhängigkeit von Filmdruck. Die Oberflächenviscosität berechnen sie aus der Dämpfung von schwingenden Ringen u. Scheiben. Torsionsmessungen geben etwa dieselben Werte, sie sind vorteilhaft für plast. Filme. Den Filmdruck messen sie mit einer Waage nach LANGMUIR-ADAM. Die Oberflächenviscosität wächst bei kleinen Drucken linear mit dem Druck. Sie ist um so größer, je länger die Moll. sind. Oberhalb eines bestimmten Druckes steigt die Viscosität steil um mehrere Zehnerpotenzen an bis zu einem Maximum, um dann wieder langsam zu sinken. Der Wendepunkt der Kurven liegt für die Alkohole C_{14} — C_{18} bei den Drucken 6,2; 8,5; 10,0; 11,6; 13,4 dyn/cm. Oberhalb des Wendepunktes kehrt sich die Reihenfolge der Viscositäten um, die längsten Moll. haben die kleinste Viscosität. Die kleinsten Werte der Oberflächenviscosität betragen (für C_{14} — C_{18}) 0,0003

bis 0,0165, im Maximum 1,15—0,18 Oberflächenpoise. Umgerechnet auf die Volumviscosität erhält man die Maximalwerte von 5,1—0,6·10⁶ Poise. Die Oberflächenviscosität der Filme von Polymeren der ω -Hydroxydecylsäure ist zu klein, ebenso die der niederen Alkohole. (J. phys. Chem. 42. 897—910. Okt. 1938. Chicago, Univ. George Herbert Jones Chem. Labor.)

MOLL,

W. Philippoff, *Über die Bedeutung der Viscosität für die Erforschung des Baues von kolloiden Lösungen.* Überblick über die moderne Viscositätsforschung. Analyt. Behandlung des Problems durch den Vers. einer Abgrenzung der Wirksamkeit der verschied. Einflüsse. An Hand von Tabellen werden die viscosimetr. erfassbaren wirk-samen Faktoren aufgezeigt u. den durch andere Methoden meßbaren Faktoren gegenübergestellt. (Kolloid-Z. 85. 324—28. Nov./Dez. 1938.)

UEBERREITER.

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

J. H. Simons, T. K. Sloat und A. C. Meunier, *Bromtrichlormethan und Jodtrichlormethan.* Vff. haben zur Darst. obiger Verbb. folgende Verff. ausgearbeitet: *Bromtrichlormethan* (I) entstand zu 10% neben 5% Hexachloräthan bei zweimaligem Durchleiten von Trichloracetyl-bromid durch ein auf 400° erwärmtes Glasrohr bei gewöhnlichem Druck. — *Jodtrichlormethan* (II) entstand durch Dest. von Trichloracetyl-jodid bei Atmosphärendruck (75%). — *Trichloracetyl-bromid* entstand zu 70% bei Durchleiten von HBr durch Trichloracetylchlorid unter Kühlung mit Eis-Kochsalz. — Bei mehrfachem Durchleiten durch einen Ofen von 600° ergab Trichloracetylchlorid CCl₄ u. Hexachloräthan (10:1) neben etwas Phosgen u. CO. — Hg- u. wasserfreies Na-Trichloracetat ließen sich auf keine Weise mit Br zu I umsetzen. Hieraus wird gefolgert, daß bei der Meth. von WOUTERS (C. 1935. II. 2799) wohl Haloformrk. des hydratisierten Salzes statthat. Das wasserfreie Salz wurde durch Neutralisation der Säure mit Na-Äthylat in absol. A. erhalten. — Weder I noch II lieferten mit Mg GRIGNARD-Verbindungen. Mit II wurde nur Hexachloräthan erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 61. 435—36. 6/2. 1939. Pennsylvania, State College.)

SCHEISS.

Russell E. Marker und Thomas S. Oakwood, *Hexamethyläthan und Tetraalkylmethane.* Darst. von Tetraalkylmethanen in 11—20% Ausbeute durch Kondensation von tert. Haliden mit einem Alkyl-Mg-Halid unter dem Einfl. von CuJ. *2,2-Dimethylbutan*, aus C₂H₅MgBr u. tert. C₄H₉Cl (11% [Ausbeute]), Kp.₇₆₀ 49,6, n_D²⁰ = 1,3709, d₄²⁰ = 0,6491. — *2,2-Dimethylpentan*, analoge Darst. (21%), Kp.₇₆₀ 79,0, n_D²⁰ = 1,3825, d₄²⁰ = 0,6739. — *2,2-Dimethylhexan*, (14%), Kp.₇₆₀ 106,2, n_D²⁰ = 1,3942, d₄²⁰ = 0,6934. — *2,2-Dimethylheptan*, (17%), Kp.₇₆₀ 130,4, n_D²⁰ = 1,4035, d₄²⁰ = 0,7105. — *3,3-Dimethylpentan*, (22%), Kp.₇₆₀ 86,0, n_D²⁰ = 1,3911, d₄²⁰ = 0,6937. — *3,3-Dimethylhexan*, (17%), Kp.₇₆₀ 112,0, n_D²⁰ = 1,4008, d₄²⁰ = 0,7107. — *3,3-Dimethylheptan*, (16%), Kp.₇₆₀ 137,2, n_D²⁰ = 1,4087, d₄²⁰ = 0,7254. — *3,3-Dimethyloctan*, (11%), Kp.₇₆₀ 161,2, n_D²⁰ = 1,4165, d₄²⁰ = 0,7390. (In beiden [2,2 u. 3,3]-Reihen erhöhen sich mit steigendem Mol.-Gew. die Werte für die physikal. Konstanten regelmäßig). — *Hexamethyläthan*, dargestellt aus 6 Mol tert. C₄H₉MgCl (in 2 l trockenem Ä.) + 1/2 Mol tert. C₄H₉J u. 5 1/2 Mol tert. C₄H₉Cl in Ggw. von 20 g CuJ in 16%ig. Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2598. Nov. 1938. Pennsylvania, State Coll.)

Frank C. Whitmore und Harriet A. Southgate, *Die Nonane. 2-Methyloctan, 3-Äthylheptan, 2,3-Dimethylheptan und 2,2,4,4-Tetramethylpentan.* 2,2,4,4-Tetramethylpentan wurde in schlechter Ausbeute aus 2,2,4-Trimethyl-4-brom- (oder -chlor-) pentan u. (CH₃)₂Zn in Tetralin erhalten; hauptsächlich bilden sich bei dieser Rk. unter H-Hal-Abspaltung Diisobutylene. — Die drei anderen Nonane wurden in 98 bis 100%ig. Ausbeute erhalten durch Dehydratation der tert. Alkohole 2-Methyl-2-octanol, 3-Äthyl-3-heptanol u. 2,3-Dimethyl-3-heptanol nach HIBBERTS Jodmeth. (J. Amer. chem. Soc. 37 [1915]. 1748) u. katalyt. Hydrierung der Olefinmischungen bei hohem Druck unter Verwendung von auf Al₂O₃ niedergeschlagenem Ni. Aus den physikal. Konstanten geht hervor, daß die erhaltenen Nonane sehr rein sind.

Versuche. *Dimethylhexylcarbinol*, erhalten aus Methylhexylketon u. CH₃MgCl in 85%ig. Ausbeute (Kp.₂₀ 82—85°, n_D²⁰ = 1,427), ergab bei Dehydratation von 260 g mit J 165 g Olefine (Kp.₇₂₂ 144,5—146°, n_D²⁰ = 1,4223). Bei katalyt. Hydrierung entstand daraus *2-Methyloctan*, F. —80,1°, Kp.₇₆₀ 142,8°, n_D²⁰ = 1,40 285, d₄^{20,1} = 0,7107. — *Methylisopropyl-n-butylcarbinol*, erhalten aus Methylisopropylketon u. n-Butyl-MgBr in 65%ig. Ausbeute (Kp.₁₀ 75—78°, n_D²⁰ = 1,4355), ergab aus 319 g (wie oben) 181 g Olefine (Kp.₇₃₅ 135—140°, n_D²⁰ = 1,4237—1,4252); daraus durch Hydrierung *2,3-Dimethylheptan*, F. —116,7°, Kp.₇₆₀ 140,65°, n_D²⁰ = 1,40 850, d₄^{20,1} =

0,7235. — *Diäthyl-n-butylcarbinol*, aus Diäthylketon u. n-Butyl-MgBr in 67⁰/₁₀ig. Ausbeute (Kp.₃₀ 95—97⁰), ergab aus 360 g bei Dehydratation 242 g Olefine (Kp.₇₃₄ 137,5⁰, n_D²⁰ = 1,4261); daraus *3-Äthylheptan*, F. —114,9⁰, Kp.₇₆₀ 143,10⁰, n_D²⁰ = 1,40 900, d₄²⁰ = 0,7260. — *2,2,4,4-Tetramethylpentan*, Darst. (vgl. oben) in 18⁰/₁₀ig. Ausbeute; F. —66,9—67,1⁰, Kp.₇₆₀ 122,30⁰, n_D²⁰ = 1,40 695, d₄²⁰ = 0,7185. — Außerdem wurden die Refraktionsindizes u. Viscositäten der dargestellten KW-stoffe bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2571—73. Nov. 1938. Pennsylvania, State College.) PANGRITZ.

Frank C. Whitmore und H. Philip Orem, *Eine neue Synthese von tertiären Kohlenwasserstoffen*. Die tert. KW-stoffe werden aus den entsprechenden tert. Alkoholen hergestellt, indem man diese mit trockenem HJ behandelt, bis das 1¹/₂-fache der theoret. Menge aufgenommen ist, dann Zn-Staub in kleinen Mengen bis zum Aufhören der Rk. hinzugefügt u. schließlich durch das Rk.-Gemisch trockenes HCl leitet unter weiteren Zn-Staubzusätzen, bis davon das 4-fache der theoret. Menge erreicht ist. Unter Rühren wird dann auf 70—80⁰ erhitzt u. weiter HCl eingeleitet. Die durch W.-Dampfdest. abgetrennten KW-stoffe werden nacheinander durch Waschen mit 70⁰/₁₀ig., 85⁰/₁₀ig., konz. H₂SO₄, ferner W., 25⁰/₁₀ig. NaOH (2-mal), fraktionierte Dest. über K-Na u. schließlich Wiederholung der gesamten Prozedur sorgfältig gereinigt. — Als Ausgangsprodd. wurden folgende *Alkohole* hergestellt: *2-Methylhexanol-2*, aus Aceton u. n-C₄H₉MgBr in 80⁰/₁₀ig. Ausbeute, n_D²⁰ = 1,4186, d₄²⁰ = 0,8146. — *2-Methyloctanol-2*, aus Methyl-n-hexylketon (I) u. CH₃MgCl in 74⁰/₁₀ig. Ausbeute, n_D²⁰ = 1,4280, d₄²⁰ = 0,8210. — *3-Äthylheptanol-3*, aus n-Valerylchlorid u. C₂H₅MgBr in 66⁰/₁₀ig. Ausbeute, n_D²⁰ = 1,4360, d₄²⁰ = 0,8429. — *3-Methylnonanol-3*, aus I u. C₂H₅MgBr in 76⁰/₁₀ig. Ausbeute, n_D²⁰ = 1,4358, d₄²⁰ = 0,8311. — *4-Methyldecanol-4*, aus I u. C₃H₇MgBr in 56⁰/₁₀ig. Ausbeute, n_D²⁰ = 1,4375, d₄²⁰ = 0,8296. — Daraus entstanden die KW-stoffe: *2-Methylhexan*, F. —120,3⁰, Kp.₇₆₀ 90,3⁰, d₄²⁰ = 0,6794, n_D²⁰ = 1,3851 ([Ausbeuten] 23,7⁰/₁₀). — *2-Methyloctan* (48,8⁰/₁₀) u. *3-Äthylheptan* (38,3⁰/₁₀) vgl. vorst. Referat. — *3-Methylnonan*, F. —90,0⁰, Kp.₇₆₀ 167,6⁰, d₄²⁰ = 0,7319, n_D²⁰ = 1,4123 (30,1⁰/₁₀). — *4-Methyldecan*, F. —92,9⁰, Kp.₇₆₀ 188,1⁰, d₄²⁰ = 0,7422, n_D²⁰ = 1,4177 (27,8⁰/₁₀). (J. Amer. chem. Soc. 60. 2573—74. Nov. 1938. Pennsylvania, State College.) PANGRITZ.

Emmet Reid, Hood Worthington und Arthur W. Larchar, *Die Einwirkung von kausischem Alkali und von Alkalisalzen auf Alkohole*. Durch Erhitzen mit NaOH oder KOH wird ein prim. Alkohol in das entsprechende fettsaure Salz übergeführt, wobei die Ggw. von W. vorteilhaft ist, da sie die Autokondensation des Alkohols u. Dunkel-färbung des Prod. verhütet. Die Ausbeute an Acetat aus A. steigt bei einer Erhöhung des Verhältnisses A.: Alkali von 1:3 von 67 auf 98,9⁰/₁₀; von den anderen Alkoholen unterscheidet sich A. insofern, als er weitgehend dehydratisiert wird, bes. in Ggw. von viel Wasser. Bei 1-std. Erhitzen von überschüssigem Methanol u. W. auf 350⁰ gingen 66⁰/₁₀ des Alkalis in Na₂CO₃, 20⁰/₁₀ in NaHCO₃ u. 5,7⁰/₁₀ in das Formiat über, wahrscheinlich reagierte infolge Überhitzung das prim. gebildete Formiat weiter; das entwickelte Gas enthielt 97,4⁰/₁₀ H₂. Bei Verss. zur Umwandlung von überschüssigem wasserfreiem Butanol in das buttersaure Alkalisalz, das in guten Ausbeuten erhalten wurde, ergab sich, daß die Menge an gebildetem Octanol bei Anwendung von KOH größer ist, als bei Anwendung von NaOH; in ähnlicher Weise reagierten n-Propylalkohol u. 2-Äthylhexanol. Im Falle des tert.-Butanols wurde etwa 1¹/₂ des Alkalis in das Carbonat verwandelt, keine Säure isoliert u. der Hauptteil des Alkohols unverändert zurück-erhalten. Am Beispiel der Kondensation von n-Butanol zu Octanol (u. Dodecanol) wurde gezeigt, daß Alkalisalze von Fettsäuren wirksame Katalysatoren zur Kondensation von 2 Moll. eines Alkohols zu einem Mol. eines höheren sind; die Verss. wurden vornehmlich mit Salzen der Buttersäure durchgeführt, u. es zeigte sich, daß das K- u. Rb-Salz von gleicher Wirksamkeit, das Na-Salz weniger wirksam sind. (J. Amer. chem. Soc. 61. 99—101. Jan. 1939. Baltimore, Md.) SCHICKE.

Frank C. Whitmore und J. Harris Olewine, *Die Abtrennung von primärem, aktivem Amylalkohol aus Fuselöl durch Destillation*. Durch Anwendung einer Nickel-fraktionierkolonne, die in Muster u. Leistungsfähigkeit den von FENSKÉ u. Mitarbeitern (C. 1936. II. 1470) beschriebenen entsprach (genaue Maße im Original), gelang es Vff., aus 35,2 l Fuselöl 2775 ccm prim. akt. Amylalkohol von annähernd 95⁰/₁₀ig. Reinheit abzutrennen; Kp.₇₆₀ 128—129⁰, n_D²⁰ = 1,4109, d₄²⁰ = 0,8189, [α]_D^{27,6} = —5,86⁰ (1 dm-Rohr). (Vgl. hierzu BRAUNS, C. 1938. I. 2333.) (J. Amer. chem. Soc. 60. 2569—70. Nov. 1938. Pennsylvania, State College.) PANGRITZ.

Frank C. Whitmore und J. Harris Olewine, *Die primären, aktiven Amylhalogenide*. Es wird über Darst. u. Eig. der akt. Amylhalogenide berichtet. *Prim. akt. Amylalkohol* (I) (vgl. vorst. Ref.) gibt mit SOCl_2 in Pyridin *prim. akt. Amylechlorid* (II) in 77%₀ig. Ausbeute, Kp.₁₄₀ 50,5–51°, $n_D^{20} = 1,4125$, $d_4^{20} = 0,8852$, $[\alpha]_D^{25,5} = +1,66^\circ$. I u. PBr₃ geben bei 5–15° *prim. akt. Amylbromid* (III) in 29%₀ig. Ausbeute, Kp.₁₄₀ 69,6°, $n_D^{20} = 1,4450$, $d_4^{20} = 1,2239$, $[\alpha]_D^{29} = +3,75^\circ$. Aus I u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ wird in 80%₀ig. Ausbeute *akt. Benzoesäureamylester* erhalten, Kp.₂₀ 140,2°, $n_D^{20} = 1,4948$, $d_4^{20} = 0,9913$, $[\alpha]_D^{23} = +6,09^\circ$. Dieser gibt mit CH_3MgJ in 17,5%₀ig. Ausbeute *prim. akt. Amyljodid* (IV), Kp.₂₀ 47,1°, $n_D^{20} = 1,4969$, $d_4^{20} = 1,5227$, $[\alpha]_D^{28} = +4,84^\circ$. — Bei Überführung von II bzw. III in GRIGNARD-Reagenzien u. Behandlung dieser mit Sauerstoff bei 0° ist die Totalracemisierung des regenerierten I nicht größer als 10%. In einer Tabelle sind die Konstanten von I nach Regeneration aus II bzw. III zusammengestellt. Aus IV läßt sich auf gleiche Weise kein I erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2570–71. Nov. 1938. Pennsylvania, State College.)

PANGRITZ.

Erwin Chargaff, *Synthese einer radioaktiven organischen Verbindung: α -Glycerinphosphorsäure*. Durch Umsetzung von *Isopropylidenglycerin* mit radioakt. P enthaltendem POCl_3 wird auf dem Wege über *Isopropyliden- α -glycerinphosphorsäure* radioakt. α -Glycerinphosphorsäure dargestellt. Das *Ba-Salz* wird aus W. in Form von feinen Nadeln erhalten. Unter Berücksichtigung des natürlichen Zerfalls des instabilen Isotops wird in allen dargestellten Verbb. ein konstantes Verhältnis $^{32}\text{P}:^{31}\text{P}$ erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1700–01. 6/7. 1938. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Biol. Chem.)

H. ERBE.

V. N. Ipatieff und B. S. Friedman, *Reaktion von Thiolverbindungen mit aliphatischen Olefinen*. Nachdem kürzlich (vgl. C. 1939. I. 2176) gezeigt wurde, daß die Addition von Thiophenol an eine aliphat. Doppelbindung entgegen der Regel von MARKOWNIKOFF verläuft, berichten Vff. nun über die Addition anderer Thiolverbb. an aliphat. Olefine. Aliphat. Mercaptane, Thioessigsäure u. H_2S liefern mit aliphat. Olefinen in guten Ausbeuten Thioäther, Thioester u. Mercaptane, u. zwar verläuft in Übereinstimmung mit dem Verh. des Thiophenols bei den aliphat. Mercaptanen u. Thioessigsäure die Addition an die Äthylengruppe im Gegensatz zur Regel von MARKOWNIKOFF, während sie beim H_2S nach dieser Regel erfolgt. Die Ausbeute an Addukt steigt mit wachsender Verzweigung des Olefins, u. sowohl Thiophenol, als auch $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ sind reaktiver als Thioessigsäure u. H_2S . Die erhaltenen Mercaptane wurden durch ihre Hg-Salze, die Thioäther durch Vgl. ihrer physikal. Eig. mit synthet. Prodd., die Darst. von HgCl_2 - u. PdCl_2 -Verbb. u. durch Oxydation zu den Sulfonen identifiziert; die gebildeten Thioacetate wurden durch Verseifung zu den Mercaptanen charakterisiert, die als Hg-Salze identifiziert wurden.

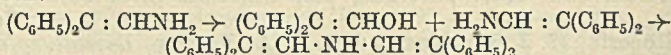
Versuche. Die Umsetzung von H_2S mit Olefinen wurde in einer rotierenden Bombe nach IPATIEFF vorgenommen; wenn die Rk. der aliphat. Mercaptane u. Thioessigsäure mit Olefinen bei Raumtemp. erfolgte, wurde sie in einer Stöpselflasche, wenn höhere Temp. erforderlich waren wie im Falle des H_2S durchgeführt. Die Alkylthioäther wurden aus dem Mercaptan mit Alkylbromid in äthanol. KOH dargestellt. Es wurden erhalten: aus H_2S (I) mit Propen ein Gemisch; aus I mit Isobuten *tert.* (?) $\text{C}_4\text{H}_9\text{SC}_4\text{H}_9$ (*iso*), Kp. 152–156°, u. *tert.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$, Kp.₇₅₀ 63–65°, $n_D^{20} = 1,4231$, (*RS*) Hg-Verb. , F. 157,5–159°; aus I mit Trimethyläthylen *tert.*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$, Kp.₇₆₂ 98 bis 100°, $n_D^{20} = 1,4379$, (*RS*) Hg-Verb. , seidige Nadeln aus verd. A., F. 59–60° [RHEINBOLDT u. Mitarbeiter (C. 1931. II. 217) gaben für das Mercaptan Kp. 78°, für das Mercaptid F. 157° an]; aus I mit Isopropyläthylen kein Mercaptan; aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (II) mit Propen $\text{C}_5\text{H}_9\text{SC}_3\text{H}_7$ (*n*), Kp.₇₅₀ 115–117,5°, $n_D^{20} = 1,4471$, $d_4^{20} = 0,8391$, *Sulfon*, F. 25°; aus II mit Isobuten $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_4\text{H}_9$ (*iso*), Kp.₇₅₃ 133,5–134,7°, $n_D^{20} = 1,4452$, $d_4^{20} = 0,8321$, *Verb. mit 2 HgCl}_2, Prismen aus Bzl., F. 107–108°; aus II mit Isopropyläthylen *iso*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SC}_2\text{H}_5$, Kp.₇₅₃ 158–159°, $n_D^{20} = 1,4495$, $d_4^{20} = 0,8349$, *Verb. mit 2 HgCl}_2, glänzende Platten aus verd. Aceton, F. 86–87°; aus II mit Trimethyläthylen *sek.*-*iso*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SC}_2\text{H}_5$, Kp.₇₅₁ 150–152,5°, $n_D^{20} = 1,4527$, *Verb. mit PdCl}_2, gelbe Prismen aus verd. Aceton, F. 92,5–94°; aus *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ mit Isobuten *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SC}_4\text{H}_9$ (*iso*), Kp.₇₄₅ 173–176°, $n_D^{20} = 1,4500$, $d_4^{20} = 0,8341$, *Verb. mit 2 HgCl}_2, F. 105–106°, *Verb. (RSR')}_2\text{PdCl}_2, gelborange Platten aus verd. A., F. 73,5°; aus CH_3COSH (III) mit Propen ein Gemisch; aus III mit Isobuten *iso*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SOCCH}_3$, Kp.₇₁₁ 151–152°, Kp.₁₁ 69–71°, $n_D^{20} = 1,4577$, $d_4^{20} = 0,9392$, identifiziert durch Überführung in (*iso*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$) Hg , F. 93 bis 94°; aus III mit Isopropyläthylen *iso*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SOCCH}_3$, Kp.₇₄₃ 175–177°, $n_D^{20} = 1,4590$, $d_4^{20} = 0,9256$, identifiziert als (*iso*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}$) Hg , F. 100–101°; aus III mit Tri-*****

methyläthylen *sek.-iso-C₅H₁₁SOCC₃*, Kp.₃₀ 75—76°, $n_D^{20} = 1,4621$, identifiziert als (*sek.-iso-C₅H₁₁SC₂H₅*)₂PdCl₂, gelbe Prismen aus verd. Aceton, F. 92,5—94°. Die zur Darst. der Derivv. angewandten Methoden werden kurz beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 61. 71—74. Jan. 1939. Riverside, Ill., Universal Oil Prod. Co., Research Labor.)

E. R. Roberts, H. J. Emeléus und H. V. A. Briscoe, *Darstellung und Eigenschaften von Äthyldeuterioamin und Dimethyldeuterioamin*. Reines C₂H₅ND₂ u. (CH₃)₂ND werden durch wiederholte Behandlung der Hydrochloride der entsprechenden gewöhnlichen Amine mit D₂O, Freimachung der Basen durch Ätzkalk u. fraktionierte Dest. im Vakuum dargestellt. F., Dampfdruckkurven u. UV-Absorptionsspektren werden untersucht, die Reinheit wird an Hand der Dampfdichten geprüft. Zur Best. der Dampfdichten wird eine exakte Vgl.-Meth. ausgearbeitet, bei welcher die gleiche D. des gewöhnlichen u. des Deuterioamins mit Hilfe einer Waage eingestellt u. die Druckdifferenz mit einem ölgefüllten Differentialmanometer auf $\pm 0,005$ mm Hg genau bestimmt wird. Die FF. der D enthaltenen Amine liegen 2—4° höher als die der gewöhnlichen Amine, ihre Dampfdrucke 4—8% niedriger, der prozentuale Unterschied nimmt dabei mit steigender Temp. ab. Ein Austausch der an Kohlenstoff gebundenen H-Atome findet auch in sauren Lsgg. der Hydrochloride nicht statt, ebenso nicht ein Austausch zwischen D₂-Gas u. dem Wasserstoff der Alkylgruppe an Ni-Katalysatoren zwischen 20 u. 195°. Da unter letzteren Vers.-Bedingungen ein Austausch zwischen Methan u. D₂ oder CH₄ u. CD₄ schon stattfindet (TAYLOR u. a., C. 1936. I. 706; 1937. II. 1972), muß die Aminogruppe die Haftfestigkeit der Moll. an der Katalysatoroberfläche herabsetzen. (J. chem. Soc. [London] 1939. 41—52. Jan. London SW 7, Imp. Coll.) REITZ.

Walter Krabbe und Karl-Heinz Schmidt, *Über Vinylamine*. I. Mitt. (Mitbearbeitet von Erich Polzin.) Durch Verseifung von Oxalylvinylamin mit KOH erhielten Vff. das β, β -Diphenylvinylamin (I). Als Lösungsmittel dienten dabei alkoh. u. bes. methylalkoh. KOH, da jedenfalls die Bldg. eines nur in alkoh. Lsg. beständigen Azeniatkomplex, der sich anscheinend als stark farbiges Zwischenprod. bildet, einen entscheidenden Anteil bei der Verseifung nimmt. Auch bedingt die Schwerlöslichkeit von I in diesen Mitteln bei guter Löslichkeit der Acylderivv. kurze Verseifungsdauer, was bei der Empfindlichkeit von I vorteilhaft ist. I verlor bei Erwärmen in wss.-methylalkoh. NaOH in 2 Stdn. die Hälfte seines N als NH₃. Da nur ganz reines I einen scharfen F. zeigt, einmal in Zers. übergegangene Prodd. durch Umkrystallisieren nicht mehr zu reinigen sind u. der F. des Pikrats schwankt (~273°), wurde zur Charakterisierung die in konz. H₂SO₄ auftretende rote Halochromiefarbe benutzt u. die Absorption im Sichtbaren gemessen. Die erhaltenen Extinktionskurve war ident. mit derjenigen einer Lsg. von Aminomethyldiphenylcarbinol in H₂SO₄. Durch Aufgießen der letzteren auf eine Mischung von Eis u. NH₃ fiel I aus, das infolge geringerer Reinheit durch Umkrystallisieren schlecht zu reinigen war u. zur Identifizierung mittels Essigsäureanhydrid in das Acetylvinylamin (vgl. C. 1938. I. 1782) übergeführt wurde. In Überchlorsäure u. Eisessig trat keine rote, sondern grüne Halochromie auf. Da das Vinylamin sehr säureempfindlich ist u. dabei als Umwandlungsprod. das Bis-(diphenylvinyl)-amin erhalten worden war, wurde dieses verschied. Verh. auf die Verwendung einer Ansolvo-säure einerseits u. einer wasserhaltigen Säure andererseits zurückgeführt. Bei dem Vers., aus Aminomethyldiphenylcarbinol mit P₂O₅ W. abzuspalten (l. c.) war ein ebenfalls grüner Farblack erhalten worden, aus dem nur das Bisvinylamin isoliert werden konnte. In allen diesen Fällen handelt es sich um eine Halochromie des Bisvinylamins. Das Vinylamin war durch die wss. Säuren entsprechend umgewandelt worden. Seine Halochromie trat nur in Ansolvo-säuren auf. Die grüne Halochromie des Bisvinylamins (F. 144—146°) wurde aus den gleichen Gründen wie oben zur Identifizierung dieses Körpers benutzt. Sie kommt möglicherweise einem in geringer Menge gebildeten Zers.-Prod. dieses Körpers zu, denn er kann sehr leicht in Diphenylacetaldehyd übergehen, der seinerseits mit konz. H₂SO₄ eine erst rötliche, nachher tiefgrüne, außerordentlich intensive Halochromie mit ganz ähnlicher Extinktionskurve gibt. In Dioxan ist das Amin tagelang haltbar, in Lg. bildeten sich Benzophenon, HCN u. azulmähnliche Produkte. Die Lsg. in Chlf. addiert kein Br. Permanganat wird in sodaalkal. Lsg. langsam entfärbt. Auffällig ist, daß schon ganz schwache Säuren in das Bisprod. überführen. Nur in absol. Ä. war ein beschränkt haltbares Chlorhydrat darzustellen. Aus der Lsg. des Pikrates in Methanol kryst. nach kurzer Zeit ebenfalls das Bisprodukt. Die Ergebnisse des Ozonabbaus (es entstanden Benzophenon u. Formamid) sowie die Messung der Mol.-Refr. sprechen für die Enaminformel (C₆H₅)₂C : CHNH₂. Die Frage

einer Mesomerie oder Tautomerie der Substanz konnte noch nicht untersucht werden, doch nehmen Vff. an, daß prakt. ausschließlich die Enaminform vorliegt. Die Verseifung u. der Übergang in das Bisamin werden wohl durch folgenden Rk.-Verlauf wiedergegeben:



Das Bisprod. wurde nach P. LIPP als symm. gebautes sek. Amin formuliert (vgl. auch MOUREU u. MIGNONAC, C. 1914. II. 134. 706). Infolge seiner leichten Verseifbarkeit u. des Ausbleibens der Isonitrilrk. ähnelt I mehr den Säureamiden als den n. Aminen.

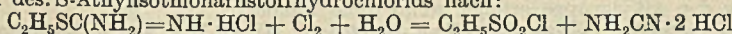
Versuche. *N*-Äthoxalylaminomethyl-diphenylcarbinol, $C_{18}H_{19}O_4N$. Aminomethylcarbinol u. Oxalsäuredimethylester wurden so lange erwärmt, bis die entweichenden Dämpfe 180° erreicht hatten ($5'$). Das nach dem Erkalten mittels PAc. völlig ausgeschiedene Rk.-Prod. wurde in wenig Aceton gelöst. Hierbei blieb das als Nebenprod. gebildete *N,N'*-Oxalyl-bis-(aminomethyl-diphenylcarbinol) ungelöst (F. 256—258°). Acetonrückstand aus A. Blättchen, F. 128—129°. — *N*-Äthoxalyl- β,β -diphenylvinylamin, $C_{18}H_{17}O_3N$. Durch Erhitzen des vorigen mit Äthoxalylehlorid zum Sieden, Eintragen in W. u. Umkrystallisieren aus A., F. 128—129°. Ausbeute 82,5% der Theorie. Der gleiche Körper entstand beim Kochen des Aminocarbinols mit Äthoxalylehlorid oder bei trockener Dest. des Oxalylaminocarbinols. — β,β -Diphenylvinylamin (I), $C_{14}H_{13}N$. Im Rundkolben eines Mikroextraktionsapp. wurde methylalkoh. KOH erwärmt. Nachdem sich das in Extraktionsbecher befindliche Äthoxalyl-diphenylvinylamin gelöst hatte, wurde kurz auf Eis gestellt, abgesaugt u. mit W., zum Schluß mit CH_3OH , nachgewaschen. F. nach Hochvakuumtrocknung 141,5—142,5°. Bei äußerster Vorsicht aus A. feine, stark lichtbrechende Blättchen, aus Lg. lange Nadeln. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 381—90. 8/2. 1939. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochschule.) SCHEISS.

J. W. H. Oldham und A. R. Ubbelohde, *Synthese langkettiger Ketone*. Vff. verglichen die verschied. Methoden zur Darst. von Ketonen mit langer Kette miteinander u. teilten bisher nicht erwähnte Einzelheiten bei der Synth. mit. a) Die Ketone wurden dargestellt durch Überleiten der Dämpfe zweier Säuren über einen Th-Katalysator bei etwa 400° . Vff. benutzten diese Meth. zur Gewinnung von $(C_8H_{15})_2CO$, von Ketonen der Serie $C_{17}H_{34}O$ (Anzahl der C-Atome der kürzeren Alkylgruppe = $n = 1, 2, u. 3$) u. von $C_{18}H_{36}O$ ($n = 2$), wobei bei den unsymm. Verbb. die kurzkettige Säure in mindestens 10-fachem Überschuß angewendet wurde. Die Reinigung der Ketone erwies sich schwieriger als bei den anderen Darst.-Arten. — b) Die zweite Meth. beruhte auf einer Acetessigestersynth.; hierbei wurde zunächst das Acylderiv. des Acetessigesters gewonnen u. isoliert, das dann mit dem entsprechenden Alkylbromid oder -jodid umgesetzt wurde, wobei zu beachten ist, daß die Halogenalkyle nicht weniger als 4 C-Atome enthalten sollen. Es wurden Ketone der Serie $C_{17}H_{34}O$ dargestellt unter Anwendung von C_4H_9J , $C_5H_{11}Br$, $C_6H_{13}J$, $C_7H_{15}J$, $C_8H_{17}J$, $C_9H_{19}J$, $C_{11}H_{23}J$ u. $C_{12}H_{25}J$. Die Verb. $C_{17}H_{34}O$ ($n = 1$) wurde erhalten durch Einw. von $C_{14}H_{29}J$ auf Acetessigesters. Ketone der Serie $C_{18}H_{36}O$ wurden mit $C_5H_{11}J$, $C_6H_{13}J$, $C_7H_{15}J$ u. $C_{12}H_{25}J$ gebildet. — c) Die Meth., die die besten Ausbeuten u. die reinsten Verbb. lieferte, ging von Säurenitrilen aus, die mit GRIGNARD-Verbb. umgesetzt wurden. Die langkettigen Nitrile wurden aus den Säurechloriden dargestellt, die in Aceton gelöst, in verd. NH_4OH gegossen wurden; die Amide wurden durch Umkrystallisation aus Leichtpetroleum oder Aceton gereinigt u. durch 2-std. Erwärmen mit Thionylchlorid unterhalb 85° in die Nitrile übergeführt, die nach Entfernung des $SOCl_2$ im Vakuum dest. wurden. Durch 2-std. Kochen mit der GRIGNARD-Verb. ließ sich dann das Keton gewinnen. In einigen Fällen konnte das Keton von dem als Nebenprod. gebildeten KW-stoff nicht durch Dest. oder Krystallisation getrennt werden, sondern nur durch Lösen in warmer konz. H_2SO_4 , Filtration von nichtgelöstem Paraffin u. auf Eis gießen. Durch Umsetzung des Mg-Deriv. von $(CH_2)_5Cl_2$ u. Propionitril wurde das Diketon $C_2H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$ erhalten, die Hauptmenge bildete aber das Monoketon $C_2H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$. — Die Ketone wurden zunächst durch Dest., dann durch Umkrystallisation aus A. gereinigt. Ketone der Serie $C_{17}H_{34}O$: $n = 1$, F. 47,9°; $n = 2$, F. 47,7°; $n = 3$, F. 41,5°; $n = 4$, F. 41,2°; $n = 5$, F. 40,9°; $n = 6$, F. 40,6°; $n = 7$, F. 41,7°; $n = 8$, F. 50,0°. Ketone der Serie $C_{18}H_{36}O$: $n = 2$, F. 51,0°; $n = 3$, F. 45,6°; $n = 4$, F. 45°; $n = 5$, F. 44,8°; $n = 6$, F. 45°; $n = 8$, F. 45,8°. (J. chem. Soc. [London] 1939. 201—02. Jan. Davy Faraday Labor., Royal Institution.) WEEDEN.

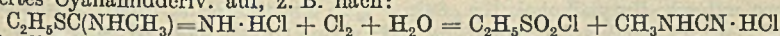
Kai Julius Pedersen, *Die Löslichkeit von Calciumoxalat in wässrigen Lösungen von Harnstoff*. Die Löslichkeit des Calciumoxalates bei 25,0° im 1—2-mol. wss. Lsgg. von Harnstoff kann durch die Gleichung $s = 4,84 \cdot 10^{-5} [1 + 0,19 (\text{Harnstoff})]$ ausgedrückt werden. (J. Amer. chem. Soc. **61**. 334—36. Febr. 1939. Kopenhagen, Chem. Labor. of the Royal Veterinary and Agricultural College.) SEIDEL.

Fritz Zetzse und **Artur Fredrich**, *Zur Kenntnis der Carbodiimide*. Die Anhydrierung von Oxalsäure durch Carbodiimide zu CO u. CO₂ (vgl. C. **1939**. I. 98) ermöglicht die quantitative Best. von Carbodiimiden, wobei reines Dioxan als Lösungsm. am geeignetsten ist. Eine Best. des Reinheitsgrades ist erwünscht, da fl. Carbodiimide sich bes. leicht umwandeln u. sich auch einige feste bereits bei Umkrystallisation verändern, wofür Carbodi-p-tolyimid ein Beispiel ist. Da diese Umwandlungen teilweise Polymerisationen sind, werden sich durch das Verh. gegen Oxalsäure Vorstellungen über den Bau der Polymeren oder anderer Umwandlungsprod. gewinnen lassen. Vff. untersuchten das bei der Umkrystallisation als Nebenprod. erhältliche sogenannte β -Carboditolyimid u. eine aus den Alkoholmutterlaugen erhältliche harzige Form. Die β -Form (vgl. SCHALL, J. prakt. Chem. [2] **64** [1901]. 263) schm. bei 148—149° u. geht dabei größtenteils in die monomere α -Form über, eine Umwandlung, die auch durch Vakuumdest. bewirkt werden kann. Bei Einw. von Oxalsäure wird unter Übergang in symm. Ditolylharnstoff fortlaufend CO₂ entwickelt, wobei in den ersten 1½ Stdn. bereits 24% des berechneten gebildet sind, so daß die Best.-Meth. demnach neben der monomeren auch einen Teil der β -polymeren Form, die im allg. wie die monomere, aber träger reagiert, erfaßt. Das Verhältnis der monomeren α - zur polymeren β -Form erinnert an das von Formaldehyd zu Paraformaldehyd, so daß entsprechend für die β -Form ein kettenförmiger Aufbau nebenst. Art in Frage kommen kann. — Bzgl. Einzelheiten der Best.-Meth. u. der Darst. der untersuchten Präpp. von Carboditolyimid u. bas. Imid (vgl. C. **1938**. II. 1764) muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. dtsch. chem. Ges. **72**. 363—65. 8/2. 1939. Berlin, Univ.) SCHICKE.

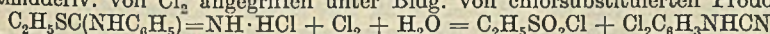
Treat B. Johnson und **James M. Sprague**, *Die bei der Chlorierung von Isothioharnstoffen gebildeten stickstoffhaltigen Produkte*. Wie Vff. früher (vgl. C. **1938**. I. 3191) zeigten, reagieren viele Isothioharnstoffsalze mit Cl₂ in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. unter Bldg. eines Alkylsulfonylchlorids. Im Falle eines einfachen Isothioharnstoffs kann hierbei der N₂ völlig nach Cyanamidhydrochlorid umgesetzt werden; am Beispiel des S-Äthylisothioharnstoffhydrochlorids nach:



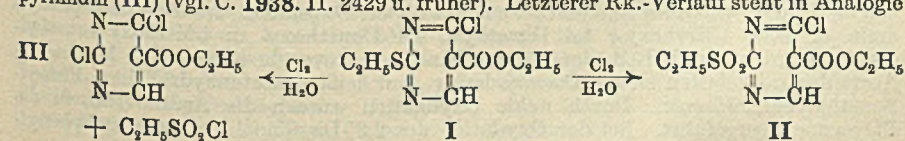
Liegt ein am N₂ durch eine aliph. Gruppe substituierter Isothioharnstoff vor, so entsteht als n. Rk.-Prod. ebenfalls ein Sulfonylchlorid, u. der N₂ tritt als ein substituiertes Cyanamidderiv. auf, z. B. nach:



Im Falle eines phenylsubstituierten Isothioharnstoffs wird das gebildete Phenylcyanamidderiv. von Cl₂ angegriffen unter Bldg. von chlosubstituierten Prodd.:



Bei der Umsetzung eines N,N'-disubstituierten Isothioharnstoffs entsteht prim. bei der Chlorierung ein Carbodiimidderiv., das dann durch Addition von W. in einen substituierten Harnstoff übergeht; so liefert z. B. S-Äthyl- oder S-Benzyl-N,N'-diphenylisothioharnstoff bei Chlorierung in verd. Essigsäure ein Sulfonylchlorid u. N-2,4-N'-2',4'-Tetrachlordiphenylharnstoff. Wahrscheinlich hat schon RATHKE (1881), der die Einw. von Cl₂ u. Br₂ auf S-Äthyl-N,N'-diphenylisothioharnstoff in wss. Lsg. untersuchte, das gleiche halogenierte Diphenylharnstoffderiv. in Händen gehabt. Bei Verb., bei denen die Isothioharnstoffstruktur in einem heterocycl. Syst. enthalten ist, wie in dem Pyrimidin I, verläuft die Rk. mit Cl₂ je nach den Bedingungen entweder unter Bldg. einer Sulfonverb. (II), oder aber es entsteht ein Sulfonylchlorid u. ein stabiles Chlorpyrimidin (III) (vgl. C. **1938**. II. 2429 u. früher). Letzterer Rk.-Verlauf steht in Analogie



zur Umsetzung eines einfachen acyl. Isothioharnstoffs mit Cl₂ zum Carbodiimid bzw. Harnstoff, wobei ein Verb. R'NH—CCl=NR'' als Zwischenprod. auftritt.

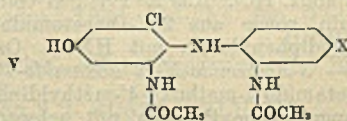
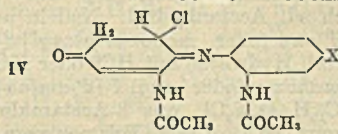
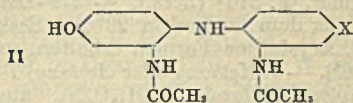
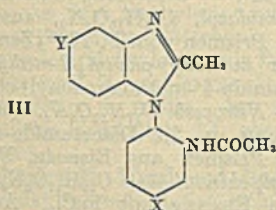
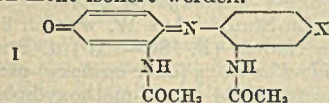
Versuche. *Cyanamididihydrochlorid*, NH₂CN·2 HCl, oder *Chlorformamididihydrochlorid*, NH₂CCl=NH·HCl, aus S-n-Butyl- u. S-Benzylisothioharnstoff mit Cl₂ in wss. Lsg., aus konz. salzsaurer Lsg. mit Aceton, F. 182—183°; das aus dem Salz dargestellte freie Cyanamid zeigte F. 43—45°. — *Methylisothioharnstoffhydrochlorid*, C₂H₅ON₂·HCl, aus vorigem in Methanol, aus A. F. 129—130°; *Benzoylderiv.*, C₆H₁₀O₂N₂, F. 75 bis 76°. — *Einw. von Cl₂ auf S-Benzyl-N-methylisothioharnstoffhydrochlorid* (dargestellt aus Benzylchlorid u. Methylthioharnstoff, Pikrat F. 182—183°) lieferte Benzylsulfonylchlorid u. *Methylcyanamid*, das in Methylharnstoff, F. 101—102° (Nitrat, F. 128—130°; Acetylderiv., F. 178—179°), übergeführt wurde. — *Chlorierung von S-Benzyl-N-phenylisothioharnstoffhydrochlorid* ergab Benzylsulfonylchlorid (F. 90—91°) u. *2,4-Dichlorphenylcyanamid*, C₆H₄N₂Cl₂, Nadeln aus Bzl. oder verd. A., F. 162—163°; letzteres wurde durch Chlorierung von Phenylcyanamid u. durch Umsetzung von BrCN mit 2,4-Dichloranilin synthetisiert. — *Chlorierung von S-Äthyl- u. S-Benzyl-N,N'-diphenylisothioharnstoffhydrochlorid* lieferte *2,4,2',4'-Tetrachlordiphenylharnstoff*, C₁₃H₈ON₂Cl₄, Nadeln aus n-Butanol oder Essigsäure, F. 263—264°, ident. mit der aus Harnstoff u. 2,4-Dichloranilin dargestellten Verb. (vgl. CHATTAWAY u. OXTON, Ber. dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 1076). Bei der Chlorierung der S-Benzylverb. wurde Benzylsulfonylchlorid in 60%ig. Ausbeute isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 61. 176—79. Jan. 1939. Yale Univ.) SCHICKE.

Dorothy Nightingale und Lee Irvin Smith, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe. I. Die 1,3-Dimethyl-4-butylbenzole*. XXII. Mitt. über *Polymethylbenzole*. (XXI. vgl. C. 1938. II. 522.) Es ist bekannt, daß wasserfreies AlCl₃ Wanderung von Alkylgruppen in arom. KW-stoffen bewirkt, u. zur weiteren Unters. dieser Wrkg. auf 1,3,4-Trialkyl-KW-stoffe u. zur Feststellung, ob Isomerisierung des wandernden Radikals erfolgt oder nicht, synthetisierten Vff. die vier *1,3-Dimethyl-4-butylbenzole* u. *1,3-Dimethyl-5-sec.-butylbenzol*; von allen Verb., mit Ausnahme des 1,3-Dimethyl-4-isobutylbenzols, wurden kryst. Trinitroderiv. dargestellt. Bei Einw. von AlCl₃ werden 1,3-Dimethyl-4-tert.- u. -4-sec.-butylbenzol in *1,3-Dimethyl-5-tert.-butylbenzol* umgelagert, dessen Identität durch Misch-F. des Trinitroderiv. u. durch Vgl. mit dem nach FRIEDEL-CRAFTS synthetisiertem KW-stoff sichergestellt wurde. 1,3-Dimethyl-4-isobutylbenzol liefert mit AlCl₃ ein Gemisch von KW-stoffen, 1,3-Dimethyl-4-n-butylbenzol *1,3-Dimethyl-5-sec.-butylbenzol*. Andere Prodd. der Rk. sind m-Xylol u. wahrscheinlich höher alkylierte Benzole. Vorläufige Verss. mit 4-Propyl- u. 4-Amyl-1,3-dimethylbenzol ergaben, daß auch bei diesen u. ähnlichen Verb. Umlagerung der Alkylgruppe erfolgt, wenn diese wandert.

Versuche. *1,3-Dimethyl-4-tert.-butylbenzol* (I), C₁₂H₁₈, aus m-Xylol mit tert.-Butylalkohol (+ konz. H₂SO₄), Kp.₁₂ 86°, d₂₀²⁰ = 0,8634, n_D²⁵ = 1,4909, F. —31°; *Trinitroderiv.*, C₁₂H₁₅O₆N₃, F. 112°. — *1,3-Dimethyl-4-sec.-butylbenzol* (II), entsprechend vorigem mit sek.-Butylalkohol, Kp.₈ 84°, d₂₀²⁰ = 0,8680, n_D²⁵ = 1,4939; *Trinitroderiv.*, F. 107°. — *1,3-Dimethyl-4-n-butylbenzol* (III), durch CLEMMENSEN-Red. von 4-n-Butyryl-m-xylol (Kp.₈ 118°, dargestellt aus m-Xylol mit n-Buttersäureanhydrid nach FRIEDEL-CRAFTS), Kp.₈ 96°, d₂₀²⁰ = 0,8728, n_D²⁵ = 1,4972; *Trinitroderiv.*, F. 91°. — *1,3-Dimethyl-4-isobutylbenzol* (IV), wie voriges aus 4-Isobutyryl-m-xylol (Kp.₁₄ 121°; aus m-Xylol mit Isobutyrylchlorid), Kp.₁₅ 96°, d₂₀²⁰ = 0,8704, n_D²⁵ = 1,4974; lieferte kein festes Trinitroderivat. — *1,3-Dimethyl-5-sec.-butylbenzol* (V), aus m-Xylol mit n-Butylchlorid nach SHOESMITH u. MCGEHEEN (C. 1931. I. 62), Kp.₁₅ 98°, d₂₀²⁰ = 0,8631, n_D²⁵ = 1,4920; *Trinitroderiv.*, F. 97°. — *1,3-Dimethyl-5-tert.-butylbenzol* (VI), aus m-Xylol mit tert.-Butylchlorid, F. —21,5°, d₂₀²⁰ = 0,8671, n_D²⁵ = 1,4935; *Trinitroderiv.*, F. 113°. — Beim Erwärmen der KW-stoffe mit AlCl₃ auf dem W.-Bad entstand in allen Fällen m-Xylol; durch Fraktionierung wurden erhalten u. durch ihre Trinitroderiv. charakterisiert: aus III V, aus II VI, aus I VI u. aus IV ein KW-stoffgemisch. (J. Amer. chem. Soc. 61. 101—04. Jan. 1939. Minnesota, Univ.) SCHICKE.

Muriel L. Tomlinson, *Die Darstellung von 2,2'-Diaminodiphenylaminen und 2,2'-Diacetamidodiphenylaminen und deren Verhalten bei der Oxydation*. 2,2'-Diaminodiphenylamin u. seine 4-Methoxy-, 4,4'-Dimethyl-, 4,4'-Dimethoxy- u. 4-Methoxy-4-methyl-deriv. wurden durch Red. der entsprechenden Nitroverb. hergestellt. Mit kaltem Acetanhydrid lieferten sie die Diacetylderiv., mit heißem Acetanhydrid die 1-Phenyl-2-methylbenzimidazole. Durch milde Oxydantien wurden die Aminoverbb. in die Phenazine übergeführt. Bei der Oxydation des 2,2'-Diamino-4,4'-dimethoxydiphenyl-

amins konnte ein tief purpurfarbendes, krystallines Zwischenprod. isoliert werden, das sich schnell in das Phenazin umwandelte. Vf. vermutet als erstes Prod. der Oxydation die Entstehung einer Radikalform, die hier krystallin gefaßt wurde. 2,2'-Diacetamido-4,4'-dimethoxydiphenylamin wurde durch FeCl₃, HNO₂ oder H₂O₂ zu einer schwarzen, metall. grün schimmernden Substanz oxydiert, für die Vf. die Konst. I (X = OCH₃) eines Chinonimins annimmt. Red. von I (X = OCH₃) ergab II (X = OCH₃), das durch Oxydation in I (X = OCH₃), durch Methylierung wieder in 2,2'-Diacetamido-4,4'-dimethoxydiphenylamin übergeführt werden konnte. Mit Acetanhydrid entstand aus II (X = OCH₃) ein Imidazol, dem entweder die Formel III (X = OCH₃, Y = OCOCH₃) oder eher III (X = OCOCH₃, Y = OCH₃) zugeschrieben werden muß. Hydrolyse von III lieferte das zugehörige Aminooxyimidazol. Durch HCl wurde I (X = OCH₃) entfärbt u. in ein chloriertes Imidazol übergeführt. Wahrscheinlich tritt zuerst Addition von HCl zu IV (X = OCH₃) ein, das sich dann in V (X = OCH₃) umlagert, worauf Imidazolblgd. u. Hydrolyse folgen. Analoge Rkk. wurden mit 2,2'-Diacetamido-4-methoxy-4'-methyldiphenylamin durchgeführt. Oxydation lieferte I (X = CH₃), das zu II (X = CH₃) red. wurde. Bei der Einw. von Acetanhydrid entstand III (X = OCOCH₃, Y = CH₃) bzw. (X = CH₃, Y = OCOCH₃), das zu einem Aminooxyimidazol verseift werden konnte. Mit HCl ergab I (X = CH₃) ebenfalls ein Chlorimidazol. — Bei der Nitrierung von I (X = OCH₃) u. I (X = CH₃) entstanden Mononitroverbindungen. 2,2'-Diacetamidodiphenylamin u. sein 4,4'-Dimethylderiv. wurden durch milde Oxydationsmittel nicht angegriffen; die Lsg. der 4'-Methoxyverb. farbte sich bei der Einw. von FeCl₃ zwar braun, ein krystallines Rk.-Prod. konnte jedoch nicht isoliert werden.



Versuche. 2,2'-Diaminodiphenylamin, C₁₂H₁₃N₃, aus der 2,2'-Dinitroverb. in Eisessig mit Zn-Staub. Ausbeute ca. 60%. Prismen aus PAc., F. 101°. 2,2'-Diacetamidodiphenylamin, C₁₆H₁₇O₂N₃, aus dem vorigen in verd. Essigsäure mit einem geringen Überschuß Acetanhydrid. Platten vom F. 199° aus verd. Essigsäure. — 1-(2'-Acetamidophenyl)-2-methylbenzimidazol, C₁₆H₁₅ON₃, aus der vorigen durch Kochen mit Acetanhydrid. Aus wss. A. Prismen vom F. 220°. — 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyldiphenylamin, C₁₄H₁₃O₄N₃, aus 4-Jod-3-nitrotoluol u. 3-Nitro-p-toluidin in Ggw. von K₂CO₃ u. Cu-Pulver bei 160°. Ausbeute ca. 50%. Orangefarbene Platten aus Essigsäure, F. 195°. — 2,2'-Diamino-4,4'-dimethyldiphenylamin, C₁₄H₁₇N₃, aus der Dinitroverb. in Eisessig mit Zn-Staub. Ausbeute ca. 70%. Aus Lg. Prismen vom F. 104°. — 2,2'-Diacetamido-4,4'-dimethyldiphenylamin, C₁₈H₂₁O₂N₃, aus dem Amin in verd. Essigsäure mit Acetanhydrid. Aus Bzl. Nadeln vom F. 215°. — 1-(2'-Acetamido-4'-methylphenyl)-2,5-dimethylbenzimidazol, C₁₈H₁₉ON₃, aus der Diacetylverb. durch Kochen mit Acetanhydrid. Prismen aus wss. A., F. 217°. — 2,2'-Diamino-4,4'-dimethoxydiphenylamin, C₁₄H₁₇O₂N₃, aus der Dinitroverb. in Eisessig mit Zn-Staub. Aus Lg. oder wss. A. Prismen vom F. 100°. — 2,2'-Diacetamido-4,4'-dimethoxydiphenylamin, C₁₈H₂₁O₄N₃, aus dem Amin in der Kälte mit Acetanhydrid. Platten aus wss. A., F. 233°. — 5-Methoxy-1-(2'-acetamido-4'-methoxyphenyl)-2-methylbenzimidazol, C₁₈H₁₉O₃N₃, aus der Diacetylverb. durch Kochen mit Acetanhydrid. Prismen aus wss. A., F. 236°. — 5-Methoxy-1-(2'-amino-4'-methoxyphenyl)-2-methylbenzimidazol, C₁₆H₁₇O₂N₃, aus dem vorigen durch Kochen mit HCl. Aus wss. A. schwach gelbe Prismen vom F. 148°. — 2,2'-Dinitro-4-methoxy-4'-methyldiphenylamin, C₁₄H₁₃O₅N₃, aus 4-Jod-3-nitrotoluol u. m-Nitro-p-anisidin in Ggw. von K₂CO₃ u. Cu bei 120°. Ausbeute 50%. Aus Eisessig orangerote

Platten vom F. 188°. — 2,2'-Diamino-4-methoxy-4'-methyl-diphenylamin konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Das ölige Red.-Prod. ergab bei der Behandlung mit kaltem Acetanhydrid 2,2'-Diacetamido-4-methoxy-4'-methyl-diphenylamin, C₁₈H₂₁O₃N₃, Prismen aus verd. Essigsäure, F. 181—182°. — 1-[2'-Acetamido-4'-methoxy (oder methylphenyl)-5-methyl (oder methoxy)-2-methylbenzimidazol, C₁₈H₁₅O₂N₃, aus der Diacetamidoverb. mit sd. Acetanhydrid. Aus wss. A. Prismen vom F. 202°. — 2,2'-Dinitro-4-methoxydiphenylamin, C₁₃H₁₁O₅N₃, aus m-Nitro-p-anisidin u. o-Chlornitrobenzol in Ggw. von K₂CO₃ u. Cu. Aus A. rote Platten vom F. 139—141°. — 2,2'-Diamino-4-methoxydiphenylamin, C₁₃H₁₅ON₃, aus der Dinitroverb. in Eisessig mit Zn-Staub. Aus Lg. Prismen vom F. 115°. 2,2'-Diacetamido-4-methoxydiphenylamin, C₁₇H₁₉O₃N₃, Nadeln aus wss. A., F. 172°. — Durch Oxydation von 2,2'-Diaminodiphenylamin in verd. HCl mit FeCl₃ wurde Phenazin vom F. 171° erhalten. — In derselben Weise ergab 2,2'-Diamino-4,4'-dimethyldiphenylamin 2,7-Dimethylphenazin vom F. 155°. — 2-Methoxy-7-methylphenazin, C₁₁H₁₃ON₃, aus 2,2'-Diamino-4-methoxy-4'-methyl-diphenylamin durch Oxydation analog den vorigen. Aus wss. A. gelbe Nadeln vom F. 135°. — 2-Methoxyphenazin, C₁₃H₁₆ON₃, aus 2,2'-Diamino-4-methoxydiphenylamin durch Oxydation. Gelbe Nadeln aus W., F. 123°. — Bei der Oxydation von 2,2'-Diamino-4,4'-dimethoxydiphenylamin in sehr wenig verd. HCl mit FeCl₃ fiel zuerst ein kupferbronzeartiger Nd. aus, der aber beim Stehen sehr schnell in das 2,7-Dimethoxyphenazin vom F. 163° überging. — 3-Acetamido-N-(2'-acetamido-4'-methoxyphenyl)-chinonimin, C₁₇H₁₇O₃N₃, aus 2,2'-Diacetamido-4,4'-dimethoxydiphenylamin in verd. HCl mit FeCl₃ oder NaNO₂. Aus A. schwarze Prismen mit grünem, metall. Schimmer, F. 210° (Zers.). — 2,2'-Diacetamido-4-oxy-4'-methoxydiphenylamin, C₁₇H₁₉O₃N₃, aus dem vorigen in 20%_{ig} Essigsäure mit Zn-Staub. Aus W. wurden 2 verschiedene, krystalline Formen erhalten, unbeständige Nadeln (F. 186—193°) u. Prismen (F. 186°). — 5-Methoxy oder Acetoxy-1-[2'-acetamido-4'-acetoxy (oder methoxy)-phenyl]-2-methylbenzimidazol, C₁₉H₁₉O₄N₃, aus 2,2'-Diacetamido-4-oxy-4'-methoxydiphenylamin durch sd. Acetanhydrid. Nadeln aus A., F. 244°. — 5-Methoxy (oder Oxy)-1-[2'-amino-4'-oxy (oder methoxy)-phenyl]-2-methylbenzimidazol, C₁₅H₁₅O₂N₃, aus dem vorigen durch Hydrolyse mit HCl oder KOH. Aus A. Prismen vom F. 278° (Zers.). — ?-Chlor-5-methoxy (oder oxy)-1-[2'-amino-4'-oxy (oder methoxy)-phenyl]-2-methylbenzimidazol, C₁₅H₁₄O₂N₃Cl, aus 3-Acetamido-N-(2'-acetamido-4'-methoxyphenyl)-chinonimin mit konz. HCl. Aus A. Prismen vom F. 270°. — Nitroverb. C₁₇H₁₅O₃N₄, aus dem Chinonimin, sowie aus 2,2'-Diacetamido-4,4'-dimethoxy- u. 2,2'-Diacetamido-4-oxy-4'-methoxydiphenylamin mit HNO₃. Orangebraune Prismen aus Eisessig, F. 215° (Zers.). — 3-Acetamido-N-(2'-acetamido-4'-methylphenyl)-chinonimin, C₁₇H₁₇O₃N₃, aus 2,2'-Diacetamido-4-methoxy-4'-methyl-diphenylamin in Eisessig mit FeCl₃. Aus A. braunorangefarbene Prismen mit schwachem metall. Schimmer, F. 200° (Zers.). — 2,2'-Diacetamido-4-oxy-4'-methyl-diphenylamin, C₁₇H₁₉O₃N₃, aus dem vorigen durch Red.; Platten aus A., F. 222°. — 1-[2'-Acetamido-4'-acetoxy (oder methyl)-phenyl]-5-methyl (oder acetoxy)-2-methylbenzimidazol, C₁₆H₁₉O₃N₃, aus dem vorigen mit sd. Acetanhydrid. Aus Bzl. Prismen vom F. 243°. — 1-[2'-Amino-4'-oxy (oder methyl)-phenyl]-5-methyl (oder oxy)-2-methylbenzimidazol, C₁₅H₁₅ON₃, aus dem vorigen durch Hydrolyse. Prismen aus A., F. 248°. — ?-Chlor-1-[2'-amino-4'-oxy (oder methyl)-phenyl]-5-methyl (oder oxy)-2-methylbenzimidazol, C₁₅H₁₄ON₃Cl, aus 3-Acetamido-N-(2'-acetamido-4'-methylphenyl)-chinonimin mit konz. HCl. Aus A. Prismen vom F. 280°. — Nitroverb. C₁₇H₁₅O₃N₄, aus dem Chinonimin mit HNO₃. Aus A. orangefarbene Prismen vom F. 203° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1939. 158—63. Jan. Cambridge, Univ.)

HEIMHOLD.

Noel E. Foss, John J. Stehle, Howard M. Shusett und David Hadburg, *Einige unsymmetrische Arylsulfide*. (Vgl. C. 1934. II. 3246.) Darst. von Verb. des Typus m-NO₂·C₆H₄·S·R, worin R p-Oxyphenyl, Resorcyloxy oder β-Oxynaphthyl. m,m'-Dinitrodiphenyl-disulfid (II) reagiert mit Chlor unter Bldg. von m-NO₂·C₆H₄·S·Cl (I), dieses mit C₆H₅·OH unter Bldg. von m-Nitrophenyl-p-oxyphenylsulfid, NO₂·C₆H₄·S·C₆H₄·OH, F. 83—83,5°, von dem dargestellt wurden: Monoacetyl-deriv., F. 66—67°; das Dibrom-deriv., NO₂·C₆H₄·S·C₆H₄(Br)₂·OH, F. 136—137°; Monobenzyl-deriv., F. 105—106°; Monobenzoyl-deriv., F. 102,0—102,5°; das Aminoderiv., NH₂·C₆H₄·S·C₆H₄·OH, F. 84 bis 84,5°. — Mit überschüssigem Resorcin reagiert I unter Bldg. von m-NO₂·C₆H₄·S·C₆H₃(OH)₂, F. 150—151,5°, von dem dargestellt wurden: Diacetyl-deriv., NO₂·C₆H₄·S·C₆H₃(O₂CCH₃)₂, F. 77—78° u. ein Dibrom-deriv., NO₂·C₆H₄·S·C₆H₃(Br)₂(OH)₂, F. 128 bis 130°. — Aus I u. β-Naphthol entstand m-NO₂·C₆H₄·S·C₁₀H₆(OH) (III), F. 106°.

von dem folgende Derivv. dargestellt wurden: *Monoacetyl-*, F. 85,0—85,5°; *Mono-benzyl-*, F. 136—137°; *Monobenzoyl-*, F. 110—110,5° u. das durch katalyt. Red. zugängliche *Aminoderiv.*, NH₂·C₆H₄·S·C₁₀H₆·OH, F. 193°, sowie von diesem die *Acetyl-aminoacetoxyverb.*, (NHCO·CH₂)C₆H₄·S·C₁₀H₆·(O₂CCH₃), F. 163—164°. — Aus 2 Mol I u. 1 Mol Resorcin entstand 1,3-Dioxy-2,6-bis-(3-nitrophenylthio)-benzol, (NO₂·C₆H₄·S)₂·C₆H₂(OH)₂, F. 179—180°; Derivv.: *Diacetyl-*, F. 109,5—110,5°; das *Monobrom-deriv.*, (NO₂·C₆H₄·S)₂·C₆H(Br)(OH)₂, aus A., F. 189—190°. — Aus III u. Br entsteht II. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2729—30. Nov. 1938. Pittsburgh, Pa., Graduate School of Duquesne Univ.)

PANGRITZ.

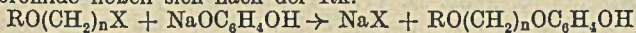
E. Walton, *Amide der β-p-Arsonophenylpropionsäure*. Aus β-p-Aminophenylpropionsäure wurde β-p-Arsonophenylpropionsäure hergestellt, deren Methylester zu einer Reihe von Amidn (II) umgesetzt wurde. Die Na-Salze der letzteren zeigten zwar trypanocide Wirksamkeit, waren aber im allg. toxischer als ihre Homologen vom Typ I.

Versuche. *β-p-Arsonophenylpropionsäure*, C₉H₁₁O₄As, β-p-Aminophenylpropionsäure wurde diazotiert u. mit As₂O₃ in Na₂CO₃-Lsg. in Ggw. von wenig Cu₂O umgesetzt. Aus W. Büschel rechteckiger Prismen. *Methylester*, aus der Säure in Methanol mit HCl. Flache Nadeln. *Amid* (II; R = R' = H), C₉H₁₁O₄NAs, aus dem Methylester mit konz. wss. NH₃ im Rohr. Aus W. hexagonale Blättchen. *Methylamid* (II; R = H, R' = CH₃), C₁₀H₁₄O₄NAs, Darst. analog dem Amid. Aus W. oktagonale Blättchen. *Dimethylamid* (II; R = R' = CH₃), C₁₁H₁₆O₄NAs, aus dem Methylester mit 50%_{ig.} alkoh. Dimethylamin bei 100° im

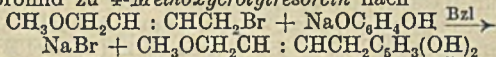
Rohr. Aus W. hexagonale Tafelchen. *Äthylamid* (II; R = H, R' = C₂H₅), C₁₁H₁₆O₄NAs, aus dem Methylester mit 60%_{ig.} alkoh. Äthylamin im Rohr bei 100°. Aus W. Büschel oktagonaler Blättchen (*Äthylaminsalz*, aus A.-Ä. winzige rechteckige Prismen; *Na-Salz*, aus verd. A. winzige rhomb. Blättchen). *n-Propylamid* (II; R = H, R' = n-C₃H₇), C₁₂H₁₈O₄NAs, aus dem Methylester mit 50%_{ig.} alkoh. Propylamin. Aus W. Nadeln (*Na-Salz*, aus A. perlige Blättchen). *Piperidid* [II; RR' = —CH₂(CH₂)₃CH₂—], C₁₄H₂₀O₄NAs, aus dem Methylester mit Piperidin. Krystallkörner aus Wasser. (*Na-Salz*, Blättchen aus verd. A. mit etwas Äther.) *Anilid* (II; R = H, R' = C₆H₅), C₁₅H₁₆O₄NAs, aus der Säure u. Anilin. Aus A. mit W. winzige, hexagonale Nadelchen (*Na-Salz*, undeutliche Krystalle). (J. chem. Soc. [London] 1939. 156—58. Jan. Teddington, Middlesex.)

HEIMHOLD.

Charles D. Hurd und **George W. Fowler**, *Alkoxyalkyl-derivate des Resorcins*. Alkoxyalkylbromide ließen sich nach der Rk.



mit Resorcin zu den entsprechenden Monoäthern umsetzen, nicht aber β-Äthoxyäthylchlorid u. überraschenderweise auch nicht β-Äthoxyäthylsulfid, obwohl der entsprechende Phenyläther nach dieser Meth. darstellbar ist. Nebenher entstehen auch die Diäther. — Wirksamkeit gegen B. typhosus u. Staph. aureus vgl. Original. — Bei Umsetzung mit δ-Methoxycrotylbromid zu 4-Methoxycrotylresorcin nach

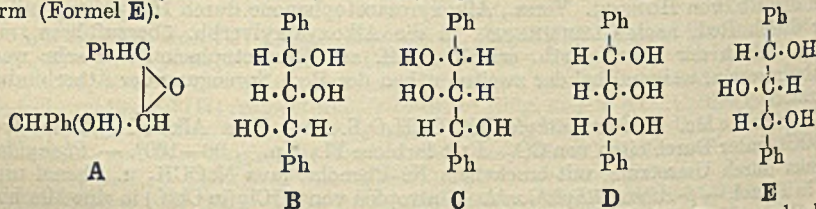


ging ein großer Teil des Rk.-Prod. in ein Tetrameres über. ω-Äthoxyresacetophenon ließ sich aus Resorcin u. Äthoxyessigsäure bei Ggw. von ZnCl₂ oder Resorcin u. Äthoxyacetylchlorid nicht darstellen. ω-Propoxy- u. ω-Butoxyresacetophenon erhielten Vff. nach der Rk. von HOESCH. Verss., Alkoxyresacetophenone durch Hydrierung mit Pd oder durch Red. nach CLEMMENSEN in die Alkoxyalkylverb. überzuführen, mißlungen. Nach der ersten Meth. erhielten Vff. aus Resacetophenon nur sehr wenig 4-Äthylresorcin, während bei der zweiten neben der Red. Sprengung der Ätherbindung eintrat.

Versuche. *β-Äthoxyäthylsulfid*, C₈H₈O₂S. Aus dem Alkohol („Cellosolve“) u. SOCl₂ nach Durchleiten von CO₂. Fast farblose Fl., Kp.₁₋₂ 96—100°. — *Phenyläther* hieraus durch Umsetzung mit trockenem Na-Phenolat (aus NaOCH₃ u. Phenol unter H₂) in Toluol. — *β-Äthoxyäthylchlorid*. Eintropfen von SOCl₂ (in Chlf.) in eine Mischung des Alkohols mit Pyridin u. mehrstd. Erhitzen auf 100°. — *Alkoxypropanole* wurden nach der Meth. von NOYES (Amer. Chem. J. 19 [1897]. 766) dargestellt, β-Äthoxy- u. β-Butoxyäthylbromid sowie γ-Äthoxypropylbromid nach PALOMAA u. KENETTI (C. 1931. I. 3099). *γ-Butoxypropylbromid*, C₇H₁₅OBr, Kp.₂₁ 80—83°. — Die Resorcin-

äther wurden durch Erhitzen äquimol. Mengen von Resorcin, Alkoxyalkylbromid u. NaOH in Aceton u. W. dargestellt; beide Schichten sollen möglichst gleiche DD. besitzen. Nach Abdampfen des Acetons bei Unterdruck u. Ansäuern wurde mit CCl₄ aufgenommen. Nach Waschen mit W. wurden die Monoäther mit wss. Alkali aus dem CCl₄ herausgeschüttelt, mit verd. Säure wieder abgeschieden u. im Vakuum dest., ebenso die Diäther. — *β*-Äthoxyäthylmonoäther, C₁₀H₁₄O₃, Kp.₃ 146—152°. *Diäther*, C₁₄H₂₂O₄, Kp.₄ 170—175°. — *β*-Butoxyäthylmonoäther, C₁₂H₁₈O₃, Kp.₃ 153—160°. *Diäther*, C₁₈H₃₀O₄, Kp.₂ 181—185°. — *γ*-Äthoxypropylmonoäther, C₁₁H₁₆O₃, Kp.₄ 165 bis 170°, F. (aus Butylchlorid) 38—39°. *Diäther*, C₁₆H₂₆O₄, Kp.₄ 171—180°. — *γ*-Butoxypropylmonoäther, C₁₃H₂₀O₃, Kp.₂ 170—172°. *Diäther*, C₂₀H₃₄O₄, Kp.₂ 181—189°. — *ω*-Methoxyresacetophenonoxim, C₉H₁₁O₄N. Aus W. F. 158°. — *Butoxyacetoneitril*, C₆H₁₁NO. Aus wasserfreiem Kupfercyanür u. Butoxymethylchlorid bei 100°. — *ω*-Butoxyresacetophenon, C₁₂H₁₆O₄. Zu einer Lsg. des obigen mit Resorcin in absol. Ä. wurde nach Sättigen mit HCl ZnCl₂ gegeben. Nach einwöchentlichem Stehen bei 0° wurde mit warmem W. hydrolysiert, ausgeäthert u. destilliert. Kp.₁₋₂ 170°. Aus Toluol-PAe. F. 64—65°. — *ω*-Propoxyresacetophenon, C₁₁H₁₄O₄. Wie das vorige in 11 Tagen. F. 106—107°. — Das bei der Red. des Butoxyresacetophenons nach CLEMENSEN entstehende *4*-Äthylresorcin wurde durch Behandeln mit Chloressigsäure in alkal. Lsg. in *4*-Äthyl-1,3-resorcindiessigsäure, C₁₂H₁₄O₆, übergeführt u. als solche identifiziert. Aus W. F. 180—181°. — Aus *β*-Äthoxypropionitril wurde statt des Resacetophenons *β*-(2,4-dioxyphenyl)-propionsäure erhalten. — *1,4*-Dibrom-2-buten. Aus Butadien u. Br in Chlf. F. 50—52°. — *δ*-Methoxycrotylbromid, C₅H₉OBr. Aus vorigem mit NaOCH₃ in absol. Ä. Kp.₁₀ 54,5—56,5°. — *4*-(*δ*-Methoxycrotyl)-resorcin, C₁₁H₁₄O₃. Hieraus mit Chloressigsäure u. verd. Alkali *4*-*δ*-Methoxycrotyl-1,3-resorcindiessigsäure. (J. Amer. chem. Soc. 61. 249—54. 6/12. 1938. EVANSTON, Ill., Univ.) SCHMEISS.

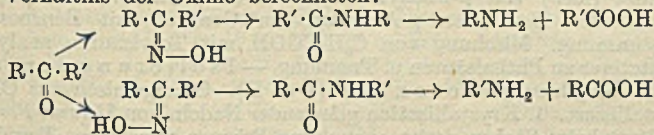
William Bradley und John K. Eaton, *Arylglycerine*. I. Die Darstellung von 2 neuen Formen von *α,γ*-Diphenylglycerin. Vff. gelang die Darst. von 2 *α,γ*-Diphenylglycerinen (I), die nicht ident. waren mit dem von BIGELOW, RULE u. BLACK (C. 1935. I. 2671) dargestellten Präparat. Benzoylperoxyd wirkte auf eine kalte Bzl.-Suspension des Na-Salzes von *Dibenzoylmethan* (II) ein unter Bldg. von *ω*-Benzoyloxy-*ω*-benzoylacetophenon (III) neben Benzoesäure. Aus III entstanden durch katalyt. Red. *β*-O-Benzoyl-*α,γ*-diphenylglycerin (IV), II, Benzoesäure u. andere Produkte. Die beste Ausbeute an IV wurde bei Absorption von 5 Moll. H₂ erhalten; bei Aufnahme von 2 Moll. H₂ wurde ein Monoketon (V) isoliert. Aus V konnte Benzoesäure abgespalten werden. Vff. fassen die Bldg. von II u. Benzoesäure als Ester-, „Hydrogenolyse“ (vgl. COVERT, CONNOR u. ADKINS (C. 1932. II. 1770) auf. Durch Hydrolyse von IV mit alkoh. KOH wurde eine 2. Form von I (= I₂) [F. 117—118°] erhalten, die zum Unterschied von I von BIGELOW u. Mitarbeiter (l. c.) (= I₁) kein Hydrat bildete u. sich in H₂SO₄ mit brauner Farbe löste. — *Phenylstyrylcarbinol* (VI) u. Perbenzoesäure ergaben ein Oxyd (VII) (Formel A), aus dem durch Hydrolyse mit verd. H₂SO₄ eine 3. Form von I (= I₃) (F. 128°) erhalten wurde. Misch-F. von I₂ u. I₃ = 98°. I₃ zeigte gleichfalls keine Tendenz zur Hydratation u. löste sich in H₂SO₄ mit brauner Farbe. Aus I₃ wurde ein *Triacetat* (VIII) gewonnen. — Auf Grund des sehr ähnlichen Verh. von I₁ u. Isohydrobenzoin sprachen Vff. I₂ die racem. Form (Formel B u. C) zu. In Analogie zu der Bldg. von *cis*-*α*-Phenylglycerin (IX) aus einem *α*-Oxyd (vgl. PLATT u. HIBBERT, C. 1933. I. 3922; s. auch PRÉVOST u. LOSSEN, C. 1934. I. 2744) wurde für das aus VII entstandene I₃ die *cis*-Form (Formel D) angenommen u. demgemäß für I₂ die *trans*-Form (Formel E).



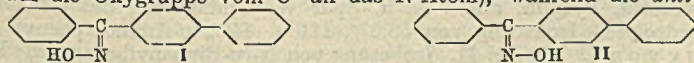
Versuche. *ω*-Benzoyl-*ω*-benzoylacetophenon (III), C₂₂H₁₆O₄. Darst. vgl. oben. Aus Alkohol Nadeln, F. 97°. Beim Erwärmen Red. von FEHLINGScher Lösung. — *β*-Oxy-*α*-benzoyloxy-*β*-phenylpropioiphenon (V), C₂₂H₁₈O₄. Eine Suspension von PtO₂ in Äthylacetat, die III enthielt, wurde 6 Stdn. in H₂-Atmosphäre bei 20°/748 mm gerührt.

Nach dem Eindampfen der filtrierten Lsg. Krystalle neben viscosum Öl. Das Öl bestand nach Abtrennung von Benzoesäure aus II, das als Cu-Deriv. identifiziert wurde. F. u. Misch-F. 293—294°. — Die erhaltenen Krystalle waren V. Aus Bzl. Prismen. F. 137°. Mit wss. Lsg. von 2,4-Dinitrophenylhydrizin schwach gelbe Fällung. Beim Erwärmen schwache Red. von FEHLINGScher Lsg. unter Bldg. von Benzaldehyd. — β -O-Benzoyl- α,γ -diphenylglycerin (IV), C₂₂H₂₀O₄. III in Äthylacetat wurde mit H₂ bei 20°/748 mm in Ggw. von PtO₂ reduziert. Aus Bzl., anschließend aus A. starke Prismen. F. 154,5—155,5°. Keine Rk. mit wss.-saurer Lsg. von 2,4-Dinitrophenylhydrizin. — Aus den Mutterlaugen Krystalle vom F. 165—166°. — α,γ -Diphenylglycerin (F. 117—118°) (I₂), C₁₅H₁₆O₃. Eine Lsg. von IV in A. wurde 3 Stdn. mit 30%ig. alkoh. KOH bis zur vollständigen Hydrolyse gekocht. Aus Aceton/Leichtpetroleum, schließlich aus W. Prismen. F. 117—118°. I₂ zeigte keine Neigung zur Hydratation. Keine Red. von kochender FEHLINGScher Lösung. I₂ löste sich in konz. H₂SO₄ mit brauner Farbe. — α,γ -Diphenylglycerin (F. 128°) (I₃). VI wurde aus frisch dest. Cinnamaldehyd u. C₆H₅MgBr. dargestellt. Aus Leichtpetroleum Prismen. F. 56—57°. — Eine Lsg. von Perbenzoesäure in Chlf. wurde während 1 Stde. unter Umrühren bei 0° zu einer Lsg. von VI in Chlf. gegeben u. 24 Stdn. stehen gelassen. Öl, das nach dem Auflösen in A. bei 0° langsam zu 0,02-n. HCl gegeben wurde. Aus Bzl., dann W. Prismen. F. 128°. Red. nicht kochende FEHLINGSche Lösung. Keine Neigung zu Hydratbildung. Mit konz. H₂SO₄ braune Lösung. Misch-F. mit I₂ = 98°. Durch Spaltung von I mit verd. Mineralsäuren wurde Benzaldehyd erhalten; außerdem war anscheinend Benzoylcarbinol entstanden. — O-Triacetyl- α,γ -diphenylglycerin (VIII), C₂₁H₂₂O₆. I₃ wurde 30 Min. mit Essigsäureanhydrid/geschmolzenem Na-Acetat erhitzt. Tafeln aus Alkohol. F. 129—130°. — O-Tribenzoyl- α -phenylglycerin, C₃₀H₂₄O₆. IX, durch Hydrolyse von α -Phenylglycid (vgl. PLATT u. HIBBERT, l. c.) dargestellt, wurde nach Umkrystallisieren aus Aceton in 10%ig. wss. NaOH suspendiert u. mit C₆H₅COCl in kleinen Portionen versetzt. Aus A. Prismen, F. 151—152°. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1578—82. Okt. Manchester.) RESCHKE.

W. E. Bachmann und M. Xaveria Barton, *Die relativen Anteile stereoisomerer Oxime, die bei der Oximierung unsymmetrischer Ketone gebildet werden*. Vff. stellten Oxime unsymm. arom. Ketone dar u. untersuchten, in welchem Mengenverhältnis sich die beiden stereoisomeren Oxime gebildet hatten, indem sie das rohe Oximgemisch der BECKMANNschen Umlagerung durch PCl₅ unterwarfen, die dabei entstehenden Amide mit methylalkoh. KOH hydrolysierten u. aus der Menge der verschied. Säuren oder Amine das Verhältnis der Oxime berechneten:



Phenyl-*p*-biphenylketon wurde eingehender untersucht, da sich die beiden Oxime leicht durch fraktionierte Krystallisation trennen ließen. Das Oxim, aus dem bei der Umlagerung *N*-(*p*-Biphenyl)-benzamid, C₆H₅CONHC₆H₄C₆H₅, entstand, wurde als *syn*-Phenyl-*p*-biphenylketoxim (I) erkannt (nach MEISENHEIMER wandert die *trans*-Gruppe in bezug auf die Oxygruppe vom C. an das N-Atom), während die *anti*-Verb. (II)



N-Phenyl-*p*-phenylbenzamid, C₆H₅·C₆H₄CONHC₆H₅, gab. Bei der Umlagerung von I bzw. II wurde jeweils nur ein Amid gebildet, so daß keine Isomerisation während der Rk. stattgefunden haben konnte. — Vff. unterwarfen nun I u. II jeweils den Bedingungen der Oximbdg. u. erhielten aus jedem der Oxime wieder das gleiche Gemisch von I u. II wie bei der ursprünglichen Umsetzung mit dem Keton. Aus diesem Übergang von I u. II ineinander folgerten Vff., daß die Oximbdg. als eine Gleichgewichtsrk. anzusehen ist. Bei der Behandlung von I bzw. II mit Hydroxylaminhydrochlorid stellte sich das Gleichgewicht bereits nach 25 Min. ein, u. das Verhältnis hatte sich auch nach 2-tägigem Kochen nicht geändert. — Vff. untersuchten eine Reihe unsymm. Ketone u. konnten nach oben angegebener Rk.-Folge die quantitative Umwandlung in die entsprechenden Amide (bzw. Säure u. Amine) durchführen. Eine Ausnahme bildeten *o*-substituierte Ketone, bei denen infolge ster. Hinderung die Oximbdg. nicht quantitativ oder wie bei 9-Anthrylketon überhaupt nicht erfolgte. Die Oximierung

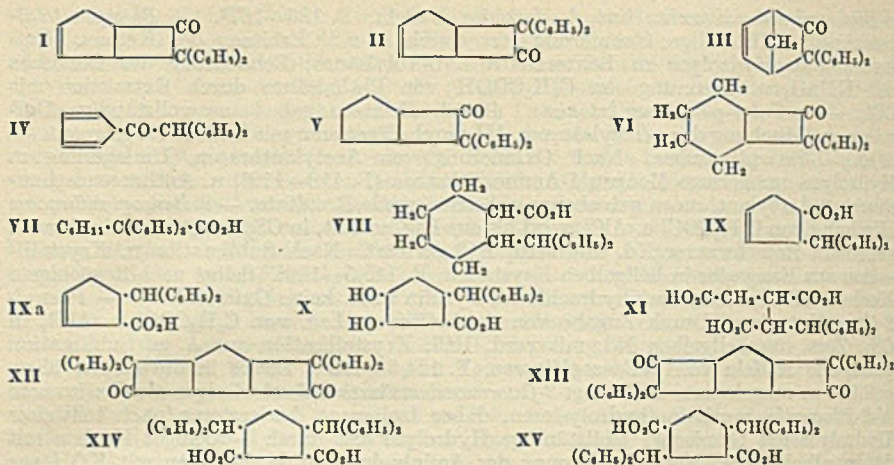
wurde mit sämtlichen Verbb. durch 2-std. Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid, Pyridin u. A. durchgeführt. Ob in allen Fällen das Gleichgewicht erreicht wurde, konnte nicht sicher festgestellt werden; dies wäre nur durch Behandlung der entsprechenden syn- bzw. anti-Oxime analog I bzw. II möglich. Die meisten Diarylketone bildeten die syn- u. anti-Oxime ungefähr im Verhältnis 1:1; eine Ausnahme machten Methylarylketone, die 99% der syn-Methylform u. 1% der anti-Form lieferten. Bisher waren von verschied. Methylarylketonen nur eine Form der Oxime beschrieben. Vff. konnten nach der von ihnen angewendeten Meth. die Existenz folgender neuer Oxime feststellen: *syn-p-Biphenylmethylketoxim*, *syn-Phenyl-p-biphenylketoxim*, *syn- u. anti-o-Tolyl-p-biphenylketoxim*, *syn- u. anti-m-Tolyl-p-biphenylketoxim*, *syn- oder anti-p-Tolyl-p-biphenylketoxim**, *syn- oder anti-m-Tolylphenylketoxim**, *syn- oder anti-Phenyl-2-fluorylketoxim**, *syn-1-Naphthylmethylketoxim*, *syn-2-Naphthylmethylketoxim* u. *syn- u. anti-Methyl-1-anthrylketoxim* (die mit * bezeichneten Verbb. sind bereits ohne Konfigurationsangabe beschrieben; Vff. wiesen Existenz beider Formen nach). — Eine Reihe der bei der BECKMANNschen Umlagerung erhaltenen Amide war noch nicht bekannt; die Verbb. wurden zum Vgl. aus dem betreffenden Säurechlorid u. Amin in Bzl.- oder Acetonlsg. synthetisiert.

Versuche. Oximierung der Ketone. Durch 2-std. Erhitzen der betreffenden Ketone u. Hydroxylaminhydrochlorid in soviel Pyridin u. absol. A., daß beim Erwärmen Lsg. eintritt u. Verdampfung der Lsg.-Mittel im Luftstrom. Es wurden folgende Ketone $RCOR'$ umgesetzt: $R = C_6H_5$; $R' = p$ -Biphenyl, o-, m- u. p-Tolyl, p-Anisyl, p-Chlorphenyl u. 2-Fluoryl. — $R = o$ -, m- u. p-Tolyl; $R' = p$ -Biphenyl. — $R = CH_3$; $R' = 1$ -Naphthyl, 2-Naphthyl u. p-Biphenyl. — BECKMANNsche Umlagerung der Oxime. Zu Suspension der Oximgemische in thiophenfreiem Bzl. wurde nach u. nach Überschuß von PCl_5 zugesetzt, nach 3 Stdn. W. zugefügt u. 3 Stdn. stehen gelassen. Lösungsm. durch Luftstrom verdampft, Amide mit W. gewaschen u. getrocknet. — Hydrolyse der substituierten Amide. Durch Kochen der Amide mit 25%ig. methylalkoh. KOH; nach beendeter Hydrolyse, Dest. des CH_3OH , Zugabe von W. u. Bzl. u. Erwärmen bis zur Bldg. von 2 klaren Schichten. Nach Trennung, Extraktion der wss. Lsg. mit Bzl. zur Entfernung der Amine; durch Ansäuern Mischung der Säuren, durch Filtration oder Extraktion mit Bzl. isoliert. Bzl.-Extrakt der Amine wurde mit verd. HCl geschüttelt u. Bzl.-Lsg. verdampft zum Nachw. von eventuell nicht verseifbarer Substanz. Mischung der Säuren wurde zum Teil durch Ausziehen mit heißem W. getrennt: C_6H_5COOH , o-, m- u. p-Tolylsäure (lös.) von p-Phenylbenzoesäure (III) (unlös.) u. C_6H_5COOH von p-Chlorbenzoesäure. Best. von p-Anissäure im Gemisch mit Benzoesäure durch Methoxybestimmung. Mischung von C_6H_5COOH mit Tolylsäuren analysiert durch Oxydation letzterer zu Phthalsäuren u. Trennung. — Isolierung der isomeren Phenyl-p-biphenylketoxime (I u. II). Oximgemisch aus CH_3OH fraktioniert kristallisiert. 1. Krystallisation glänzender Nadeln von II (*anti-Form*), F. 200°. Aus dem Filtrat beim Stehen derbe, monokline Prismen von I (*syn-Form*), vermischt mit Nadeln von II u. Gemisch von I u. II. I mechan. ausgesucht u. aus Methanol umgelöst. F. 173°. — Umlagerung von II. Mit PCl_5 zum Anilid, das zu III u. Anilin hydrolysiert wurde. — Umwandlung von II in das Gleichgewichtsgemisch von I u. II. Durch 2-std. Erwärmen von II, Hydroxylaminhydrochlorid, Pyridin, absol. A. u. Spur W. Umlagerung des Gemischs durch PCl_5 u. Hydrolyse. Isolierung von 53,5% III u. 44% p-Aminobiphenyl. — Umlagerung von I. Wie bei II. Isolierung von N-(p-Biphenylbenzamid); Hydrolyse zu C_6H_5COOH u. p-Aminobiphenyl. — Umwandlung von I in das Gleichgewichtsgemisch von I u. II. Analog II. 54% III u. 46% Benzoesäure. — Umlagerung der nach KOLLER dargestellten Phenyl-p-biphenylketoxime. KOLLER (Mh. Chem. 12 [1891]. 501) oximierte Phenyl-p-biphenylketon in alkal., wss.-alkoh. Lsg. u. konnte nur ein Oxim isolieren. Vff. wiederholten die Meth.: 16-std. Kochen einer Lsg. des Ketons, Hydroxylaminhydrochlorid u. KOH in W. u. A.; nach Umlagerung der Oxime u. Hydrolyse Isolierung von 48% III u. 39% C_6H_5COOH (Beweis, daß beide Oxime gebildet wurden). — Umlagerung durch andere Reagenzien. a) Durch Erhitzen von I + II mit konz. H_2SO_4 -Eisessig. Nach Hydrolyse neben Benzoesäure 53% III. b) Mit PCl_5 in wasserfreiem Bzl. unvollständige Umlagerung. Aus Benzophenonoxim nach 3-tägigem Stehen nur 44% Benzanilid. — Methyl-p-biphenylketoxime. Oximierung von Methyl-p-biphenylketon, Umlagerung u. Hydrolyse. 1% III, 95,6% p-Aminobiphenyl. *Anti-*

p-Biphenylmethylketoxim, aus A. farblose Nadeln, F. 186—187°. — *Phenyl-o-tolylketoxime*. Vollständige Oximierung erst durch 40-std. Erhitzen des Ketons. Umlagerung u. Hydrolyse zu Benzoesäure u. *o*-Tolylsäure; Behandlung des Gemischs mit KMnO_4 u. Trennung der $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ von Phthalsäure durch Extraktion mit CCl_4 . — *o*-Tolyl-*p*-biphenylketoxime. 48-std. Erhitzen gab keine vollständige Oximierung, Mischung der *o*-Tolylsäure u. III durch Digerieren mit heißem W. getrennt. — *Methyl-1-anthrylketoxime*. Nach Oximierung von Acetylanthracen, Umlagerung u. Hydrolyse nur geringe Mengen 1-Aminoanthracen (F. 118—119°) u. Anthracencarbonsäure. 9-Acetylanthracen gab ebenso unbefriedigende Resultate. — 9-Benzoylanthracen. Mischung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ u. AlCl_3 wird bis zur Lsg. erhitzt, in CS_2 gelöst u. zu Anthracen gegeben. Rotschwarzer Nd. mit verd. HCl zersetzt. Nach Sublimation u. Krystallisation aus Essigester in hellgelben Krystallen, F. 145,5—146°. Selbst nach 3-wöchigem Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid, Pyridin u. A. keine Oximbildung. — *Phenyl-2-fluorylketoxime*. Durch Zugabe von Anthracen zu Lsg. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ u. AlCl_3 in CS_2 , Zers. des hellgelben Nd. mit verd. HCl , Krystallisation aus A. u. Sublimation glänzende Nadeln von 2-Benzoylfuoren, F. 124,5—125°. Dieses in die Oxime übergeführt u. umgelagert; *N*-Phenyl-2-fluorencarbonsäureamid schwieriger als das isomere *N*-2-Fluorylbenzamid zu hydrolysieren, daher Isolierung des ersteren nach teilweiser Hydrolyse des Gemischs. Vollständige Hydrolyse erst durch 4-wöchiges Kochen mit 5%ig. alkoh. HCl . Nach Entfernung der Aminhydrochloride, Erhitzen mit KOH zur Verseifung eventuell gebildeter Ester, danach Isolierung des Gemischs von 2-Fluorencarbonsäure u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, getrennt durch Ausziehen mit heißem Wasser. — Folgende Amide wurden dargestellt: *N*-Methyl-*p*-phenylbenzamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$, aus A. Nadeln F. 167°. — *N*-(*o*-Tolyl)-*p*-phenylbenzamid, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus Bzl. Nadeln, F. 179,5—180°. — *N*-(*p*-Biphenyl)-*o*-methylbenzamid, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus Bzl. Nadeln, F. 256°. — *N*-(*m*-Tolyl)-*p*-phenylbenzamid, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus Aceton, Plättchen, F. 165—166°. — *N*-(*p*-Biphenyl)-*m*-methylbenzamid, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus Aceton, Flocken, F. 270°. — *N*-(*p*-Tolyl)-*p*-phenylbenzamid, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus Aceton, Flocken, F. 230—231°. — *N*-(*p*-Biphenyl)-*p*-methylbenzamid, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus A. Plättchen, F. 236—237°. — *N*-Methyl-1-naphthamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$, aus Bzl. Nadeln, F. 159—160°. — *N*-Methyl-2-naphthamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$, aus Bzl. Plättchen, F. 108—109,5°. — *N*-Phenyl-*m*-methylbenzamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$, aus Bzl. Rhomben, F. 125—125,5°. — *N*-(2-Fluoryl)-benzamid, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}$, aus Bzl. Flocken, F. 215°. — *N*-Phenyl-2-fluorencarbonsäureamid, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}$, aus Aceton, Flocken, F. 255 bis 256°. (J. org. Chemistry 3. 300—11. Sept. 1938. Michigan, Univ.) WEEDEN.

Lee Irvin Smith, Courtland L. Agre, R. M. Leekley und W. W. Prichard, *Die Reaktion zwischen Diphenylketen und einigen Dienen*. STAUDINGER u. Mitarbeiter (Helv. chim. Acta 7 [1924].) 8. 19 u. früher) erhielten aus Diphenylketen u. Cyclopentadien eine Verb., der die Konst. I zugeschrieben wurde. Außer dieser Formel sind noch die Formeln II, III u. IV denkbar. III u. IV sind dadurch ausgeschlossen, daß das Addukt bei der Red. in die aus Cyclopenten u. Diphenylketen erhaltliche Verb. V übergeht. Durch Oxydation mit KMnO_4 oder Ozonspaltung sind keine reinen Prodd. zu erhalten; Vff. versuchten deshalb, die Konst. durch Spaltung mit Alkali u. nachfolgende Oxydation aufzuklären. Das Additionsprod. aus Cyclohexen u. Diphenylketen (VI) liefert hierbei nicht die von ZIEGLER (Liebigs Ann. Chem. 437 [1924]. 251) beschriebene Säure VII, sondern VIII (F. 151—153°); das Prod. aus Diphenylketen u. Cyclopentadien liefert bei analoger Behandlung entsprechend der Konst. I die Säure IX, die bei der Oxydation mit alkal. KMnO_4 geringe Mengen eines Glykols (X), bei der Ozonspaltung u. nachfolgenden Oxydation mit CrO_3 die Säure XI liefert. XI ist inzwischen von LEWIS u. Mitarbeitern (C. 1938. I. 1348) in mehreren Formen synthet. erhalten worden; das Präp. der Vff. ist vermutlich die β -Form, die Synth. konnte jedoch nicht reproduziert werden. I entsteht demnach aus den Komponenten durch 1,2-Addition. Entgegen STAUDINGER u. SUTER (Ber. dtsch. chem. Ges. 53 [1920]. 1092) gelingt es, ein zweites Mol. Diphenylketen an I anzulagern; hierbei entsteht XII (oder XIII), das durch Alkali unter Bldg. von XIV (oder XV) gespalten wird. — Cyclohexadien reagiert mit Diphenylketen ebenfalls unter 1,2-Addition. 1,4-Diphenylbutadien reagiert nicht, wohl aber 2,3-Dimethylbutadien. Ketene selbst wirkt auf Cyclopentadien nicht ein.

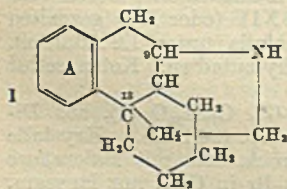
Versuche. 6,6-Diphenylbicyclo-[0,2,3]-hepten-(3)-on-(7), $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ (I), aus Diphenylketen u. Cyclopentadien in PÄe. bei gewöhnlicher Temp. (24 Stdn.). Krystalle aus A., F. 88—89°. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin in Ä. oder mit Malonsäure u. Piperidin in A., ist beständig gegen KMnO_4 u. entfärbt Br in Chl_f . nur langsam.



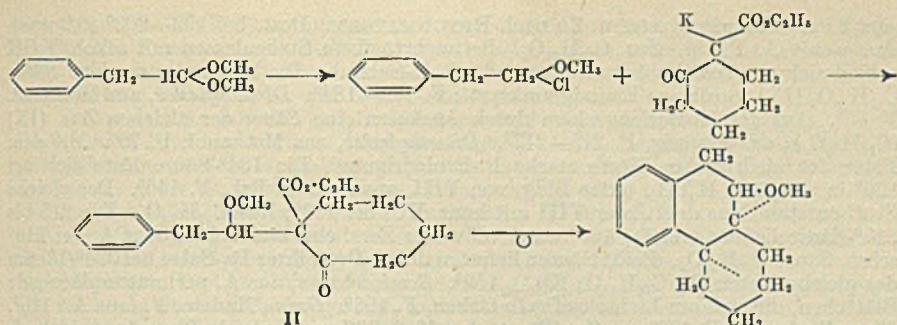
6,6-Diphenylbicyclo-[0,2,3]-heptanon-(7), $C_{19}H_{18}O$ (V), aus I u. $H_2 + Pd-BaSO_4$ in A. oder aus Cyclopenten u. Diphenylketen bei 6-tägigem Erwärmen auf 60° im Rohr. Krystalle aus A., F. $91,5-92,5^\circ$. — 2-Benzhydrilcyclopenten-(3)-carbonsäure-(1), $C_{19}H_{18}O_2$ (IX), bei 3-std. Kochen von I mit alkoh. KOH oder NaOH. Acta 7 [1924]. 8) erhielt eine alle IX a formulirte Säure, F. 125° . — 2-Benzhydrilcyclopentandiol-(3,4)-carbonsäure-(1), $C_{19}H_{18}O_4$ (X), aus IX u. $KMnO_4$ in Sodalsg. bei 0° . Nadeln aus verd. Essigsäure, F. $201,5^\circ$ (Zers.). Bei Acetylierungsveress. entstand ein braunes Öl. — 4,4-Diphenylbutan-1,2,3-tricarbonsäure, $C_{19}H_{18}O_6$ (XI), aus IX durch Behandeln mit Ozon in Eisessig, Erwärmen der Lsg. u. nachfolgende Behandlung mit CrO_3 bei 0° . Krystalle aus verd. Essigsäure, F. $208-209,5^\circ$ (Zers.). Trimethylester, $C_{22}H_{24}O_6$, Darst. mit CH_2N_2 , Krystalle aus Methanol, F. $116-117^\circ$. — 2-Benzhydrilcyclopentan-carbonsäure, $C_{19}H_{20}O_2$, aus IX u. $H_2 + Pt$ in A. unter Druck oder beim Kochen von V mit alkoh. KOH. Krystalle aus PAe., F. $95-96^\circ$. Anilid, F. $142-143^\circ$. — Diketon, $C_{33}H_{26}O_2$ (XII oder XIII), aus I u. Diphenylketen bei 9-tägigem Erhitzen auf 110° . Krystalle aus A. + Bzl., F. $249-250^\circ$. Liefert beim Kochen mit alkoh. KOH die Dicarbonsäure, $C_{33}H_{30}O_4$ (XIV oder XV), Krystalle aus verd. Essigsäure, F. $140-145^\circ$. — 7,7-Diphenylbicyclo-[0,2,4]-octanon-(8) (VI), aus Cyclohexen u. Diphenylketen bei 110° (3 Tage). Nadeln aus A., F. $132-133^\circ$. 2-Benzhydrilcyclohexancarbonsäure-(1), $C_{20}H_{22}O_2$ (VIII), beim Kochen von VI mit alkoh. KOH. Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 153 bis 155° . (J. Amer. chem. Soc. 61. 7—11. Jan. 1939. Minneapolis, Minn., Univ.) Oe.

Paul Chovin, *Untersuchungen über die Pechmannschen Farbstoffe. Spaltungsreaktionen in der Reihe der symmetrischen Dinaphthylterivate.* (Vgl. C. 1937. I. 3790, II. 1196.) Es wurde der rotviolette Di- β -naphthylfarbstoff, $C_{10}H_7-(C_8H_2O_4)-C_{10}H_7$, (F. 360°) untersucht. Bei 60° bildet sich mit alkoh. Kali das Dikaliumsalz der dihydratisierten Säure, $C_{10}H_7-(C_8H_4O_6K_2)-C_{10}H_7$, das in den üblichen Lösungsmitteln prakt. unlösl. ist. Je nach den Vers.-Bedingungen läßt sich hieraus die monohydratisierte Säure, $C_{10}H_7-(C_8H_4O_5)-C_{10}H_7$, oder die dihydratisierte Säure, $C_{10}H_7-(C_8H_6O_6)-C_{10}H_7$, erhalten. Letztere bildet beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid einen dem Ausgangsfarbstoff isomeren gelben Körper. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 1418—20. 27/12. 1938.) KOCH.

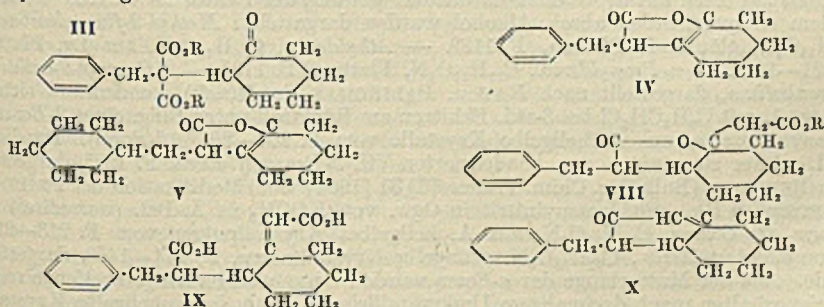
Rudolf Grewe, *Synthesen in der Phenanthrenreihe.* I. Mitt. Das Ringsystem



der Morphiumalkaloide (I) läßt sich sowohl vom Phenanthren wie vom Isochinolin ableiten u. müßte sich folglich über solche Phenanthren-deriv. synthetisieren lassen, in denen der Ring A aromatisiert ist. Struktur besitzt u. die in 9 u. 13 N-haltige, zum Ringschluß befähigte Substituenten tragen. Die Darst. teilhydrierter 9-substituierter Phenanthren-deriv. wäre auf folgendem Wege denkbar, aber er scheint, obwohl II darstellbar ist, nicht gangbar:



Die Darst. geeigneter Phenanthrendrivv. gelang aber wie folgt: Aus Benzylmalonester u. α -Chlorcyclohexanon entstanden immer III u. IV nebeneinander in mit den Rk.-Bedingungen wechselnden Mengenverhältnissen. Durch Verseifung von III u. anschließende Decarboxylierung bildete sich VI (R = H), daraus das Lacton IV. Dieses lieferte bei Ggw. von PtO_2 in Eisessig unter Aufnahme von nur 3 Mol H_2 V. Durch Auflösen in sirupöser H_3PO_4 u. Erwärmen ging VI in eine Verb. über, für welche die Formel VII bewiesen wurde. VII lieferte beim Schmelzen mit Palladiummohr quantitativ Phenanthren. Die Darst. der gewünschten Zwischenprodd. aus IV gelingt nur auf Umwegen. Bei Einw. von Bromessigester u. Zn spaltete der Ketoester VI (R = C_2H_5) A. ab unter Rückbildg. von IV, jedoch entstand bei Behandeln der freien Säure VI mit einem Überschuß obiger Reagenzien das gewünschte VIII (R = C_2H_5). Der Lactonring von VIII ließ sich mit A. auf keine Weise aufspalten. Alkalien wirkten schon in der Kälte rasch ein. Dabei entstanden zwei ihrem UV-Absorptionsspekt. nach α,β -ungesätt. Carbonsäuren (IX), deren Ba-Salze bei Dest. X liefern. Die niedrigschm. Form von IX ging bei Erhitzen mit sirupöser H_3PO_4 in ein Lacton der Formel VIII (R = H) über, während aus der hochschm. eine Carbonsäure noch nicht geklärter Konst. entstand (vgl. Vers.-Teil). Mit P_2O_5 gab X ein stark fluorescierendes Öl, aus dem keine einheitlichen Prodd. isoliert werden konnten, während es gegen AlCl_3 u. SnCl_4 beständig war.



Versuche. (β -Phenyl- α,α' -dicarbäthoxyäthyl)-cyclohexanon-(2) (III; R = C_2H_5). Aus Na-Benzylmalonester u. Chlorcyclohexanon in Bzl. Kp._{0,3} 180°. Eine vollständige Trennung von dem Lacton, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (IV) (Kp._{0,3} 190°) gelang durch Dest. nicht. F. von IV (aus Bzn.) 74°. — Das bei Hydrierung von IV entstandene Öl (Kp._{0,35} 162°) liefert mit methylalkoh. KOH eine ölige Ketosäure, aus der nach Verestern mit H_2SO_4 ein kryst. Semicarbazon ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$) erhalten wurde; F. 155°. — (β -Phenyl- α -carbäthoxyäthyl)-cyclohexanon-(2) (VI). $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Das durch mehrstd. Erhitzen von III mit NaOH in A. erhaltene Malonsäurederiv. wurde durch Erhitzen auf 150° im Vakuum decarboxyliert u. mit A.- H_2SO_4 verestert u. im Vakuum destilliert. Kp._{0,3} 165°, F. 45°. Phenylhydrazon, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$, F. (aus Dioxan-A.) 175°. Semicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$. Als Hauptprod. erhält man Nadeln, F. 174°. Aus der Mutterlauge wurde noch ein 2. feinkryst. Semicarbazon gewonnen, das mit dem ersten starke F.-Depression (Misch.-F. 140—145°) gibt. Beide liefern bei der Spaltung den gleichen Ketoester (VI). — 5,6,7,8,9,10-Hexahydrophenanthrencarbonsäure-(9) (VII), $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus Bzl., CCl_4 oder Bzn. F. 161°. Mit verd. H_3PO_4 lieferte VI III. — Darst. des Esterlactons VIII

aus VI mit Bromessigester u. Zn nach REFORMATSKY. Dest. bei 199—203° (0,3 mm). Aus wenig A. F. 75°. Zus. C₁₉H₂₄O₄. Bei mehrtägigem Stehenlassen mit alkoh. KOH scheidet sich ein Teil des Verseifungsprod. als K-Salz ab. Die hieraus gewonnene Säure C₁₇H₂₀O₄ (IX) wurde aus Eisessig umkryst.; F. 179—184°. *Dimethylester*, aus Methanol, F. 68°. Aus der Mutterlauge kam durch Ansäuern eine Säure der gleichen Zus. (IX) (C₁₇H₂₀O₄); aus Eisessig, F. 215—217°. *Dimethylester*, aus Methanol, F. 79°. Mit dem Ester der niedrigschm. Form starke F.-Erniedrigung. Die 184°-Säure löste sich bei 150° in sirupöser H₃PO₄, unter Bldg. von VIII, aus A. oder Bzl., F. 146°. Der gleiche Stoff entstand aus dem Ester VIII mit konz. HCl bei 120°; Zus. C₁₇H₂₀O₄. Die 215 bis 217°-Säure lieferte erst bei 160° unter teilweiser Zers. eine aus Toluol oder A. bei 216° schm. Säure C₁₇H₁₈O₃. Beide Säuren lieferten durch Dest. ihrer Ba-Salze bei 320°/13 mm das gleiche Keton (X) C₁₆H₁₈O; Kp._{0,3} 159°. *Semicarbazon*, aus A. perlmutterglänzende Blättchen, die sich am Lichte tief gelb färben, F. 196°. *Oxim*, Nadeln, F. (aus A.) 115°. *Phenylhydrazon*, F. 128°. — Zur Darst. des *Methyläthers* II wurde Phenylacetaldehyddimethylacetal mit überschüssigem CH₃COCl u. einer Spur SOCl₂ bis zum Ende der Rk. erwärmt u. der durch Abdampfen bei niedriger Temp. im Vakuum u. schließliches Abpumpen im Hochvakuum erhaltene Rückstand in benzol. Lsg. unter Kühlung mit Kaliumcyclohexanocarbonsäureäthylester umgesetzt. Zus. C₁₈H₂₄O₄; Kp._{0,4} 170°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 426—32. 8/2. 1939. Göttingen, Univ.) SCHMEISS.

Francis Earl Ray und George Rieveschl jr., *Fluorenverbindungen. Stickstoff-derivate*. Wird 2-Aminofluoren (I) (F. 127°) in Toluol gelöst, die Lsg. mit HCl gesätt. u. unter gelindem Erhitzen am Rückfluß mit COCl₂ behandelt, so entsteht in 89%ig. Ausbeute 2-Fluorylisocyanat (II), C₁₄H₉ON, aus Lg. Krystalle vom F. 69—70°, die im trockenen Zustand beständig sind, unter Feuchtigkeitseinw. aber übergehen in *symm. Di-2-fluorylharnstoff* (III), C₂₇H₂₀ON₂, der leicht auch aus I u. COCl₂ u. *quantitativ* aus äquimol. Mengen I u. II entsteht, aus Pyridin flaumige Krystallbüschel, F. > 360°. Behandlung mit NH₃ ergibt aus III 2-Fluorylharnstoff, C₁₄H₁₂ON₂, der besser durch Einleiten von trockenem NH₃-Gas in eine äther. II-Lsg. erhalten wird; aus A. Platten, die bis 360° nicht schmelzen. — *symm. Phenyl-2-fluorylharnstoff*, C₂₀H₁₈ON₂, Darst. aus II u. Anilin oder I u. Phenylisocyanat, aus Dioxan flaumige Fasern vom F. 305° (Block). — Auf Grund der Empfindlichkeit von II gegenüber W. u. der Unlöslichkeit des entstehenden III in den meisten organ. Lösungsmitteln kann II als Reagens zur *Best. kleiner W.-Mengen* benutzt werden; der Faktor ist 0,0464. — Aus II u. dem entsprechenden absol. Alkohol wurden dargestellt: *Methyl-2-fluorylcarbamat*, C₁₅H₁₃O₂N, glänzende Platten, F. 118°. — *Äthylderiv.*, C₁₆H₁₅O₂N, aus Lg. Platten, F. 121—122°. — *n-Propylderiv.*, C₁₇H₁₇O₂N, Platten, F. 113°. — 2-Benzoyl-9-acilnitrofluorenkalium, dargestellt nach RAY u. PALINCHAK (in Druck), kondensiert sich in 95%ig. A. mit C₆H₅CH₂Cl bei 8-std. Erhitzen am Rückfluß unter Bldg. eines 2-Benzoyl-9-fluorenonoxims, aus A. hellgelbe Krystalle vom F. 207—208° (β-Form). Da dieses Prod. schwer zu reinigen war, kondensierten Vff. 2-Benzoylfluoren, F. 122°, dargestellt nach PERRIERS (Bull. Soc. Chim. France [3] 31 [1904]. 859) Modifikation der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk., mit Isoamylnitrit in Ggw. von KOCH₃ in Ä.-Bzl. (wasserfrei) zur α-Form des Oxims, C₂₀H₁₃O₂N, aus A. hellgelbes Krystallpulver vom F. 213—214°, wovon ein *Acetylderiv.*, C₂₂H₁₅O₃N, grüngelbe Krystallfasern, F. 144—145°, dargestellt wurde. Aus der Mutterlauge der α-Form wurde in nur wenig geringerer Menge reines β-Oxim erhalten, nach dreimaligem Umkrystallisieren aus A. lange hellgelbe Krystalle, F. 207—208°, dessen *Acetylderiv.* hellgelbe Platten vom F. 150—151° bildet. Das von FORTNER (Mh. Chem. 23 [1902]. 921) erhaltene 2-Benzoylfluorenonoxim (hellgelbe Blättchen aus A., die bei 185° sintern u. bei 199° schm.) wurde auf Grund einer Nacharbeitung als Gemisch von α- u. β-Form identifiziert. Offen bleibt, welches von diesen die *cis*- u. welches die *trans*-Form darstellt. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2675—77. Nov. 1938. Cincinnati, O., Univ.) PANGRITZ.

Denis Duveen und Antoine Willemart, *Die Photooxyde von 9,10-Dibiphenylanthracen und 9,10-Diphenyl-2-methylantracen*. Die Menge des bei der therm. Zers. der Photooxyde von in meso-Stellung substituierten Anthracenen ist abhängig von der Natur der Substituenten, u. zwar geben arom. Deriv. größere Ausbeuten als aliphatische. Da eine 100%ig. Ausbeute bisher nicht erreicht werden konnte, stellten Vff. 9,10-Dibiphenylanthracen (I) u. dessen Photooxyd dar, in der Annahme, daß die beiden Biphenylgruppen die Ausbeute an O₂ erhöhen würden, in Analogie zu der größeren Dissoziation der Biphenyläthane im Vgl. zu Hexaphenyläthan. Bei der therm. Zers. des Photooxyds von I wurden jedoch nur 95% O₂ in Freiheit gesetzt, so daß Vff. es

für wahrscheinlich hielten, daß geringe Verunreinigungen die Ursache sind. Weiterhin wurde das *Photooxyd* von *9,10-Diphenyl-2-methylantracen* dargestellt, das bei der Zers. 94% O₂ lieferte, woraus die Annahme bestätigt wurde, daß der Substituent in 2-Stellung keinen Einfl. auf die O₂-Ausbeute ausübt.

Versuche. *9,10-Dioxy-9,10-dibiphenyl-9,10-dihydroanthracen*, C₂₆H₂₈O₂. Durch Einw. von 4-Brombiphenyl auf Li in trockenem Ä. in N₂-Atmosphäre Bldg. von 4-Biphenyllithium, zu dem langsam Anthrachinon zugesetzt wird. Nach 1 Stde. wird auf Eis gegossen, der Ä. durch Stehenlassen verdampft u. Nd. mit Essigester extrahiert. Verdampfungsrückstand aus Toluol in Nadeln, F. 210—212°. — *9,10-Dibiphenylanthracen* (I), C₂₈H₂₆. Red. vorst. Verb. durch Kochen mit CH₃COOH-HJ, Entfernung des Jods mit Na-Hypophosphit u. Eingießen der Rk.-Mischung in W., Nd. aus viel Xylol umkryst., F. etwa 415°. — *Photooxyd* von I, C₂₈H₂₄O₂. Lsg. von I in gut gereinigtem CS₂ wird dem Sonnenlicht ausgesetzt, im Vakuum unterhalb 30° zur Trockne gedampft u. aus CS₂, Ä. oder Bzl. umkrystallisiert. Beim Erhitzen auf 190—200° im Vakuum 95% O₂. — *9,10-Dioxy-2-methyl-9,10-dihydroanthracen*. Durch Einw. von C₆H₅MgBr auf 2-Methylantrachinon. Aus Toluol, F. 246°. — *9,10-Diphenyl-2-methylantracen*. Durch Red. vorst. Verb. mit KJ in CH₃COOH. Aus A., CH₃COOH, Essigester oder Dibutyläther, F. 242—243°. — *Photooxyd* von *9,10-Diphenyl-2-methylantracen*, C₂₈H₂₆O₂. Durch Bestrahlung einer Lsg. vorst. Verb. in gereinigtem CS₂ mit Sonnenlicht. Aus CS₂ oder Ä.-Pae. umkrystallisiert. Durch Erhitzen auf 170—175° im Vakuum 94% O₂. (J. chem. Soc. [London] 1939. 116—18. Jan. Paris, Collège de France.) WEEDEN.

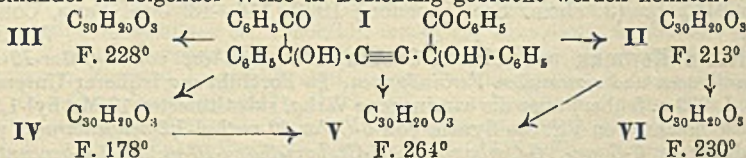
Melvin S. Newman und Milton Orchin, *Die Synthese von 6-Chlor-10-methyl-1,2-benzanthracen und verwandten Verbindungen*. In Fortführung früherer Unters. (vgl. C. 1939. I. 930 u. früher) über die carcinogene Wrkg. substituierter 10-Methyl-1,2-benzanthracene beschreiben Vff. die Synth. von *6-Chlor-10-methyl-1,2-benzanthracen* u. seine Umwandlung in *6-Cyan*, *6-Carboxy*- u. *6-Carbomethoxy-10-methyl-1,2-benzanthracen*. Die Synth. der 6-Chlorverb. erfolgte analog der entsprechenden 7- u. 5-substituierten Verb. u. bestand in ihrem Schlußstadium in der Cyclisierung der 2-[α -Methyl-m-chlorbenzyl]-1-naphthoesäure zu dem entsprechenden instabilen Anthon u. dessen Reduktion. Zum Beweis der Struktur des Endprod. wurde dieses zu einem Chlor-1,2-benzanthrachinon oxydiert; dieses erwies sich als ident. mit 6-Chlor-1,2-benzanthrachinon, das aus 1-p-Chlorbenzoyl-2-naphthoesäure dargestellt worden war. Das aus dem Ringschluß durch Red. mit Na-Amalgam hervorgehende Anthon wurde unmittelbar zu 6-Chlor-1,2-benzanthracen red., durch dessen Oxydation das Chinon erhalten wurde. Alle Verss. zur direkten Cyclisierung der Ketosäure zu diesem Chinon (vgl. WALDMANN, C. 1938. I. 3044) gelangen nicht; Vff. konnten in einem Falle durch AlCl₃-NaCl-Schmelze Cyclisierung bewirken, doch war als einzigstes Rk.-Prod. 7-Chlor-1,2-benzanthrachinon isolierbar, das durch eine Umlagerung bekannter Art (vgl. FIESER u. PETERS, C. 1932. II. 2820) entstanden war.

Versuche. *2-m-Chlorbenzoyl-1-naphthoesäure*, C₁₈H₁₁O₃Cl, aus 1,2-Naphthal-säureanhydrid mit m-Chlorphenyl-MgBr, nach üblicher Aufarbeitung u. Trennung in neutralen u. sauren Anteil; aus letzterem Krystalle aus Essigsäure, F. 189,6—190,2°, lieferte durch Decarboxylierung *m-Chlorphenyl-2-naphthylketon*, F. 142,2—142,8°, das zum Vgl. aus m-Chlorphenyl-MgBr u. dem entsprechenden Naphthonitril synthetisiert wurde. Aus dem neutralen Anteil wurden Nadeln der Zus. C₂₄H₁₄O₂Cl₂, aus A. F. 157,4 bis 158,0°, isoliert; wahrscheinlich lag ein Lacton vor, das der früher (vgl. C. 1938. II. 313) erwähnten Verb. entsprach. Neben der obigen Naphthoesäure wurde weiter als Rk.-Prod. die isomere *1-m-Chlorbenzoyl-2-naphthoesäure*, F. 253,0—253,6°, erhalten, die bei der Decarboxylierung *m-Chlorphenyl-1-naphthylketon*, Nadeln aus A., F. 86,2—87,0°, ergab; letzteres wurde analog dem obigen isomeren Keton synthetisiert. — *Lacton der 2-[m-Chlor- α -oxy- α -methylbenzyl]-1-naphthoesäure*, C₁₉H₁₃O₂Cl, aus 2-m-Chlorbenzoyl-1-naphthoesäure mit CH₃MgBr, aus A. F. 113,8—114,8°. — *2-[m-Chlor- α -methylbenzyl]-1-naphthoesäure*, C₁₉H₁₅O₂Cl, durch Kochen des vorigen mit 55%ig. NaOH u. Zn-Staub, aus Bzl.-Pae., F. 160,0—160,6°. — *6-Chlor-10-methyl-1,2-benzanthracen*, C₁₉H₁₃Cl, durch Behandlung der vorigen mit konz. H₂SO₄ bei 15° u. Red. des erhaltenen Anthrone mit Zn-Staub-NaOH, Reinigung über das Pikrat, aus Bzl.-A. F. 157,6—158,2°; *Pikrat*, C₂₅H₁₆O₇N₂Cl, tiefrote Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 146,8—147,2°. — *6-Cyan-10-methyl-1,2-benzanthracen*, C₂₀H₁₃N, aus vorigem mit (CuCN)₂ (+ Pyridin), nach chromatograph. Reinigung Prismen aus Bzl., F. 204,4—205,2°. — *6-Carboxy-10-methyl-1,2-benzanthracen*, C₂₀H₁₄O₂, durch Verseifung des vorigen in Eisessig mit 60%ig. H₂SO₄, gelbe Nadeln aus

Essigsäure, F. 328—330° (Zers.); *Methylester*, $C_{21}H_{16}O_2$, mit CH_2N_2 , hellgelbe Platten aus Dioxan-Methanol, F. 146,2—147,0°. — *6-Chlor-1,2-benzanthrachinon*, $C_{16}H_9O_2Cl$, 1. durch Oxydation von 6-Chlor-1,2-benzanthracen mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig, 2. aus 1-p-Chlorbenzoyl-2-naphthoesäure durch Einw. von 2%ig. Na-Amalgam (+ NaOH) in A., Lösen des erhaltenen Öls in konz. H_2SO_4 , Red. des resultierenden Anthrons mit Zn-Staub-NaOH u. Oxydation des erhaltenen 6-Chlor-1,2-benzanthracens (gelbe Platten aus Bzl., F. 158,8—159,0°, Sintern bei 153°) mit $Na_2Cr_2O_7$, aus Essigsäure F. 201,0 bis 202,0°. Bei Verss., das Chinon direkt aus 1-p-Chlorbenzoyl-2-naphthoesäure darzustellen, wurde bei der Schmelze mit $AlCl_3 + NaCl$ *7-Chlor-1,2-benzanthrachinon*, F. 225°, erhalten. — *6-Chlor-1,2-benzanthracen*, $C_{16}H_{11}Cl$, durch Red. des vorigen Chinons nach COOK (vgl. C. 1932. I. 2465), Platten aus Bzl.-A., F. 160,6—161,8°. (J. Amer. chem. Soc. 61. 244—47. 6/2. 1939. Columbus, O., Univ.)

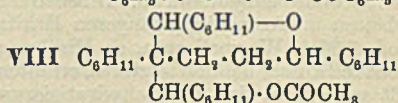
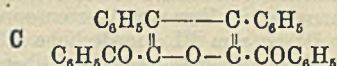
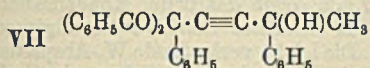
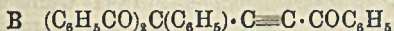
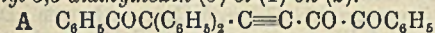
SCHICKE.

Hans Kleinfeller, *Zur Kenntnis der Dehydratisierung von Acetylenglykolen*. Es wurde früher (vgl. C. 1929. II. 412) festgestellt, daß das aus Benzil u. Acetylenbis-magnesiumbromid entstehende 1,2,5,6-Tetraphenylhexin-(3)-diol-(2,5)-dion-(1,6) (I) leicht in ein Dehydratisierungsprod. $C_{30}H_{20}O_3$ (II) umgewandelt werden kann, u. Vff. versuchten nun, durch Isolierung definierter Zwischenstufen einen Einblick in den Rk.-Mechanismus, der als eine „Pinakolinumlagerung“ aufgef. wurde, zu gewinnen. Bei der W.-Abspaltung aus I konnten eine Reihe von mit II isomeren Verbb. isoliert werden, die zueinander in folgender Weise in Beziehung gebracht werden konnten:



Während II mit HCl u. — neben Benzil — bei der Halogenierung von I gebildet wird, entstehen bei Einw. von konz. H_2SO_4 die Isomeren III, IV u. V. Bei gleicher Behandlung lagert sich II in VI um, es wird durch Oxydation mit $KMnO_4$, unter gleichzeitiger Bldg. von Benzil, zu etwa 50% in V verwandelt. Schließlich wird IV durch $NH_2OH \cdot HCl$ in sodaalkal. Lsg. in V umgelagert. Für die Struktur der Dehydratisierungsprod. kommt sowohl eine Umlagerung unter Erhaltung der dreifachen Bindung, die zu Verbb. der Konst. A u. B führen würde, als auch eine solche, die unter Verlagerung der dreifachen Bindung in zwei Doppelbindungen zu Furanderiv. führen würde, in Betracht. Auf Grund der Bldg. eines formal dem Trioxim entsprechenden Deriv. wurde früher II als 1,2,2,6-Tetraphenylhexin-(3)-trioxim-(1,5,6) (A) formuliert, es gelang jedoch jetzt nicht, die 3 CO-Gruppen in anderer Weise zu charakterisieren, da stets nur ein Monosemicarbazon erhalten wurde u. Verss. zur Darst. eines Chinoxalinderiv. negativ verliefen; durch alkoh. KOH wird II glatt unter Verbrauch von 2 Mol gespalten. Können diese Beobachtungen auch aus den bes. Merkmalen der Konst. A erklärt werden, so zwingen sie doch zu gewissen Vorbehalten gegenüber der aus dem „Trioxim“ gezogenen Schlußfolgerung. Von den in Betracht gezogenen Furanstrukturen kann gegebenenfalls für II nach dem Ergebnis der hydrolyt. Spaltung (nur α -ständige C_6H_5CO -Gruppen werden durch Verseifung vom Furanring abgespalten) nur Konst. C in Frage kommen, dessen Synth. jedoch bisher nicht gelang, so daß kein direkter Vgl. möglich ist. Abbau mit Oxydationsmitteln führte ebensowenig wie Verseifung durch Alkali zu definierten Abbauprodukten. In der Konst. A finden demnach die Eigg. dieses Stoffes bislang ihren besten Ausdruck. Der Verbrauch von 3 Mol Alkali bei der hydrolyt. Spaltung von V deutet mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Formulierung als 1,1,3-Tribenzoyl-1-phenylpropin-(2) (B) hin; das neben Benzoesäure als Spaltprod. zu erwartende Benzylacetylen konnte jedoch nicht eindeutig identifiziert werden, u. auch Oxydationsverss. waren ohne Erfolg. Der Bldg. von Ketoderiv. setzt V noch größeren Widerstand entgegen als II; nur mit CH_3MgBr konnte eine CO-Gruppe unter Bldg. eines entsprechenden Carbinols (VII) erfaßt werden. Bei der katalyt. Hydrierung in Eisessig werden insgesamt 17 Mol H_2 verbraucht, u. die Isolierung des Hydrierungsprod. als Monoacetat eines inneren Anhydrids (VIII) steht in Übereinstimmung mit Formulierung B u. schließt eine Furanstruktur aus. Vollzieht sich die Dehydratisierung von I einerseits zu II unter Austausch von Phenyl u. Hydroxyl, andererseits zu V unter Austausch von Benzoyl u. Hydroxyl, so entspricht die Umlagerung von II in V einem nochmaligen Platzwechsel zwischen Benzoyl u. Phenyl. Da die Reindarst. von III, IV u. VI

schwierig ist, u. nur geringe Mengen zur Verfügung standen, wird auf eine Erörterung der Struktur dieser Verb. verzichtet. Bei der Umsetzung von Acetylenbismagnesiumbromid mit aliph. u. arom. Diketonen konnte nur im Falle des 4,4'-Dibrombenzils ein dem I analog konstituiertes Rk.-Prod., das 1,2,5,6-Tetra-[p-bromphenyl]-hexin-(3)-diol-(2,5)-dion-(1,6) erhalten werden, das jedoch nicht dehydratisierbar war. Von den in diesem Zusammenhang dargestellten Ketonalkoholen der Acetylenreihe werden beschrieben: 1,2-Di-[p-bromphenyl]-butin-(3)-ol-(2)-on-(1), 3-Methylpentin-(4)-ol-(3)-on-(2), 6-Acetyl-3-methylhepten-(6)-in-(4)-ol-(3)-on-(2), 5-Methylheptin-(6)-ol-(5)-on-(2) u. 4-Methyl-3,3-diäthylhexin-(5)-ol-(4)-on-(2).

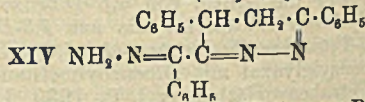
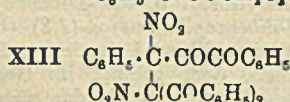
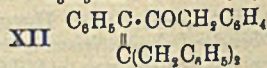
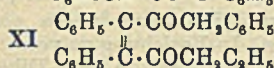
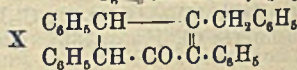
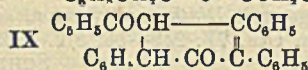
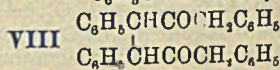
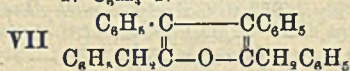
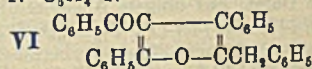
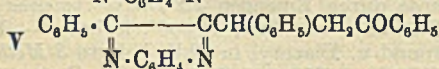
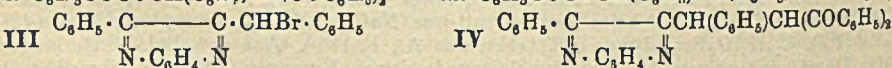
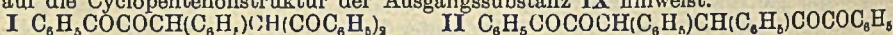


Versuche. 1,2,2,6-Tetraphenylhexin-(3)-trion-(1,5,6) (II), aus I in Chlf. oder Eisessig mit Br₂, umkryst. aus A., aus der Mutterlauge Benzil; Monosemicarbazon, C₃₀H₂₃O₃N₃, gelbe Krystalle aus A., F. 242° (Zers.). — Durch kurzes Erwärmen von I mit konz. H₂SO₄ auf 80° wurden erhalten: 1,1,3-Tribenzoyl-1-phenylpropin-(2) (V), Nadelchen bzw. Blättchen aus Bzl., F. 264°, das Isomere III, C₃₀H₂₀O₃, rhomb. Platten aus Bzl., F. 228°, u. das Isomere IV, C₃₀H₂₀O₃, gelbe Pyramiden aus Bzl., F. 178°. — Durch 1-std. Erwärmen in konz. H₂SO₄ wird II in Verb. VI, C₃₀H₂₀O₃, Blättchen aus A., F. 230°, umgelagert. — Umlagerung von II in V, durch schwaches Erwärmen mit acet. KMnO₄; als Nebenprod. entstand Benzil. — Umlagerung von IV in V, durch Kochen mit NH₂OH·HCl in sodaalk. Lösung. — 1,1-Dibenzoyl-1,4-diphenylpentin-(2)-ol-(4) (VII), C₃₇H₂₂O₃, aus V mit CH₃MgBr in Ä., Stäbchen aus A., F. 218°. — Katalyt. Hydrierung von V in Eisessig (+ PtO₂) lieferte Verb. C₃₀H₁₆O₃ (VIII), farbloser, glasharter Lack, der nicht kristallisierbar ist. — α-Benzoyl-β,β'-diphenylfuran, C₂₃H₁₆O₂, β,β'-Diphenylfuran-α-carbonsäure wurde mit PCl₅ in das Säurechlorid (gelbe Nadeln aus Lg., F. 155 bis 156°) übergeführt u. dieses mit Bzl. (+ AlCl₃) umgesetzt, sternchenförmige Drusen aus A., F. 128°; verbraucht bei der Verseifung 1 Mol KOH. — 1,2,5,6-Tetra-[p-bromphenyl]-hexin-(3)-diol-(2,5)-dion-(1,6), C₃₀H₁₈O₄Br₄, aus Acetylenbismagnesiumbromid mit 2 Mol 4,4'-Dibrombenzil in Chlf., verfilzte Nadeln aus Bzl., F. 232°; ist beständig gegen alk. HCl, liefert mit konz. H₂SO₄ unter Umlagerung Verb. C₃₀H₁₆O₄Br₄, gelbe Stäbchen, F. 206°; liefert beim Kochen mit wss. NaOH 1,4-Di-[p-bromphenyl]-butin-(2)-diol-(1,4), C₁₇H₁₂O₂Br₂, dünne Blättchen aus A., F. 181°. Aus den Bzl.-Mutterlauge der Darst. des obigen Acetylenglykols wurde durch Einengen 1,2-Di-[p-bromphenyl]-butin-(3)-ol-(2)-on-(1), C₁₉H₁₀O₂Br₂, gelbe Blättchen aus Bzl., F. 208°, isoliert. — Rk. von mol. Mengen Acetylenbismagnesiumbromid u. Diacetyl in Chlf. lieferte 3-Methylpentin-(4)-ol-(3)-on-(2), C₈H₈O₂, gelbstichige Fl., Kp.₁₈ 95°. u. 6-Acetyl-3-methylhepten-(6)-in-(4)-ol-(3)-on-(2), C₁₀H₁₂O₃, aus A. F. 179°. — 5-Methylheptin-(6)-ol-(5)-on-(2), C₈H₁₂O₂, aus Acetylenbismagnesiumbromid mit Acetylaceton, Kp.₁₅ 75°. — 4-Methyl-3,3-diäthylhexin-(5)-ol-(4)-on-(2), C₁₇H₁₈O₂, wie voriges mit Diäthylacetylaceton, schwach gelbes schweres Öl, Kp.₇₆₀ 135° (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 249—56. 8/2. 1939. Kiel. Univ.)

SCHICKE.

Hans Kleinfeller und Hermuth Trommsdorff, Abweichungen vom Furanringschluß bei der Dehydratisierung von 1,4-Diketonen. In Beziehung zu vorst. referierter Arbeit war die Synth. von α,β'-Dibenzoyl-α',β'-diphenylfuran u. α,α'-Dibenzoyl-β,β'-diphenylfuran erwünscht, die aus 1,3-Diphenyl-4,4-dibenzoylbutandion-(1,2) (I) bzw. 1,3,4,6-Tetraphenylhexantetrion-(1,2,5,6) (II) erhältlich sein sollten. I wurde aus Phenylbrombenzylglyoxal mit Dibenzoylmethan-Na gewonnen, doch gelang, im Gegensatz zum Tetrabenzoylathan (vgl. C. 1939. I. 1550), die Überführung in das zugehörige Furanderiv. nicht. Da nach KOHLER u. BARNES (vgl. C. 1934. I. 1646) Phenylbenzylglyoxal leicht O-Acyl- u. O-Alkylderiv. liefert, wurde geprüft, ob I die angemommene Struktur besitzt; die beiden Chinoxalinderiv. III u. IV beweisen jedoch, daß weder die Bromierung des Phenylbenzylglyoxals, noch die Rk. des Bromids mit Dibenzoylmethan-Na eine Veränderung der 1,2-Diketongruppierung bewirkt, u. weiterhin stellt die Spaltung von IV in 1 Mol Benzoesäure u. V die für I angemommene Konst. außer Zweifel. Für die Tatsache, daß I den Furanringschluß nicht eingeht, machen Vff. ster. Gründe verantwortlich; von den theoret. möglichen, im Verhältnis der cis-trans-Isomerie

zueinander stehenden vier Enolformen von I besitzt nur eine die zur Dehydratisierung notwendige Konfiguration, u. während in der dem Dibenzoylmethan entsprechenden Mol.-Hälfte offenbar ein rascher Wechsel des Enolhydroxyls von der cis- in die trans-Stellung u. umgekehrt erfolgen kann, scheint die unmittelbare Nachbarstellung der Acylgruppe zur enolisierbaren CO-Gruppe in der anderen Mol.-Hälfte bevorzugt eine einseitige Enolisierung nach der trans-Stellung zu bewirken. Da die Darst. von II (vgl. KOHLER u. BARNES, l. c.) schwierig ist, u. Vff. zu anderen Befunden kamen, ist nicht nachzuprüfen, ob sich II wie I verhält, doch ist kaum anzunehmen, daß das entsprechende Furanderiv. auf diese Weise zugänglich sein wird. Es erschien aussichtsreicher zu den benzylierten Furanen über entsprechende Benzylverb. (VI u. VII) zu gelangen. Das zur Darst. von VI erforderliche *1,3-Diphenyl-4,4-dibenzoylbutanon-(2)* (VII) wurde aus Monobromdibenzylketon u. Dibenzoylmethan-Na erhalten, doch ist hierzu rasches Arbeiten u. Vermeidung längerer Erhitzens nötig, da sonst das prim. Kondensationsprod. 1 Mol. W. verliert u. so Mischungen von VII u. seines Dehydratisierungsprod., eventuell ausschließlich letzteres, erhalten werden. Die leicht verlaufende W.-Abspaltung läßt vermuten, daß im Dehydratisierungsprod. kein Furanderiv., sondern ein Cyclopentenonderiv. (IX) vorliegt, eine Vermutung, die durch folgende Befunde verstärkt wird. Bei der Rk. der Na-Verb. des Dibenzylketons mit J₂ oder mit Monobromdibenzylketon ist das erwartete Diketon VIII nicht isolierbar; an seiner Stelle tritt die um 1 Mol. W. ärmere Verb. auf (daneben gelegentlich XI), so daß auch hier die Cyclopentenon-bldg. (X) bevorzugt wird, eine Annahme, die den folgenden Befunden entspricht. Substitution durch Halogen ist nur bei X möglich, bei IX aber undurchführbar; in Analogie zu Befunden von KOHLER u. JONES (J. Amer. chem. Soc. 41 [1919], 1249) sollten die Furanderiv. VI u. VII beide der Substitution zugänglich sein. Ferner wurde gefunden, daß bereits Dibenzylketon unter Einw. von Alkoholatlsgg., also Bedingungen, wie sie der Bldg. von X aus VIII entsprechen, eine zur Cyclopentenonbldg. analoge Umwandlung in das ungesätt. bimol. Kondensationsprod. XII erleidet. Von konz. HNO₃ werden IX u. X heftig angegriffen, wobei IX eine formal die Konst. XIII besitzende Verb. liefert, ein Ergebnis, das mit der Furanformulierung VI nicht in Einklang zu bringen sein dürfte. Die KMnO₄-Oxydation von IX verläuft erwartungsgemäß uneinheitlich; zweifellos steht das Auftreten stark gefärbter Oxydationsprod. im Zusammenhang mit der Cyclopentadienonstufe, wenn auch kein Deriv. desselben isolierbar war. Es gelang jedoch aus dem Rk.-Gemisch mit Hydrazinhydrat Verb. XIV abzuscheiden, die mit Sicherheit auf die Cyclopentenonstruktur der Ausgangssubstanz IX hinweist.

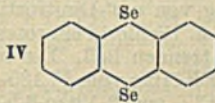
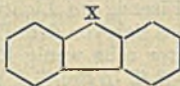


Versuche. *1,3-Diphenyl-4,4-dibenzoylbutandion-(1,2)* (I), C₃₀H₂₂O₄, aus Phenylbrombenzylglyoxal mit Dibenzoylmethan-Na in Aceton, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 138°; wird durch HCl (+ ZnCl₂ in Eisessig oder Essigsäureanhydrid) bzw. konz. H₂SO₄ nicht angegriffen. — *2-Phenyl-3-brombenzylchinoxalin* (III), C₂₁H₁₅N₂Br, aus Phenylbrombenzylglyoxal mit o-Phenylendiamin, aus A. F. 109—110°. — *2-Phenyl-3-[(α-phenyl-β,β-dibenzoyl-äthyl)-chinoxalin* (IV), C₃₆H₂₆O₂N₂, aus I u. o-Phenylendiamin, aus A. F. 176°. — *2-Phenyl-3-[(α-phenyl-β-benzoyl-äthyl)-chinoxalin* (V), C₂₉H₂₂O₂N₂, aus vorigem mit Ba(OH)₂ in Methanol, gelbliche Nadeln aus A., F. 148°. — *1,3-Diphenyl-*

4,4-dibenzoylbutanon-(2), C₃₀H₂₄O₃, aus Monobromdibenzylketon mit Dibenzoylmethan-Na, verfilzte Nadeln aus A., F. 138°, aus den Mutterlaugen IX, von dem durch Umlösen aus A. getrennt wird. Beim Erhitzen der Rk.-Komponenten auf dem W.-Bad wird ausschließlich IX erhalten. — 3-Benzoyl-1,2,4-triphenylcyclopenten-(1)-on-(5) (IX), C₃₀H₂₀O₂, aus vorigem in Eisessig durch Einleiten von HCl beim Kp., Prismen aus A., F. 192°; bildet kein Hydraton u. Phenylhydrazon, wird durch Br₂ nicht angegriffen. — 2-Benzyl-1,3,4-triphenylcyclopenten-(1)-on-(5) (X), C₃₀H₂₄O, 1. aus Dibenzylketon-Na (dargestellt mit NaNH₂) mit J₂ in Ä. {gelegentlich entsteht hierbei das 1,2-Bis-[phenylacetyl]-1,2-diphenyläthylen (XI), C₃₀H₂₄O₂, Nadelchen aus A., F. 196—197°}, 2. aus Dibenzylketon-Na mit Monobromdibenzylketon (auch hierbei entsteht eventuell XI), aus Methanol, F. 147—148°; bildet kein Hydraton u. Phenylhydrazon, bei Bromierung in Chlf. entwickelt HBr, doch ist das harzige Rk.-Prod. nicht kristallisierbar. — 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-2-phenylacetyläthylen (XII), C₃₀H₂₆O, aus Dibenzylketon mit C₂H₅ONa, Kp. 220—240°, bildet eine gelbe kolophoniumähnliche M.; im Vorlauf unverändertes Dibenzylketon, Benzoesäure u. Dibenzylcarbinol. — Nitroverb. C₃₀H₂₀O₆N₂ (XIII), aus IX mit konz. HNO₃, aus organ. Lösungsmitteln nicht unverändert umzukrystallisieren, Reinigung durch Lösen in konz. HNO₃ u. Fällen u. Waschen mit W., erweicht bei 80—85°, wird bei 120° unter Gasentw. völlig zerstört. — Oxydation von IX mit acet. KMnO₄ auf dem W.-Bad lieferte nach Abtrennung von Benzoesäure u. Umsetzung des ätherl. Anteils mit alkoh. Hydrazinhydrat das Hydraton des 6-Benzoyl-3,5-diphenyl-dihydropyridazins (XIV), C₂₃H₂₀N₄, Krystallpulver aus Pae., Zers. 160—170° (unter Gasentw.). (Ber. dtsch. chem. Ges. 72. 256—62. 8/2. 1939.) SCHICKE.

N. M. Cullinane, A. G. Rees und C. A. J. Plummer, Darstellung analoger organischer Derivate von Schwefel, Selen und Tellur. Diphenylsulfid (I) entstand entweder durch Diazotierung von 2-Aminodiphenylsulfid u. Behandlung der Diazoverb. mit 50%ig. H₂SO₄ oder durch Erhitzen von Diphenylselenid (II) mit Schwefel. I reagierte mit Acetylchlorid in Ggw. von AlCl₃ unter Bldg. von 3,6-Diacetyl-diphenylsulfid. Das zur Darst. von II analog I benötigte 2-Nitrodiphenylselenid konnte durch Kondensation von o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit Selenophenolnatrium oder besser durch Umsetzung von o-Chlornitrobenzol mit Selenophenolkalium gewonnen werden. Das daraus durch Red. erhaltene 2-Aminodiphenylselenid wurde diazotiert u. mit 50%ig. H₂SO₄ behandelt, gab jedoch kein II, sondern eine Mischung von Diphenyldiselenid u. benzolseleniger Säure. Erst bei Anwendung von konzentrierterer H₂SO₄ konnte II, wenn auch nur in geringer Menge, isoliert werden. Dagegen konnte Selenanthren (IV) durch Erhitzen mit Kupferbronze in guter Ausbeute in II übergeführt werden. Bei der Einw. von S, Se oder Te auf Diphenylsulfon trat unter SO₂-Abspaltung Bldg. von I, II bzw. III ein.

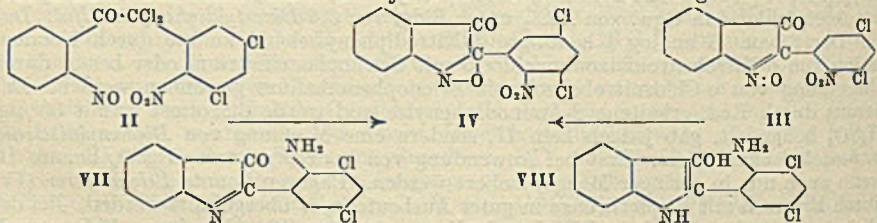
- I X = S
 II X = Se
 III X = Te



Versuche. Diphenylsulfid (I). a) Lsg. von 2-Aminodiphenylsulfid in heißer verd. H₂SO₄ wird nach schneller Abkühlung mit NaNO₂ bei 0° diazotiert, wobei Abscheidung des Diazoniumsalzes in gelben Nadeln; Mischung wird in so viel H₂SO₄ gegossen, daß Endkonz. 50% beträgt, 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit W.-Dampf dest. u. aus dem Destillat I mit NaOH gefällt. Aus A. Nadeln, F. 99°. b) durch gelindes Kochen einer Mischung von II u. S u. W.-Dampfdestillation. — 3,6-Diacetyl-diphenylsulfid, C₁₆H₁₂O₂S. Durch 2-std. Kochen einer Mischung von I, CH₃COCl u. AlCl₃ in CS₂. Der nach Entfernung von CS₂ u. Zugabe von HCl gebildete ölige Rückstand wird mit Ä. gewaschen u. mit Aceton extrahiert. Hieraus schwach gelbe Nadeln, F. 210°. — Diphenylsulfon-3,6-dicarbonsäure, C₁₂H₈SO₂(COOH)₂. Mischung aus vorst. Verb., Bleichpulver u. verd. NaOH wird 3 Stdn. auf 70°, nach Zugabe von mehr Bleichpulver noch 2 Stdn. auf 100° erhitzt, Rückstand mit heißer wss. NaOH ausgezogen u. mit konz. HCl angesäuert. Nd. durch Lösen in NaOH u. Fällen mit Säure gereinigt. Kleine Nadeln, F. höher als 400°. — 2-Nitrodiphenylselenid. Durch Zugabe von KOH zu Lsg. von o-Chlornitrobenzol u. Selenophenol in Ä. u. 12-std. Kochen in N₂-Atmosphäre. Nd. aus Aceton-A. umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln, F. 92°. — 2-Aminodiphenylselenid. Durch Red. vorst. Verb. mit Eisenfeile, FeCl₃ u. Wasser. Mit verd. HCl extrahiert, durch NaOH gefällt u. mit W.-Dampf destilliert. Aus dem äther. Auszug des Destillats Nadeln, F. 36°. Hydrochlorid, Nadeln, F. 163°. — Diphenylselenid (II). a) Analog der Darst. von I. Aus dem Destillat der W.-Dampfdest. mit NaOH Nd., aus A. um-

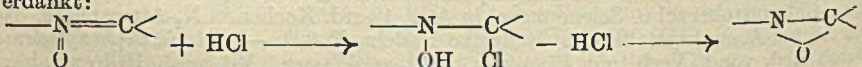
kryst., gelbe Nadeln von *Diphenyldiselenid*, F. 63°. Durch Ansäuern des alkal. Filtrats Nd. von *benzolseleniger Säure*, aus A. in gelben Nadeln, F. 124°. Kein II. Durch Anwendung von 85%ig. H₂SO₄, 1½-std. Rühren bei 45—50°, auf Eis gießen, mit festem Na₂CO₃ alkal. machen u. W.-Dampfdest. geringe Menge von II in Nadeln, F. 71°. b) Durch langsames Erhitzen einer Mischung von Diphenylendisulfon u. Se auf den F. bis zur beendeten SO₂-Entw. Bldg. von *Selenanthren* (IV). Aufarbeitung nach KRAFFT u. KASCHAU (Ber. dtsch. chem. Ges. 29 [1896]. 443). Durch 4-std. Erhitzen von IV mit Kupferbronze in N₂-Atmosphäre auf 230°, Extraktion des Prod. mit heißem Aceton u. W.-Dampfdest. des Verdampfungsrückstandes Gewinnung von II, aus A. umgelöst. — *Diphenyltellurid*. Durch Erhitzen einer Mischung von Diphenylsulfon u. Te in CO₂-Atmosphäre bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Mit heißem Aceton extrahiert, verdampft, mit A. gewaschen u. Verdampfungsrückstand mit W.-Dampf destilliert. Aus PAe. Nadeln, F. 93°. (J. chem. Soc. [London] 1939. 151—53. Jan. Cardiff, Univ. Coll.) WEEDEN.

Paul Ruggli und Hans Zaeslin, *Darstellung eines chlorhaltigen Küpenfarbstoffs aus o,o'-Dinitrotolan*. 37. Mitt. über Stickstoffheterocyklen. (36. vgl. C. 1939. I. 411.) Das aus o,o'-Dinitrotolan bei der Chlorierung in Chlf. entstehende *2-Nitro-3,5-dichlor-2'-nitrosobenzildichlorid* (II) ging durch Einw. von NaJ in Aceton in ein Isoisatogen (IV) über, wobei 2 J-Atome frei wurden. Das zu IV gehörende echte, chinoide Isatogen III entstand in kleiner Menge beim Chlorieren von Dinitrostilben neben dem n. Dinitrostilbendichlorid u. lieferte beim Erwärmen mit alkoh. HCl IV. Durch SnCl₂ in Eisessig-HCl wurde IV zu 2 Verb., C₁₄H₈O₄N₂Cl₂ u. C₁₄H₈ON₂Cl₂, red., von denen die erstere mit katalyt. erregtem Wasserstoff oder durch Einw. von Phenylhydrazin bzw. Zn-Staub u. Eisessig unter Aufnahme von 6 H-Atomen eine Küpe ergab, in der die Verb. VIII vorliegt, die durch Einw. von Luft nach Zusatz von NH₃ in den Farbstoff VII überging. VII konnte noch besser durch katalyt. Red. von II oder IV dargestellt werden.



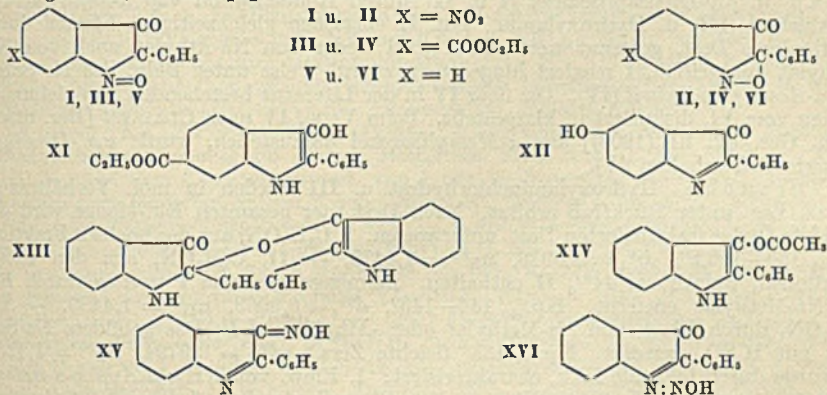
Versuche. *2-(2'-Nitro-3',5'-dichlorphenyl)-isatogen* (III), C₁₄H₈O₄N₂Cl₂, bei der Chlorierung von o,o'-Dinitrostilben in Eisessig im Lichte einer Bogenlampe entstand neben dem n. Dichlorid ein rotes Prod., das sich von dem Dichlorid durch Auskochen mit Essigester trennen ließ. Die in Essigester sehr wenig lösl. Verb. kryst. aus Bzl. als granatrotter Körper vom F. 185—186°. — *2-(2'-Nitro-3',5'-dichlorphenyl)-isatogen* (IV), C₁₄H₈O₄N₂Cl₂, aus 2-Nitro-3,5-dichlor-2'-nitrosobenzildichlorid (II) (vgl. C. 1938. II. 3918) in Aceton mit NaJ. Ausbeute 91%. Aus Eisessig gelbliche Nadeln vom F. 177°. IV wurde auch aus III durch Kochen mit alkoh. HCl erhalten. — *(2-Amino-3,5-dichlorphenyl)-indolon*; *violettschwarzer Küpenfarbstoff VII*, C₁₄H₈ON₂Cl₂, aus II durch Red.; am besten jedoch aus IV durch Hydrierung in Essigester-A.-W. mit Ni-Katalysator. Die gelbe Küpe wurde vom Katalysator filtriert, das Filtrat ammoniakal. gemacht u. Luft durchgesaugt. Es entstand VII in einer Ausbeute von 56%. Violettschwarze Nadeln mit grünlichem Glanz aus Lg., F. 203—204°. Das Semicarbazon konnte nicht ganz aschefrei erhalten werden. (Helv. chim. Acta 22. 134—39. 1939. Basel, Univ.) HEIMHOLD.

Paul Ruggli, E. Caspar und B. Hegedüs, *Über Isoisatogene*. 38. Mitt. über Stickstoffheterocyklen. (37. vgl. vorst. Ref.) Für das aus dem tiefroten *2-Phenyl-6-nitroisatogen* (I) mit alkoh. HCl entstehende gelbe Isomere wurde früher (Ber. dtsch. chem. Ges. 52 [1919]. 1) die Formel II vorgeschlagen, die folgendem Rk.-Ablauf ihre Bldg. verdankt:



Diese Umwandlung wurde beim *2-Phenyl-6-carbäthoxyisatogen* (III → IV) genauer untersucht u. auch beim *2-Phenylisatogen* selbst (V → VI) beobachtet. Durch Mol.-Gew.-Bestimmungen konnte für IV u. VI die einfache Mol.-Größe bewiesen werden.

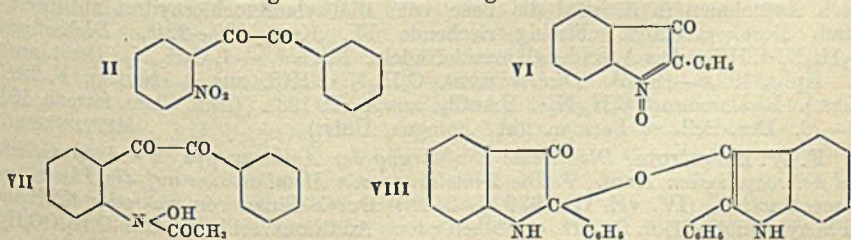
Die Dreiringformel wird durch das Ergebnis der Red. gestützt. IV ergab dabei das entsprechende Indoxyl XI, während aus VI dieselben Prodd. wie aus V erhalten wurden, das von KALB u. BAYER (Ber. dtsh. chem. Ges. 45 [1912]. 2150) beschriebene Additionsprod. XIII u. (durch katalyt. Red. in Acetanhydrid) XIV. Demnach ist auch eine Phenolform XII, die aus V durch Aufspaltung zum o-Hydroxylaminobenzil, Umlagerung zum p-Aminophenol u. W.-Abspaltung entstehen könnte, unmöglich. Überdies könnte eine phenol. Gruppe nicht nachgewiesen werden. Bei der Oximierung von V wurden das C-Oxim mit 15%, das N-Oxim (XVI) mit 37% Ausbeute erhalten, während VI neben geringen Mengen Oxim des 2-Phenylindolons (XV), durch die Red.-Wrkg. des Hydroxylamins gebildet, als Hauptprod. XVI lieferte.



Versuche. 2-Phenyl-6-carbälhoxyisatozen (IV), die beste Darst.-Meth. wurde in Reihenvers. ermittelt. Aus III im Rohr mit A. u. etwas konz. H₂SO₄ bei 100° während 17—19 Stdn.; aus 3,6 g III in 150 ccm A. mit 5,4 ccm konz. H₂SO₄ wurden 3,2 g IV erhalten. Gelbstichige Nadelbüschel vom F. 100,5°. Red. mit Zn-Staub u. Eisessig ergab 2-Phenyl-6-carbälhoxyindoxyl vom F. 182—188°. — 2-Phenylisatozen (VI), C₁₄H₉O₂N, aus 2-Phenylisatozen analog dem vorigen. Hellorange-farbene Nadeln aus A., F. 93°. Durch Red. von VI mit Zn-Staub u. Eisessig entstand XIII, in Acetanhydrid durch Hydrierung mit RANEY-Ni als Katalysator wurde 2-Phenylacetylindoxyl vom F. 108° gebildet. Die Oximierung von VI mit Hydroxylaminchlorhydrat in A. lieferte etwas Oxim des 2-Phenylindolons (XV) (C₁₄H₁₀ON₂) vom Zers.-Punkt 260° u. in der Hauptsache das N-Oxim von V (XVI) (C₁₄H₁₀O₂N₂), gelbliche Krystalle vom F. 172—173°. (Helv. chim. Acta 22. 140—46. 1939. Basel, Univ.)

HEIMHOLD.

Paul Ruggli und B. Hegedüs, Die Reduktion des o-Nitrobenzils und eine weitere Synthese des 2-Phenylisatozens. 39. Mitt. über Stickstoffheterocyklen. (38. vgl. vorst. Ref.) o-Nitrotolan konnte mit CrO₃ in sd. Eisessig in einer Ausbeute von 32% zum o-Nitrobenzil (II) oxydiert werden. Bei der katalyt. Red. von II wurden 4 H-Atome schnell, 2 weitere nur sehr langsam aufgenommen. Abbrechen der Red. nach der Aufnahme von 4 H-Atomen ergab als Rk.-Prod. 2-Phenylisatozen (VI), das aus dem prim. gebildeten Hydroxylaminobenzil durch W.-Abspaltung entstanden sein muß. Bei der katalyt. Red. in Acetanhydrid wurde das Hydroxylaminobenzil als N-Acetylderiv. (VII) abgefangen. Hydrierung von II in Essigester-A.-W. ergab den KALB-BAYER-Körper (VIII), dessen Bldg. auf die Red. von VI zurückzuführen ist. Auch bei der chem. Red. von II mit Zn u. Essigsäure war das einzige isolierte Red.-Prod. VIII.



Versuche. *o*-Nitrobenzil (II), C₁₄H₉O₄N, aus *o*-Nitrotolan in sd. Eisessig mit einem Überschuß an CrO₃. Ausbeute 32% reines Prod.; aus A. grünstichig gelbe Nadelchen vom F. 100°. Die Hydrierung von II in Essigester-W. mit RANEX-Ni als Katalysator ergab in einer Reinausbeute von 34% 2-Phenylisatogen (C₁₃H₉O₂N) (VI). Dagegen entstand in Acetanhydrid aus II bei der Hydrierung neben VI Acetyl-*o*-hydroxylaminobenzil (VII), C₁₆H₁₃O₄N, das aus A. in Nadelchen vom F. 169—171° (Zers.) kristallisierte. Bei der Red. von II in Eisessig mit Zn-Staub wurde VIII erhalten. (Holv. chim. Acta 22. 147—50. 1939. Basel, Univ.) HEIMHOLD.

Romeo Justoni, *Über Dimethylisoxazole und über α-Acetylpropionitril*. Darst. von α,β- u. β,γ-Dimethylisoxazol (I u. II) durch Kondensation von α-Methylacetylacetaldehyd (III) u. Hydroxylamin. I u. II entstehen gleichzeitig u. können durch fraktionierte Dest. getrennt werden. II wird weder von Na-Äthylat noch von Na-Methylat angegriffen, I reagiert hingegen in energ. Weise unter Bldg. des Na-Salzes von α-Acetylpropionitril (IV). Die über IV in der Literatur bestehenden Abweichungen werden vom Vf. diskutiert u. klargestellt. Beim Vers., IV nach CLAISEN [Ber. dtsch. chem. Ges. 42. 61 (1909)] aus α-Methylisoxazol darzustellen, wurde α,α'-Dimethylacetacetoneitril erhalten (V).

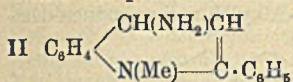
Versuche. Hydroxylaminchlorhydrat u. III werden in mol. Verhältnis u. in wss. Lsg. unter Rückfluß erhitzt. Nach Dest. der gesamten Rk.-Menge wird das gebildete Öl der fraktionierten Dest. unterworfen. I, C₆H₇ON, aus der hochsd. Fraktion, Kp.₇₅₉ 150—150,2°, $d_{20}^{20} = 1,0016$, $n_D^{20} = 1,4470$. — II, C₅H₇ON, aus den tiefsd. Fraktionen, welche ca. 44% II enthalten. Beimengungen von I werden durch Rk. mit Na-Methylat entfernt. Kp.₇₅₉ 144—145°, $d_{20}^{20} = 0,9968$, $n_D^{20} = 1,4430$. — IV, C₆H₇ON, durch Einw. von Na-Methylat oder -Äthylat auf I. Das gebildete Na-Salz wird mit H₂SO₄ zersetzt. Kp.₇₄₇ 183° (leichte Zers.), $d_{20}^{20} = 0,9794$, $n_D^{20} = 1,4239$. IV wurde durch folgende Rkk. charakterisiert: 1. Einw. von NH₃; β-Amino-α-methylcrotonitril, aus Bzl. F. 124—125°. 2. Mit Phenylhydrazin: 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazol, aus A., F. 105°. Daraus Benzoylderiv., aus Bzl. Nadeln, F. 196°. 3. Semicarbazon, F. 153°. 4. *p*-Nitrophenylhydrazon, C₁₁H₁₂O₂N₄, aus A. gelbliche Schuppen, F. 147°. Diese Rk. wurde zur Best. des Reinheitsgrades von I benutzt. 5. α-Methylacetacetamid durch Einw. von trockenem HCl in die absol. äther.-alkoh. Lsg. von IV u. Erhitzen des gebildeten Imidoäthyläthers. Aus Ligroin u. PAc., F. 72 bis 73°. — V, C₆H₉ON, 1. Aus α-Methylisoxazol, Na-Äthylat u. JCH₃ in methanol. Lsg. (CLAISEN); 2. wie 1., jedoch ohne CH₃OH u. im Bombenrohr bei 120°; 3. aus IV u. JCH₃ im Bombenrohr bei 120°. Kp.₇₆₀ 162—163°, $d_{20}^{20} = 0,9440$, $n_D^{20} = 1,4188$. *p*-Nitrophenylhydrazon, C₂₂H₁₄O₂N₄, Nadelchen, F. 165°. (R. Ist. Lombardo Sci. Lettere. Rend. Cl. Sci. mat. natur. [3] 71. 407—24. 1938. Mailand, Techn. Hoch.) MITTENZ.

Pietro Pratesi, *Über einige N-Dialkylaminoäthylderivate des Piperidins*. Synth. von *N*-(β-Dimethylamino)-äthylpiperidin (I) u. *N*-(β-Diäthylamino)-äthylpiperidin (II). Die übliche Darst. durch Einw. von Piperidin auf die betreffenden Aminoalkoholhalogenide (vgl. C. 1931. I. 2803) ergab wegen Selbstkondensation letzterer Derivv. schlechte Ausbeuten. Vf. läßt daher freies *N*-(β-Chloräthyl)-piperidin (III) mit den wasserfreien sek. Aminen reagieren. Da die erhaltenen Verb. konstitutionell den Alkaloiden der Coniigruppe nahestehen, werden ihre pharmakol. Eigg. untersucht (Einzelheiten im Original).

Versuche. Chlorhydrat von III, C₇H₁₄NCl·HCl. 1. Durch Einw. von SOCl₂ auf *N*-(β-Oxjethyl)-piperidin (IV) in benzol. Lösung. 2. Aus IV u. konz. HCl, durch 2-std. Erhitzen im Bombenrohr auf 170°. Aus Chlf.-Aceton. F. 129—130°. Chloraurat, C₇H₁₄NCl·HAuCl₄. Aus A., F. 122—124°. — II, C₁₁H₂₄N₂. 1 Mol freie Base von III wird im Bombenrohr mit 2 Mol wasserfreiem Diäthylamin 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Aufnehmen in Ä. wird die Base vom Diäthylaminchlorhydrat abfiltriert u. durch Dest. gereinigt. Fischig riechende Fl., Kp.₇₅₀ 220—221°. Dichlorhydrat, C₁₁H₂₄N₂·2 HCl. Aus A. seidenglänzende Nadeln, F. 255°. — I, C₉H₂₀N₂. Darst. analog II. Kp.₇₅₉ 192,5—193,5°. Dichlorhydrat, C₉H₂₀N₂·2 HCl, aus A. Nadeln, F. 289,5°. (Zers.). Bichloraurat, C₉H₂₀N₂·2 HAuCl₄, aus A., F. 198°. (Ann. Chim. farmac. 1938. 63—70. Dez.-Beil. zu Farmac. ital. Bologna, Univ.) MITTENZWEI.

F. W. Bergstrom, *Die direkte Einführung der Aminogruppe in den aromatischen und heterocyclischen Kern*. V. Die Einwirkung von Metallamiden auf die Phenyl- und Benzochinoline. (IV. vgl. C. 1939. I. 2422.) Durch Einw. von Na- oder KNH₂ auf 2-Phenylchinolin (I) in fl. NH₃ entstehen zuerst Additionsverb. der Zus. C₉H₉N(C₆H₅).

MeNH₂, aus denen mit Ammoniumsalzen I regeneriert werden konnte. Beim längeren Stehen der prim. Additionsverb. mit KNH₂ in Ggw. eines größeren Überschusses an

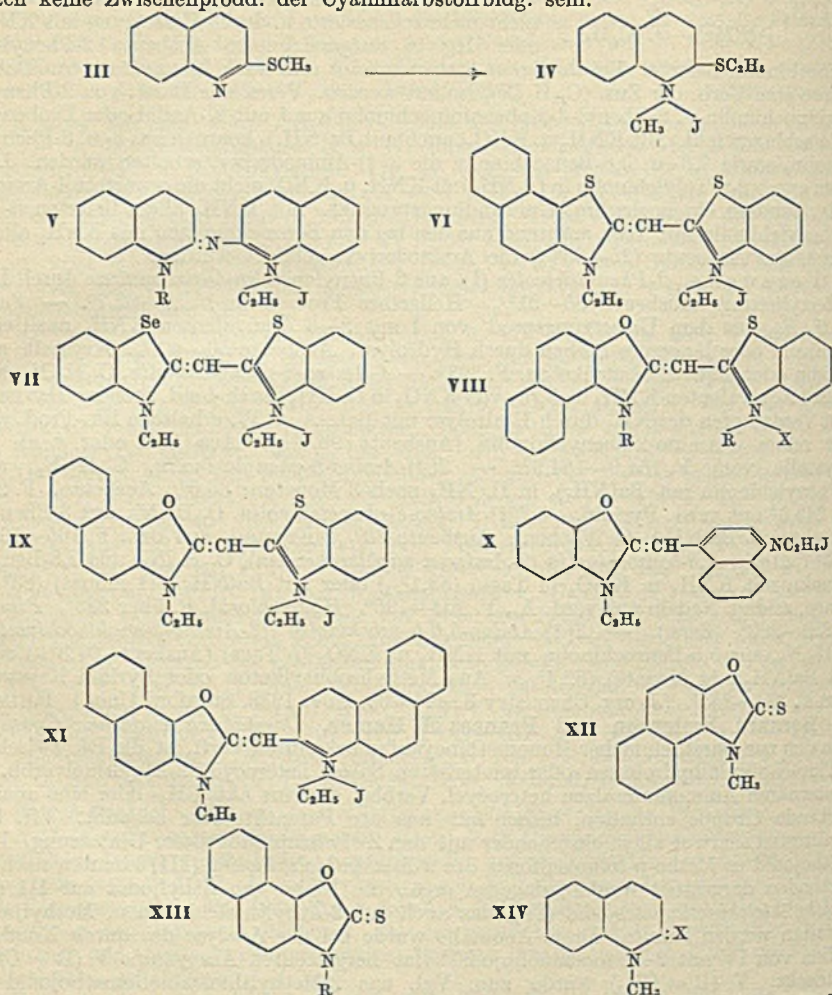


letzterem geht das Additionsprod. in eine Verb. der wahrscheinlichen Formel II über, die mit Ammonsalz I nicht mehr regenerierte u. durch Umsetzung mit KNO₃ oder Hg in ausgezeichnete Ausbeute 2-Phenyl-4-aminochinolin lieferte. Bei längerem Stehen scheint sich auch II zu zersetzen. Dabei konnte eine Verb. der Zus. (C₁₅H₁₁N₂) isoliert werden. Verss. zur Darst. von 2-Phenyl-4-anilinochinolin u. 2-Phenyl-4-diphenaminochinolin aus I mit K-Anilid oder Diphenylamid schlugen fehl. Mit KNH₂ u. KNO₃, auch mit Ba(NH₂)₂ konnten aus 6- u. 8-Phenylchinolin, sowie 7,8- u. 5,6-Benzochinolin die 2(?)-Aminoderivv. erhalten werden. Dagegen ergab 2-p-Tolylchinolin in fl. NH₃ mit KNH₂ u. KNO₃ nicht die erwartete 4-Amino-verb., sondern ein hochschm. Umwandlungsprodukt. Mit KNH₂ allein lieferten 6- u. 8-Phenylchinolin nur Teer, während aus den bei den Benzochinolin mit KNH₂ allein in mäßiger Ausbeute (25—35%) die Aminoderivv. gebildet wurden.

Versuche. 2-Phenylchinolin (I), aus 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure durch Decarboxylierung; Ausbeute 85—91%. Hellgelbes Prod. vom F. 80—82,7°. — Verb. C₃₀H₂₂N₂, aus dem Umsetzungsprod. von I mit 2—3 Äquivalenten KNH₂ nach einwöchigem oder längerem Stehen durch Hydrolyse. Ausbeute 50—60%. Krystalle aus Pyridin oder Methylisobutylketon, F. 303°. — 4-Amino-2-phenylchinolin, C₁₅H₁₂N₂, aus I mit 3 Äquivalenten KNH₂ in Ggw. von KNO₃ in fl. NH₃ durch 4-std. Stehen. Das nach dem Verdampfen des NH₃ durch Hydrolyse mit Bzl., A. u. W. erhaltene Rk.-Prod. war fast reines 4-Amino-2-phenylchinolin (Ausbeute 99,7%). Aus Bzl. oder verd. A. Krystalle vom F. 164,0—164,9°. — 2(?)-Amino-6-phenylchinolin, C₁₅H₁₂N₂, aus 6-Phenylchinolin mit Ba(NH₂)₂ in fl. NH₃ nach 3 Monaten; 86,6% Ausbeute. F. 243 bis 243,5° aus verd. Pyridin. — 2(?)-Amino-8-phenylchinolin, C₁₅H₁₂N₂, aus 8-Phenylchinolin mit Ba(NH₂)₂ (4 Wochen). Ausbeute 88%. Krystalle aus Bzl., F. 165—166°. — 2(?)-Amino-7,8-benzochinolin (2-Amino-α-naphthochinolin), C₁₅H₁₀N₂, aus 7,8-Benzochinolin mit KNH₂ u. KNO₃ (4 Tage) (83,1%) oder mit Ba(NH₂)₂ (1 Monat) (88%). Lange, seidige Nadeln aus verd. A., F. 104—105°. Hydrochlorid, F. über 288°. Pikrat, F. 259—262° (Zers.). — 2(?)-Amino-5,6-benzochinolin (2-Amino-β-naphthochinolin), C₁₅H₁₀N₂, aus 5,6-Benzochinolin mit KNH₂ u. KNO₃ (5 Tage) (Ausbeute 97,8%) oder mit Ba(NH₂)₂ (4 Monate) (62,4%). Aus Methylisobutylketon oder Pyridin Krystalle vom F. 234—235°. (J. org. Chemistry 3. 424—33. Nov. 1938. Stanford Univ.) HEIMH.

Bernard Beilenson und Frances M. Hamer, Darstellung einfacher Cyanine. Von den zur Darst. einfacher Monomethincyanine bekannten Verf. ist die Rk. zwischen μ-Thio-N-alkyldihydrobasen oder quaternären Salzen heterocycl. 2-Alkylthiolverb. u. quaternären Ammoniumsalzen heterocycl. Verb., die eine akt. CH₃- oder eine analog wirkende Gruppe enthalten, bisher nur aus der Patentliteratur bekannt. Vff. beschäftigten sich vor allem eingehender mit den Zwischenprodd. dieser Umsetzung. Das Methojodid u. Metho-p-toluolsulfonat des 2-Methylthiolchinolins (III) konnten nach n. Methoden dargestellt werden, dagegen ergab die Einw. von Äthyljodid auf III das 2-Äthylthiolchinolinmethojodid (IV), das auch aus 2-Äthylthiolchinolin u. Methyljodid erhalten werden konnte. Diese Anomalie wurde bei der Analyse des durch Kondensation von IV mit 2-Aminochinolinjodäthylat hergestellten Azacyanins V (R = CH₃) entdeckt. V (R = CH₃) wurde zum Vgl. aus 2-Methylthiolechinolinmethojodid u. 2-Aminochinolinäthojodid synthetisiert. Beim 1-Methylthiolbenzthiazol trat eine analoge Anomalie nicht auf, denn die aus 1-Methylthiolbenzthiazoläthojodid erhaltenen Farbstoffe VI, VII u. VIII (R = C₆H₅, X = J) gaben stimmende Analysen. Als Kondensationsmittel bei der Synth. der Cyanine diente K₂CO₃. Die Verb. IX, X u. XI wurden aus den entsprechenden Basen durch Einw. von Äthyl-p-toluolsulfonat in der Hitze u. Umsetzung des Rk.-Gemisches mit K₂CO₃ dargestellt. Beim Vers. zur Herst. von 2-Methylthiol-β-naphthoxazolmethojodid durch Erhitzen der Komponenten im Rohr entstand 2-Thio-1-methyl-1,2-dihydro-β-naphthoxazol (XII); in analogen Rkk. gaben 1-Methylthiol-α-naphthoxazol mit CH₃J bzw. C₂H₅J die N-alkylierten Dihydrobasen XIII (R = CH₃ bzw. C₂H₅) u. 1-Methylthiolbenzoxazol mit CH₃J 1-Thio-2-methyl-1,2-dihydrobenzoxazol. XII wurde mit Methyl-p-toluolsulfonat u. 1-Methylbenzthiazol zum Oxathiacyanin VIII [R = CH₃, X = C₆H₄(CH₃)·SO₃] umgesetzt. Daß in diesem Falle nicht das Thion, sondern dessen Alkylsalz reagiert, konnte beim 2-Thio-1-methyl-1,2-dihydrochinolin (XIV, X = S) gezeigt werden, das erst nach Einw. von Methyl-p-toluolsulfonat mit 1-Methylbenzthiazolmethojodid das Thia-2'-cyanin ergab. Dagegen setzte

sich das Chinolon XIV (X = O) selbst in Ggw. von Toluolsulfonat nicht mit 1-Methylbenzthiazol um, was wahrscheinlich aus der Unfähigkeit der Ketogruppe, ein Salz mit dem Toluolsulfonat zu bilden, erklärt werden muß. Die N-Alkylchinoline können demnach keine Zwischenprodd. der Cyaninfarbstoffbildg. sein.



Versuche. 2-Methylthiolchinolin (III), $C_{10}H_9NS$, aus 2-Thiolchinolin mit NaOH u. Methylsulfat. Ausbeute 75%. Kp.₂₂ 182—183°; Nadeln aus A., F. 55°. Methojodid, aus den Komponenten im Rohr bei 100°; Ausbeute 96%. Krystalle aus A., F. 193° nach Sintern bei 187°. Metho-p-toluolsulfonat, aus III u. Methyl-p-toluolsulfonat bei 145 bis 150°; Ausbeute 91%. Aus A. Krystalle vom F. 160° nach Sintern bei 155°. — 2-Äthylthiolchinolin, $C_{11}H_{11}NS$, Darst. analog III. Ausbeute 78% eines blaßgelben Öles vom Kp.₂₆ 177—178°. Methojodid (IV), aus der Base mit CH_3J oder aus III mit C_2H_5J im Rohr bei 100°; Ausbeuten 71 bzw. 52%. Leuchtend gelbe Krystalle vom F. 185° (Zers.) aus Methanol. Äthojodid, aus den Komponenten im Rohr bei 100°; Ausbeute 85%. Kanariengelbe Verb. vom F. 165° (Zers.). Ätho-p-toluolsulfonat, aus der Base mit Äthyl-p-toluolsulfonat bei 150—155°; Ausbeute 68%. F. 116°. — 1-Methyl-1'-äthyl-2,2'-azacyaninjodid [(1-Methyl-2-chinolin)-(1-äthyl-2-chinolin)-azamethincyaninjodid] (V, R = CH_3 , $C_{21}H_{20}N_3J$), aus 2-Äthylthiolchinolinmethojodid u. 2-Aminochinolinäthojodid in A. in Ggw. von K_2CO_3 ; Ausbeute 49%. Dieselbe Verb. entstand auch mit 2-Methylthiolchinolinmethojodid. Krystalle aus Methanol, F. 235° (Zers.). — 1,1'-Dimethyl-2,2'-

azacyaniniodid [*Bis*-(1-methyl-2-chinolin)-azamethincyaniniodid], $C_{20}H_{18}N_3J$, aus 2-Methylthiolchinolinmethojodid u. 2-Aminochinolinmethojodid in A. in Ggw. von K_2CO_3 ; Ausbeute 55%. Leuchtend gelbe Krystalle vom F. 273—275° (Zers.) aus Methanol. — 1-Methylthiolbenzthiazol, $C_8H_7NS_2$, aus 1-Thiolbenzthiazol mit NaOH u. Methylsulfat. Ausbeute 87%. Kp.₁₅ 165—166°; F. 44—45°. Methojodid, Ausbeute 75%, leuchtend gelbe Krystalle vom F. 146° (Zers.) aus Methanol. Äthojodid, Ausbeute 61%. F. 135—137° (Zers.). Metho-p-toluolsulfonat, aus der Base u. Methyl-p-toluolsulfonat bei 145°. Ausbeute 86%. Krystalle vom F. 167—168°. — 1-Äthylthiolbenzthiazol, $C_8H_9NS_2$, aus 1-Thiolbenzthiazol mit NaOH u. Äthylsulfat. Ausbeute 59%, eines blaßgelben Öls vom Kp.₂₂ 174—176°; F. 25—26°. Äthojodid, Ausbeute 48%. Aus A. F. 95—96°. — 2,2'-Diäthyl-5,6-benzthiacyaniniodid [(2-Äthyl-1-benzthiazol)-(2-äthyl-5,6-benz-1-benzthiazol)-methincyaniniodid] (VI), $C_{23}H_{21}N_2JS_2$, aus 1-Methylthiolbenzthiazoläthojodid u. 1-Methyl- α -naphthiazoläthojodid in A. in Ggw. von K_2CO_3 . Ausbeute 75%. Kanariengelbe Verb. vom F. 299° (Zers.). — 2,2'-Diäthylselenäthiacyaniniodid [(2-Äthyl-1-benzthiazol)-(2-äthyl-1-benzselenazol)-methincyaniniodid] (VII), $C_{19}H_{16}N_2JS_2$, aus 1-Methylthiolbenzthiazoläthojodid u. 1-Methylbenzselenazoläthojodid; Ausbeute 88%. Leuchtend gelbe Nadeln vom F. 284° (Zers.) aus Methanol. — 2,2'-Diäthyl-3,4-benzozathiacyaniniodid [(2-Äthyl-3,4-benz-1-benzozazol)-(2-äthyl-1-benzthiazol)-methincyaniniodid] (VIII; R = C_2H_5 , X = J), $C_{23}H_{21}ON_2S_2J$, aus 1-Methylthiolbenzthiazoläthojodid u. 2-Methyl- β -naphthoxazoläthojodid; Ausbeute 17%. F. 288° (Zers.). — 2,2'-Diäthyl-5,6-benzozathiacyaniniodid [(2-Äthyl-5,6-benz-1-benzozazol)-(2-äthyl-1-benzthiazol)-methincyaniniodid] (IX), $C_{23}H_{21}ON_2SJ$, 1-Methylthiolbenzthiazol, 1-Methyl- α -naphthoxazol u. Äthyl-p-toluolsulfonat wurden bei 160° verschmolzen u. die Schmelze anschließend in A. mit K_2CO_3 behandelt. Ausbeute 41%. Krystalle aus Pyridin, F. 278° (Zers.). — 1-Methylthiolbenzoxazol, C_8H_7ONS , aus 1-Thiolbenzoxazol mit Methylsulfat u. NaOH. Ausbeute 80%. Kp.₂₁ 139—140°. — 2-Thiol- β -naphthoxazol, $C_{11}H_9ONS$, aus 1-Amino-2-naphthol mit CS_2 . Ausbeute 65%. Krystalle aus A., F. 264° nach Sintern bei 254°. — 1-Thiol- α -naphthoxazol, $C_{11}H_9ONS$, Darst. analog dem vorigen aus 2-Amino-1-naphthol. Ausbeute 61%. Krystalle vom F. 260—261° (Zers.) aus Methanol. — 2-Methylthiol- β -naphthoxazol, $C_{12}H_9ONS$, aus der 2-Thiolverb.; Ausbeute nach zwei Destillationen 45%. Kp.₂ 214°, Kp.₁₈ 225°; F. 73°. — 1-Methylthiol- α -naphthoxazol, $C_{10}H_7ONS$, aus 1-Thiol- α -naphthoxazol. Ausbeute 63%. Kp.₉ 222—230°; F. 64°. — 2,1'-Diäthyl-oxa-4'-cyaniniodid [(1-Äthyl-4-chinolin)-(2-äthyl-1-benzoxazol)-methincyaniniodid] (X), $C_{21}H_{21}ON_2J$, 1-Methylthiolbenzoxazol, Lepidin u. Äthyl-p-toluolsulfonat wurden bei 150—160° verschmolzen u. der Einw. von KJ in A. unterworfen. Ausbeute 26%. Krystalle vom F. 233° (Zers.) aus Methanol. — 2,1'-Diäthyl-5,6,5',6'-dibenzoxa-2'-cyaniniodid [(1-Äthyl-5,6-benz-2-chinolin)-(2-äthyl-5,6-benz-1-benzoxazol)-methincyaniniodid] (XI), $C_{29}H_{25}ON_2J$, aus 1-Methylthiol- α -naphthoxazol durch Verschmelzen mit β -Naphthchinaldin u. Äthyl-p-toluolsulfonat bei 150—155° u. nachfolgende Umsetzung mit K_2CO_3 u. schließlich KJ in A.; Ausbeute 29%. Krystalle vom F. 288° (Zers.) aus Methanol. — 2-Thio-1-methyl-1,2-dihydro- β -naphthoxazol (XII), $C_{12}H_9ONS$, aus 2-Methylthiol- β -naphthoxazol u. CH_3J im Rohr bei 100°. Ausbeute 78%. Verfilzte Nadeln aus A., F. 185—187°. — 1-Thio-2-methyl-1,2-dihydro- α -naphthoxazol (XIII, R = CH_3), $C_{12}H_9ONS$, aus 1-Methylthiol- α -naphthoxazol analog dem vorigen. Ausbeute 63% reines Prod. vom F. 226° aus Pyridin. — 1-Thio-2-äthyl-1,2-dihydro- α -naphthoxazol (XIII, R = C_2H_5), $C_{13}H_{11}ONS$, entsprechend dem vorigen mit C_2H_5J . Ausbeute 32%. Krystalle vom F. 215° aus Äthylalkohol. — 1-Thio-2-methyl-1,2-dihydrobenzoxazol, C_8H_7ONS , aus 1-Methylthiolbenzoxazol u. CH_3J im Rohr. Ausbeute 42%. F. 133° aus Methanol. — 2,2'-Dimethyl-3,4-benzozathiacyanin-p-toluolsulfonat [(2-Methyl-3,4-benz-1-benzoxazol)-(2-methyl-1-benzthiazol)-methincyanin-p-toluolsulfonat] (VIII; R = CH_3 , X = $C_6H_4(CH_3)SO_3$), $C_{28}H_{24}O_4N_2S_2$, 2-Thio-1-methyl-1,2-dihydro- β -naphthoxazol, 1-Methylbenzthiazol u. Methyl-p-toluolsulfonat wurden auf 150° erhitzt u. die Schmelze mit A. behandelt. Ausbeute 71%. Krystalle aus Methanol, F. 262° (Zers. ab ca. 190°). — 2,1'-Dimethylthia-2'-cyaniniodid [(1-Methyl-2-chinolin)-(2-methyl-1-benzthiazol)-methincyaniniodid], $C_{19}H_{17}N_2JS$, 2-Thio-1-methyl-1,2-dihydrochinolin wurde mit Methyl-p-toluolsulfonat auf 150° erhitzt u. das rohe Salz (rein F. 160—161°) mit 1-Methylbenzthiazolmethojodid u. K_2CO_3 in A. umgesetzt. Ausbeute 84%. Krystalle aus Methanol. Derselbe Farbstoff entstand durch Zusammenschmelzen von 2-Thio-1-methyl-1,2-dihydrochinolin, 1-Methylbenzthiazol u. Methyl-p-toluolsulfonat bei 150° u. Umsetzung der Schmelze mit KJ in A. in einer Ausbeute von 36%. (J. chem. Soc. [London] 1939. 148—51. Jan. Wealdstone, Harrow, Middlesex, Kodak Ltd.)

HEIMHOLD.

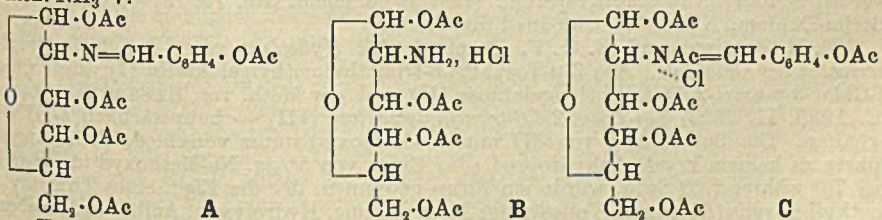
Benno Reichert und Werner Wilke, *Über eine Synthese von Derivaten der Barbitursäure mit saurer Seitenkette*. Es wird eine Meth. zur Synth. von Barbitursäuren mit saurer, am C-5-Atom haftender Seitenkette in guter Ausbeute beschrieben. γ -Brombuttersäureäthylester reagiert mit den Na-Verbb. alkylierter Malonsäurediäthylester unter Bldg. der Tricarbonsäuretriäthylester I, II u. III, die ebenso wie die bereits bekannten Hexan-3,3,6- u. Heptan-4,4,7-tricarbonsäuretriäthylester mit Harnstoff in Ggw. von überschüssigem Na-Alkoholat (Erhitzen auf dem Ölbad auf 150—180°) in guter Ausbeute die Barbitale IV, V, VI, VII u. VIII ergeben. Bei der Kondensation wird die Estergruppe verseift. IV—VIII sind aber schlechter wasserlösl. als Veronal. Vers., diese Verbb. in die entsprechenden (möglicherweise wasserlöslicheren) Diäthylamide überzuführen, gelangen weder über die Säurechloride noch über die Äthylester — durch Behandlung mit wasserfreiem Diäthylamin — befriedigend. Zur Erlangung solcher Barbitursäuren wurde deshalb ein 2. Weg eingeschlagen: Halogenierte Fettsäurediäthylamide reagieren mit den Na-Verbb. geeignet substituierter Monoalkylmalonsäureester unter Bldg. von Prodd., die sich mit Harnstoff zu Barbitursäuren kondensieren. Vorauszusehen war nicht, ob bei dieser Synth. die Diäthylamidgruppe bei der Behandlung mit Na-Alkoholat haften bleiben würde. Modellvers. mit Chloracetyldiäthylamid, das sich mit den entsprechend substituierten Malonestern zu den Diäthylamiden IX, X, XI u. XII kondensiert, die sich weiter mit Harnstoff zu den Barbitursäuren XIII, XIV, XVI u. XVII umsetzen, ergaben, daß der Diäthylaminrest bei Na-Alkoholatbehandlung u. Erhitzen auf 160—180° nicht eliminiert wird. X wurde auch mit Thioharnstoff zur Thiobarbitursäure XV umgesetzt. Bei allen Diäthylamiden XIII—XVII war die W.-Löslichkeit geringer als beim Veronal. Da sich ergab, daß der Diäthylaminrest der Einw. des Na-Alkoholats bei der Kondensation zur Barbitursäure widersteht, wurde auch das γ -Brombuttersäurediäthylamid mit Na-Äthylmalonester u. das daraus entstehende Rk.-Prod. mit Harnstoff zur Barbitursäure XVIII kondensiert. — Um ferner Barbitursäuren darzustellen, die am C-5-Atom einen Substituenten besitzen, der Träger eines zweiten Barbitursäure-ringes ist, wurde das aus Allylchlorid leicht erhältliche Trimethylenchlorobromid mit geeignet substituierten Alkylmalonestern zur Rk. gebracht. Bei dieser Einw. entstehen die Tetracarbonsäuretetraäthylester XIX, XX, XXI [deren Darst. wird im Vers.-Teil nicht beschrieben; sie sind von PERKIN (J. chem. Soc. [London] 59 [1891]. 833) bereits auf anderem Wege erhalten worden] u. XXII, die mit Harnstoff in Na-Alkoholat-Ggw. glatt die Bisbarbitale XXIII, XXIV u. XXV ergeben. Auch die Kondensation mit Methylharnstoff ergab bei XIX u. XXII in leidlicher Ausbeute die Bisbarbitale XXVI u. XXVII.

Versuche. 1,2-Hepten-4,4,7-tricarbonsäuretriäthylester (I), aus der Na-Verb. des Allylmalonesters u. γ -Brombuttersäureäthylester in absol. Ä.; Kp.₁₂ 188—192°. — 2-Methyloctan-5,5,8-tricarbonsäuretriäthylester (II). Dickfl. Öl, Kp.₁₁ 189—191°. — 1-Phenylpentan-2,2,5-tricarbonsäuretriäthylester (III), C₂₀H₂₈O₆. Zählf. Öl vom Kp.₁₅ 232 bis 234°. — [5-Äthyl-2,4,6-trioxohexahydroypyrimidyl-(5)]-buttersäure (IV), C₁₀H₁₄O₅N₂. Darst. aus Harnstoff u. Hexan-3,3,6-tricarbonsäureester wie oben beschrieben. Nach mehrfachem Umlösen aus W., F. 222°; Ausbeute 70% der Theorie. Äthylester, aus A., F. 112°. — [5-Propyl-2,4,6-trioxohexahydroypyrimidyl-(5)]-buttersäure (V), C₁₁H₁₆O₅N₂. Darst. entsprechend. F. 208°. — [5-Isoamyl-2,4,6-trioxohexahydroypyrimidyl-(5)]-buttersäure (VI), C₁₃H₂₀O₅N₂. Aus II u. Harnstoff. Aus W. Prismen, F. 191—192°. — [5-Allyl-2,4,6-trioxohexahydroypyrimidyl-(5)]-buttersäure (VII), C₁₁H₁₄O₅N₂. Aus I u. Harnstoff. Aus W. rosettenförmig angeordnete Prismen, F. 182°. — [5-Benzyl-2,4,6-trioxohexahydroypyrimidyl-(5)]-buttersäure (VIII), C₁₅H₁₆O₅N₂. Aus III u. Harnstoff. Aus W. Blättchen, F. 214°. — β,β -Bis-(carboxyäthyl)-butylcarbonsäurediäthylamid (IX), C₁₅H₂₇O₅N. Darst. (vgl. oben) aus Monochloressigsäurediäthylamid u. Äthylmalonester in absol. Äthylalkohol. Farbloses Öl vom Kp.₁₄ 194—196°. — β,β -Bis-(carboxyäthyl)-amylcarbonsäurediäthylamid (X), C₁₆H₂₉O₅N. Zählf. Öl, Kp.₁₈ 198—200°. — β,β -Bis-(carboxyäthyl)- δ -amylencarbonsäurediäthylamid (XI), C₁₆H₂₇O₅N. Darst. entsprechend. Dickfl. Öl, Kp.₁₄ 192°. — β,β -Bis-(carboxyäthyl)- γ -phenylpropylcarbonsäurediäthylamid (XII), C₂₀H₂₉O₅N. Kp.₃ 235—236°. — [5-Äthyl-2,4,6-trioxohexahydroypyrimidyl-(5)]-essigsäurediäthylamid (XIII), C₁₂H₁₉O₄N₃. Darst. aus Ester IX u. Harnstoff. Aus W., F. 221°. — [5-Propyl-2,4,6-trioxohexahydroypyrimidyl-(5)]-essigsäurediäthylamid (XIV), C₁₃H₂₁O₄N₃. Aus X entsprechend. Aus W. Blättchen, F. 206—207°. — [5-1-propyl-2-thion-4,6-dioxohexahydroypyrimidyl-(5)]-essigsäurediäthylamid (XV), C₁₃H₂₁O₄N₂S. Aus X u. Thioharnstoff. Aus W. schwachgelbliche Blättchen, F. 196°. — [5-Allyl-2,4,6-tri-

oxohexahydroxypyrimidyl-(5)]-essigsäurediäthylamid (XVI), $C_{13}H_{19}O_4N_3$. Aus XI u. Harnstoff. Aus W. Blättchen, F. 190°. — [5-Benzyl-2,4,6-trioxohexahydroxypyrimidyl-(5)]-essigsäurediäthylamid (XVII), $C_7H_{21}O_4N_3$. Aus XII usw. Aus W. glänzende Blättchen, F. 247—248°. — [5-Äthyl-2,4,6-trioxohexahydroxypyrimidyl-(5)]-buttersäurediäthylamid (XVIII), $C_9H_{23}O_4N_3$. Darst. (vgl. oben) aus β, β -Bis-(carboxyäthyl)-heptylcarbonsäurediäthylamid u. Harnstoff (+ $NaOC_2H_5$). Aus absol. A., F. 172°. — 1,7-Phenylheptan-2,2,6,6-tetracarbonsäuretetraäthylester (XXII), $C_{31}H_{40}O_8$. Darst. aus Trimethylenchlorbromid u. Benzylmalonester wie sonst. Aus CH_3OH Prismen, F. 77°. — α, γ -Bis-[5-äthyl-2,4,6-trioxohexahydroxypyrimidyl-(5)]-propan (XXIII), $C_{16}H_{20}O_6N_4$. Darst. aus Ester XIX u. Harnstoff. Rk.-Temp. 165°. Aus W. Prismen, F. 317—318°. — α, γ -Bis-[5-propyl-2,4,6-trioxohexahydroxypyrimidyl-(5)]-propan (XXIV), $C_{17}H_{24}O_6N_4$. Aus XX usw. Aus W. Kristalle, F. 253—254°. — α, γ -Bis-[5-allyl-2,4,6-trioxohexahydroxypyrimidyl-(5)]-propan (XXV), $C_{17}H_{20}O_6N_4$. Darst. aus Undecadien-(1,10)4,4,8,8-tetracarbonsäuretetraäthylester (XXI) wie vorstehend. Aus W. Prismen, F. 218°. — α, γ -Bis-[5-äthyl-1-methyl-2,4,6-trioxohexahydroxypyrimidyl-(5)]-propan (XXVI), $C_{17}H_{24}O_6N_4$. Aus XIX u. Methylharnstoff bei 170° wie vorstehend. Aus W. kleine Prismen, F. 261°. — α, γ -Bis-[5-benzyl-1-methyl-2,4,6-trioxohexahydroxypyrimidyl-(5)]-propan (XXVII), $C_{27}H_{28}O_6N_4$. Darst. aus XXII u. Methylharnstoff bei 180°. Aus W. Prismen, F. 272—273°. (Arch. pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 276. 596—605. Dez. 1938. Berlin, Univ., Pharmazeut. Inst.)

PANGRITZ.

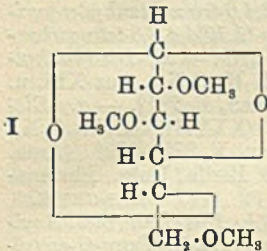
Theodore White, Untersuchungen an Aminosackern. I. Ein Fall von Acylwanderung. Salicylidenglucosamin (I) ergab bei Acetylierung 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-N-acetylsalicylidenglucosamin (II) (Formel A), aus dem bei Behandlung mit CH_3COCl in Chlf.-Lsg. ein Prod. (IIIa) erhalten wurde, das sich als durchscheinendes thixotropes Gel abschied u. nach dem Trocknen ein amorphes Pulver darstellte. Salicylaldehyd (IV) wurde leicht abgespalten. Durch Einw. von methylalkoh. NH_3 bei Raumtemp. auf IIIa wurde N-Acetylglucosamin (V) erhalten. Bei Verwendung von Propionyl-, Butyryl- u. Benzoylchlorid an Stelle von CH_3COCl wurde stets als Endprod. V isoliert. Aus diesen Rkk. folgerte Vf., daß IIIa als Tetraacetylglucosaminhydrochlorid (III) (Formel B) (vgl. BERGMANN u. Mitarbeiter, C. 1931. II. 38) angesprochen werden muß, das sich anstatt der zu erwartenden Additionsverb. (Formel C) infolge ster. Hinderung oder auf Grund von Spuren W. im Lösungsm. bildete. Die Abspaltung von IV wird auf quantitative Adsorption des Aldehyds an das Gel während der Hydrolyse zurückgeführt. Bei der Bldg. von V aus III muß eine Abspaltung von 3 O-Acetylgruppen erfolgt sein, die mit einer Wanderung der 4. Gruppe zum N-Atom verbunden ist. Als Beweis für diese Schlüsse dient die Bldg. von III aus II durch Einw. von konz. HCl auf eine sd. Lsg. von II in Aceton. Dieses Prod., das kein IV enthielt, kryst. u. ergab mit methylalkoh. NH_3 V.



Versuche. 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-N-acetylsalicylidenglucosamin (II), $C_{22}H_{27}O_{11}N$. I wurde unter Kühlen in Pyridin gelöst u. nach Zugabe von Acetanhydrid 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen. Nadeln aus CH_3OH . F. 132°. 81% Ausbeute. — 1,3,4,6-Tetra-O-acetylglucosaminhydrochlorid (III), $C_{14}H_{22}O_9NCl$. a) Eine Lsg. von II in Aceton wurde zum Sieden erhitzt u. mit konz. HCl (1 Mol) versetzt. Nadeln aus 90%ig. A., 84% Ausbeute, Zers. bei 230°. IV konnte in dem Prod. nicht nachgewiesen werden. — b) Eine Lsg. von II in trockenem Chlf. wurde nach Zugabe von CH_3COCl (2 Mole) bei Raumtemp. aufbewahrt. Durchscheinendes, gelähnliches Prod., 57% Ausbeute. Nach dem Trocknen amorphes Pulver, das sogar beim Stehen bei Raumtemp. IV abgab. Nach Entfernen aller Spuren IV Kristalle aus CH_3OH . Ident. mit dem nach Meth. a) gewonnenen. — Einw. von Propionyl-, Butyryl- oder Benzoylchlorid auf II führte zu dem gleichen Präparat. — N-Acetylglucosamin (V), $C_6H_{12}O_6N$. Eine Lsg. von III in absol. CH_3OH wurde unter Kühlen u. Schütteln bei 0° mit trockenem NH_3 gesätt. u. dann 3 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach Aufarbeitung

Nadeln aus 75%ig. CH₃OH/A. (2:1) u. etwas Äther. F. 205°, Misch-F. mit Präp. (F. 196°), das nach der Meth. von ZUCKERKANDL u. MESSINER-KLEBERMASS (C. 1931. II. 1723) gewonnen wurde, = 200°. 64% Ausbeute. $[\alpha]_D^{20} = 64^\circ$ (W.), Anfangswert 40,9°. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1498—1500. Okt. Aberysthryth, Univ.) RESCHKE.

Kurt Hess und Karl E. Heumann, *Über ein weiteres Anhydrid aus 2,3,6-Trimethylglucose*. 9. Mitt. über synthetische Zuckeranhydride. (8. vgl. C. 1935. II. 2520.) Vff. gewinnen aus 1-Acetyl-2,3,6-trimethyl-5-tosyl-d-glucosuranose durch Behandlung mit Natriummethylatlg. ein kryst. *Trimethylhexoseanhydrid*, das sich in seinen Konstanten von dem 2,3,6-Trimethyl-1-idoseanhydrid (HESS u. NEUMANN, C. 1935. II. 2522) unterscheidet. An Hand von Modellen diskutieren sie verschied. Möglichkeiten für die Struktur, von denen ihnen die Konst. eines $\langle\alpha-1,4\rangle\text{-}\langle\beta-1,5\rangle\text{-}2,3,6\text{-Trimethyl-d-glucose-}$



anhydride am wahrscheinlichsten erscheint. Bei der Hydrolyse zeigt das Anhydrid jedoch ein außergewöhnliches Verhalten. So wird es erst beim Kochen mit 20%ig. HCl (110°, 30 Min.) vollständig hydrolysiert, während 1/2-std. Erwärmen auf 95° wirkungslos ist. Die Natur des entstehenden Trimethylzuckers konnte noch nicht aufgeklärt werden, $[\alpha]_D^{20} = -14,3^\circ$. Spaltet man das Anhydrid mit Acetanhydrid-Schwefelsäure u. verseift dann das Acetat, so erhält man eine Trimethylhexose mit anderer Drehung, $[\alpha]_D^{20} = +9,4^\circ$. Vff. schließen daraus, daß bei der Hydrolyse WALDENSche Umkehrung eintritt, die von der Natur des Spaltungsreagens abhängt. Im Zusammenhang mit der für ihr Anhydrid angenommenen Struktur weisen Vff. auf ein von FREUDENBERG u. BRAUN (Liebigs Ann. Chem. 460 [1928]. 288) aus 1-Chlor-2,3,6-trimethylglucose durch Einw. von Natrium dargestelltes Anhydrid hin, das diese Autoren ebenfalls für ein 2,3,6-Trimethyl- $\langle\alpha-1,4\rangle\text{-}\langle\beta-1,5\rangle\text{-glucoseanhydrid}$ angesehen haben. Dieser Umstand erscheint Vff. schwer erklärlich.

Versuche. $\langle\alpha-1,4\rangle\text{-}\langle\beta-1,5\rangle\text{-}2,3,6\text{-Trimethylhexose (-d-glucose-?) anhydrid}$ (I), C₉H₁₆O₅. In eine Lsg. des α,β -Gemisches der 1-Acetyl-2,3,6-trimethyl-5-tosyl-d-glucose gibt man unter Rühren durch Tropftrichter Natriummethylatlösung. Das Rk.-Prod. wird im Vakuum fraktioniert destilliert. $n_D^{20} = 1,4699$, F. 8,7°, $[\alpha]_D^{20} = +2,84^\circ$ (ohne Lösungsm.), $-1,8^\circ$ (W.), $-0,8^\circ$ (Chlf.). Lösl. in heißem u. kaltem W., sowie in allen organ. Lösungsmitteln. Beständig gegen FEHLINGSche Lösung. Bei Einw. eines frisch bereiteten Gemisches aus 60 cem Acetanhydrid, 40 cem Eisessig u. 2,5 cem konz. Schwefelsäure tritt Spaltung u. Entmethylierung zu einer Dimethylhexose ein. Wrkg. von gealterter Acetanhydridschwefelsäure s. oben. Durch HBr-W. u. HBr-Acetanhydrid werden 2 Methylgruppen abgespalten. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 137—48. 11/1. 1939. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Chemie.) ELSNER.

E. E. Percival und E. G. V. Percival, *Die Hydrolyse von 3-p-Toluolsulfonyl-derivaten der Galaktose*. Aus 3-p-Tosyl-2,4,6-trimethylmethylgalaktosid (I) wurde über 1-Chlor-3-p-tosyl-2,4,6-trimethylgalaktose (II) nach der Meth. von HESS u. NEUMANN (C. 1935. II. 2520) 3-p-Tosyl-2,4,6-trimethylgalaktose (III) — hauptsächlich β -III — erhalten. Die Behandlung von III mit Na-Methoxyd unter verschied. Bedingungen führte zu keinem kryst. Anhydroprod.; bei Einw. von 5%ig. Na-Methoxyd in CH₃OH bei 70° während 20 Stdn. wurde ein Sirup gewonnen, der die Eigg. eines Trimethylmethylhexosids (A) zeigte. Vollständige Methylierung, Hydrolyse u. Anilidbildung ergaben Tetramethylgalaktopyranoseanilid (IV). A muß daher als ein Gemisch von *Trimethyl- α* - u. *- β -methylgalaktosid* (α,β -V) angesprochen werden. Die Bldg. dieser Substanz muß erfolgt sein durch Abspaltung der Tosylgruppe u. des „akt.“ H-Atoms am C₁ bei gleichzeitigem Eintritt der CH₃-Gruppe oder intermediär über ein 1,3-Anhydrid ohne WALDENSche Umkehrung. Die durch Sprengung des hypothet. β -1,3-Anhydridringes zu erwartende α -Galaktosidbildung. (vgl. ROBERTSON u. Mitarbeiter, C. 1936. I. 771; PEAT u. WIGGINS, C. 1938. II. 3930) trat nur zum Teil ein, was auf die außerordentliche Beweglichkeit der Gruppen am C₁ zurückzuführen ist. — I war gegen Hydrolyse sehr beständig; 2,4,6-V wurde erst durch 100-std. Einw. von Na-Methoxyd bei 70° erhalten. Durch 50-std. Erhitzen mit 7% wss.-alkoh. H₂SO₄ bei 100° wurde die glucosid. Methoxylgruppe nicht abgespalten, wahrscheinlich infolge Schutzwrgk. der cis-ständigen p-Tosylgruppe in der vornehmlich aus α -I bestehenden Substanz.

Versuche. 3-p-Tosyl-2,4,6-trimethylmethylgalaktosid (I), C₁₇H₂₆O₈S. 2,4,6-V (F. 40—50°), in Pyridin gelöst, wurde mit p-Tosylchlorid bei 0° behandelt u. nach

24 Stdn. mit W. versetzt. Aus Leichtpetroleum Nadeln, F. 119—120°, $[\alpha]_D = +84^\circ$ (Chlf.; $c = 0,5$). — 1-Chlor-3-*p*-tosyl-2,4,6-trimethylgalaktose (II), C₁₆H₂₃O₆ClS. Aus I in Essigsäureanhydrid durch Sättigung mit trockenem HCl bei —18°. Krystalle aus Leichtpetroleum, F. 108°, $[\alpha]_D^{20} = +136^\circ$ (Aceton; $c = 0,5$). — 3-*p*-Tosyl-2,4,6-trimethylgalaktose (III), C₁₆H₂₁O₆S. II, in 90%ig. wss. Aceton gelöst, wurde 50 Stdn. mit Ag₂CO₃ geschüttelt. Krystalle aus CH₃OH, F. 138°, $[\alpha]_D^{20} = +30^\circ$ (Chlf.; $c = 0,53$), Anfangswert $\rightarrow +96^\circ$ nach 96 Stunden. — Alkal. Hydrolyse. III wurde mit CH₃OH-Na 20 Stdn. bei 70° erhitzt. Nach Zugabe von W. wurde CO₂ 1 Stde. durch das Rk.-Gemisch geleitet u. die Lsg. nach Abfiltrieren des Nd. aufgearbeitet. Der erhaltene Sirup wurde fraktioniert dest.: 1. 95—105° (Badtemp.)/0,05 mm. Red. nach Erwärmen mit verd. Säure. $n_D^{20} = 1,4553$. $[\alpha]_D^{20} = +50^\circ$ (W.; $c = 0,5$). C₁₀H₂₀O₆. — 2. 105—150°. $n_D^{20} = 1,4650$. Schwach reduzierend. — 3. Rückstand. — Durch Hydrolyse von III während 2 Stdn. wurde eine leicht reduzierende Substanz erhalten, wahrscheinlich das freie Anhydroprod. enthaltend. Außerdem Verss. mit 5- u. 8-std. Hydrolysedauer. Nach 8 Stdn. wurde ein Prod. erhalten, aus dem auch IV gewonnen wurde. — Tetramethylgalaktopyranoseanilid (IV), C₁₆H₂₅O₅N. Die durch 20-std. Hydrolyse erhaltene Substanz wurde 2-mal mit PURDIE'S Reagens methyliert. Quantitative Ausbeute. Nach Dest. bei 95° (Badtemp.)/0,05 mm. $n_D^{19} = 1,4473$. $[\alpha]_D^{20} = +75^\circ$ (W.; $c = 0,9$). C₁₁H₂₂O₆. Das Prod. wurde anschließend 2 Stdn. mit 6%ig. HCl-Säure behandelt. Nach Neutralisation mit Ag₂CO₃ wurde der reduzierende Sirup mit Anilin in A. 4 Stdn. bei 100° erhitzt. Krystalle, F. u. Misch-F. 197°. Durch HCl-Zugabe zu den Mutterlaugen wurde der freie Zucker isoliert, $[\alpha]_D^{20} = +80^\circ$ (W.; $c = 0,3$). Gulosederiv. konnten in den Mutterlaugen nicht nachgewiesen werden. — I wurde mit 5%ig. Na-Methoxydsg. bei 70° hydrolysiert. Nach 12- oder 24-std. Einw. Ausgangsmaterial, nach 100 Stdn. wurde V isoliert, F. 45—50°, $[\alpha]_D^{20} = +106^\circ$ (W.). 40% Ausbeute. — I, in A. gelöst, wurde mit W. u. konz. H₂SO₄ versetzt u. die Mischung unter Rückfluß 24 Stdn. bei 100° erhitzt. Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen. Dagegen vollständige Hydrolyse von 2,4,6-V mit 7% wss.-alkoh. H₂SO₄ unter gleichen Bedingungen während 3 Stunden. — Darst. von 1,3-Di-*p*-tosyl-2,4,6-trimethylgalaktose aus 2,4,6-Tri-methyl- α -*d*-galaktose gelang nicht; in geringer Ausbeute konnte III isoliert werden. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1585—87. Okt. Edinburgh, Univ.) RESCHKE.

W. N. Haworth, E. L. Hirst, D. I. Jones und H. Woodward, Die Ringstruktur von Methylgalaktofuranosid. Vff. verbesserten die Darst.-Meth. für Methylgalaktofuranosid (I) aus Galaktose (II) u. CH₃OH durch Verwendung von H₂SO₄ als Katalysator bei 80° während 2-std. Rk.-Dauer. Durch Methylierung des rohen I mit Dimethylsulfat-CH₃J u. anschließende Hydrolyse u. Oxydation des gewonnenen sirupösen Tetramethylmethylgalaktosids (III) mit HBr u. Br₂ wurde Tetramethylgalaktosäurelacton (IV) erhalten. Dieses Prod. bestand schätzungsweise aus über 85% γ -IV u. 15% δ -IV. Die Reinigung des γ -IV erfolgte über das 2,3,5,6-Tetramethylgalaktosäure-*p*-bromphenylhydrazid (V), aus dem unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen durch Hydrolyse 2,3,5,6- γ -IV erhalten wurde. Dieses Lacton wurde auch durch Methylierung von γ -Galaktosäurelacton (VI) gewonnen. Auf einem 3. Wege ist γ -IV aus Tetramethylgalaktofuranose (VII) darzustellen, die beim Erhitzen in Octamethylidgalaktofuranose (VIII) — einem völlig methylierten Zucker vom Trehaloseotyp — (vgl. BOTT, HIRST u. SMITH, C. 1930. II. 231) überging. VIII ergab durch Hydrolyse 2 Moll. VII, aus der durch Oxydation mit Br₂-W. reines 2,3,5,6- γ -IV erhalten wurde. Infolge des hohen Kp. von VIII ist über VIII eine Trennung von Furanose- u. Pyranosezucker u. damit eine Reindarst. von γ -IV möglich. γ -IV ließ sich mit HNO₃ bei 90° nur schwer oxydieren. Unter stärkeren Bedingungen wurde *d*-Dimethoxyberbersteinsäure (IX) — als Amid (X) u. Methylamid (XI) charakterisiert — erhalten, nicht jedoch Trimethoxyglutarsäure, wodurch der 5-Ring in γ -IV u. I bewiesen ist.

Versuche. Methyl-*d*-galaktofuranosid (I). Durch Kochen von II mit trockenem CH₃OH, der 1% H₂SO₄ enthält, bis zur vollständigen Lsg. (2 Stdn.) u. anschließender Kühlung. Nach Aufarbeitung Sirup. $[\alpha]_D = -48,5^\circ$ (W.; $c = 1,89$). — Tetramethylgalaktosäurelacton (IV). Das aus I zuerst erhaltene III ($[\alpha]_D^{23} = -33,6^\circ$ in W.) wurde durch HBr hydrolysiert. Nach Zugabe von Br₂ wurde die Temp. bei 50° gehalten, bis die Lsg. nicht mehr reduzierte. Reinigung durch Dest. bei 120—130° (Badtemp.)/0,04 mm. $n_D^{18} = 1,4475$ —1,4500. — 2,3,5,6-Tetramethylgalaktosäure-*p*-bromphenylhydrazid (V), C₁₆H₂₅O₆N₂Br. Durch Erhitzen von IV mit *p*-Bromphenylhydrazin (1 Mol) auf dem W.-Bad. Lange Nadeln aus Bzl.-Leichtpetroleum, F. 134—136°, $[\alpha]_D^{17} = +19,5^\circ$ (CH₃OH; $c = 2,3$). — V wurde 3 Stdn. bei 90° mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl-Säure

erhitzt. Nach Abdampfen von A. wurde γ -IV durch Dest. gereinigt (120—125° Badtemp./0,10 mm). $n_D^{15} = 1,4505$. $[\alpha]_D^{20} = -32,6^\circ$ (W.; $c = 3,9$) Anfangswert $\rightarrow 31,4^\circ$ (nach 72 Stdn.) $\rightarrow -27,8^\circ$ (nach 192 Stdn.). — Drehwertsbest. von 2,3,5,6-Tetramethylgalaktonsäure durch Lösen von IV in warmer $\frac{1}{2}$ -n. NaOH u. Ansäuern mit $\frac{1}{2}$ -n. H₂SO₄. $[\alpha]_D^{24} = -5,5^\circ$ ($c = 2,01$; berechnet als IV) Anfangswert $\rightarrow -25^\circ$ konstanter Wert (nach 144 Stdn.). — Tetramethylgalaktonsäureamid (XII) (HUMPHREYS, PEYDE u. WATERS, C. 1931. II. 539). Durch Einw. von methylalkoh. NH₃ auf IV, F. 151—153°. — Tetramethylgalaktonsäurephenylhydrazid. Aus IV u. Phenylhydrazin. Lange Nadeln, F. 125—125°. — Octamethylidigalaktofuranose (VIII). C₁₂H₂₄O₈(OCH₃)₈. III. das etwas des entsprechenden Pyranosederiv. (XIII) enthielt, wurde mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl-Säure bei 100° bis zur vollständigen Hydrolyse des Furanosids erhitzt. Durch Dest. 3 Fraktionen: 1. 110—125° (Badtemp.)/0,02 mm. $n_D^{15} = 1,4480$ —1,4530. Mischung von XIII u. Tetramethylgalaktose. 2. 135° (Badtemp.)/0,02 mm. $n_D^{15} = 1,4550$. $[\alpha]_D^{20} = -21^\circ$ (W.). Hauptsächlich VII, die durch Überführung in IV u. weiter in XII (F. u. Misch.-F. 153°) identifiziert wurde. 3. 193° (Badtemp.)/0,02 mm. $n_D^{15} = 1,4580$. $[\alpha]_D^{19} = -67^\circ$ (W.; $c = 2,19$). Nach Hydrolyse mit Mineralsäuren Red. von FEHLING'Scher Lösung. — 2,3,5,6-Tetramethylgalaktofuranose (VIII). C₁₂H₂₄O₈. Durch Hydrolyse von VIII mit $\frac{1}{2}$ -n. Säure auf kochendem W.-Bade. Reinigung von VII durch Dest. bei 125° (Badtemp.)/0,02 mm. Farbloses Öl. $n_D^{15} = 1,4532$. $[\alpha]_D^{21} = -31^\circ$ (W.; $c = 1,46$). — Durch Oxydation mit Br₂-W. entstand aus VII γ -IV. Dest. bei 125° (Badtemp.)/0,1 mm. $n_D^{15} = 1,4505$. $[\alpha]_D^{20} = -32^\circ$ (W.; $c = 2,7$) Anfangswert. IV wurde als XII identifiziert (F. 153°). — Methylierung von VI. VI wurde 5-mal mit CH₃J-Ag₂O methyliert unter Zugabe von CH₃OH bei den ersten 2 Methylierungen. Reinigung von γ -IV über das Ba-Salz durch Erwärmen mit n. Ba(OH)₂ während 2 Stdn. bei 90°. Dest. von γ -IV bei 150° (Badtemp.)/0,11 mm. $n_D^{15} = 1,4535$. $[\alpha]_D^{15} = -21,0^\circ$ (W.; $c = 2,48$). Bldg. von V in 55% ig. Ausbeute. Krystalle aus A.-Ä., F. u. Misch.-F. 133—135°. — Oxydation von γ -IV mit HNO₃. Unter gewöhnlichen Bedingungen ($d = 1,42$; Temp. 95°) nur langsame Oxydation. γ -IV wurde in HNO₃ ($d = 1,42$) gelöst u. 6 Stdn. bei 100° u. 2 Stdn. bei 115—120° erhitzt. Nach Extraktion u. Veresterung wurden durch Dest. bei 0,2 mm 3 Fraktionen erhalten: 1. 113—115° (Badtemp.). $n_D^{15} = 1,4388$. Methyl-ester von IX (= XIV). 2. 115—120°. $n_D = 1,4420$. 60% XIV. charakterisiert als X (F. 278—280° unter Zers.) u. als XI (F. 204—205°). 3. 125—130°. Bldg. des Na-Salzes von Fraktion 3 durch Einw. von 30% ig. NaOH während $\frac{1}{2}$ Stde. bei 100°. Anschließend wurde die Lsg. mit HNO₃ ($d = 1,42$) während 1 Stde. bei 100° u. während 6 Stdn. bei 115° unter Rückfluß erhitzt. Nach Veresterung dest. bei 120—125° (Badtemp.)/0,11 mm XIV über. $n_D^{17} = 1,4360$. Bldg. des X in 80% ig. Ausbeute. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1575—77. Okt. Edgbaston, Birmingham, Univ.) RESCHKE.

Wł. Bednarczyk u. L. Marchlewski. Zur Kenntnis reduzierender Zucker. V. (IV. vgl. C. 1934. II. 1443.) Sorbose (l-Sorbose, der Ref.) zeigt in wss. Lsg. auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren ähnlich wie d-Fruktose eine selektive Absorption, deren Maximum zwischen 2780 u. 2800 Å liegt. Es wird daraus geschlossen, daß Ketosen im Gegensatz zu Aldosen in wss. Lsg. wenigstens zum Teil als freie Ketose vorliegen. Eine ausgeprägte selektive Absorption des kurzwelligen Lichtes zeigt auch d-Glucoson, das Maximum liegt bei 2875 Å. (Biochem. Z. 300. 42—45. 30. 12. 1938. Krakau, Univ.) ELSNER.

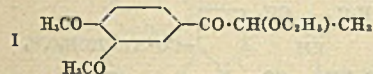
G. Jayme, K. Storch, E. Kerler u. G. Schwab. Darstellung und Festigkeit faseriger Holocellulosen (Skelettsubstanzen). (Vorl. Mitt.) Durch Chlorieren (bis zu 9-mal) im Vakuum u. Nachwaschen mit NH₄- oder Ca(OH)₂-W. wurde aus Hobelspänen u. Furnierholz die Skelettsubstanz des Buchenholzes dargestellt. Ausbeute 66—83% je nach dem Grade der Ligninentfernung (Ligningeh. des Rückstandes 1,2—6%). Pentosan-gehalt 31%. Zerfaserung mit verd. neutralen Oxydationsmitteln bei 20—60° oder durch Mahlen in der Jökromühle. Nach 30 Min. Mahlung besaß ein Stoff mit 6% Lignin eine Reißlänge von 4400 m u. eine Falzzahl von 11. — Bei der Darst. der Skelettsubstanz aus Fichtenholz wurde als Auswaschl. für das Chlorlignin u. a. Monoäthanolamin in A. verwendet. Sank der Ligningeh. unter ~6%, so traten deutliche Pentosanverluste auf. Die höchsten Festigkeitswerte wurden bei einem Stoff beobachtet, der durch 4-maliges Chlorieren des Holzes gewonnen war. Ausbeute 68%. Lignin 1,5%, Pentosan 11%, α -Celluloserückstand 54% (alle Werte auf das ursprüngliche Holzgewicht bezogen). Farbe gelblich, Reißlänge 8350 m, Falzzahl 505 (Mahldauer 55 Min.). Bei häufigerem Chlorieren (8-mal) lagen Ausbeute u. Festigkeit der Stoffe bedeutend

niedriger (62% bzw. 5200 m). (Papierfabrikant 37. Techn. Teil 57—59. 17/2. 1939. Darmstadt, Techn. Hochschule.) NEUMANN.

Jack Compton, *Über das Verhalten von Pflanzenfasern in Kupferoxydammoniaklösung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1939. I. 1368 referierten Arbeit. (Contr. Boyce Thompson Inst. 10. 57—70. Okt./Dez. 1938.) NEUMANN.

Leo Friedman und **C. Roland McCully**, *Ligninisolierung mittels Benzylalkohol*. Mit A.-Bzl. u. W. extrahiertes Holzmehl der westlichen Hemlock- (*Tsuga heterophylla*) u. Weißtanne (*Abies grandis*) wird mit Benzylalkohol + 3% HCl 1 Stde. auf 105° erhitzt, wobei nahezu soviel Lignin in Lsg. geht (28 bzw. 25%), wie nach der WILLSTÄTTER- u. der FOREST-Prod.-Labor-Meth. in den Hölzern anwesend ist (28—29% bzw. 26—27%). Beim Eingießen der Lsg. in Ä. fällt das Lignin als leichtes, gut filtrierbares Pulver aus, das vollständig oder größtenteils lösl. ist in Benzylalkohol, 95%ig. A., Methanol (wenig), Aceton, verd. NaOH. (Paper Trade J. 107. Nr. 26. 28—29. 29. 12. 1938. Longview, Wash., Oregon State Coll., Weyerhaeuser Timber Co.) NEUMANN.

A. B. Cramer, **M. J. Hunter** und **Harold Hibbert**, *Bau des Lignins*. Das früher (vgl. C. 1939. I. 669) aus Holz extrahierte u. methylierte Keton wurde erkannt als



nitrophenylhydrazon von I: F. u. Misch-F. 134—136°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2813. Nov. 1938. Montreal, Univ.) NEUMANN.

M. J. Hunter, **A. B. Cramer** und **Harold Hibbert**, *Bau des Lignins*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus Ahornextrakt wurden als p-Nitrobenzoate die Ketone C₁₂H₁₆O₄ (I) u. C₁₅H₁₆O₅ (II) gewonnen. I entspricht dem aus Fichtenholz erhaltenen Keton (vorst. Ref.); II stellt ein für Harthölzer charakterist. Syringylderiv. dar, indem es noch eine weitere CH₂O-Gruppe enthält. Mengenverhältnis zwischen I u. II ~ 1:1. p-Nitrobenzoat von II: C₂₀H₂₁N₃O₁₁. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2815—16. Nov. 1938. Montreal, Univ.) NEUM.

Géza Zemplén, *Neuere Richtungen der Glykosidsynthese*. Übersicht. (Fortsehr. Chem. organ. Naturstoffe 1. 1—23. 1938. Budapest.) BEHRLE.

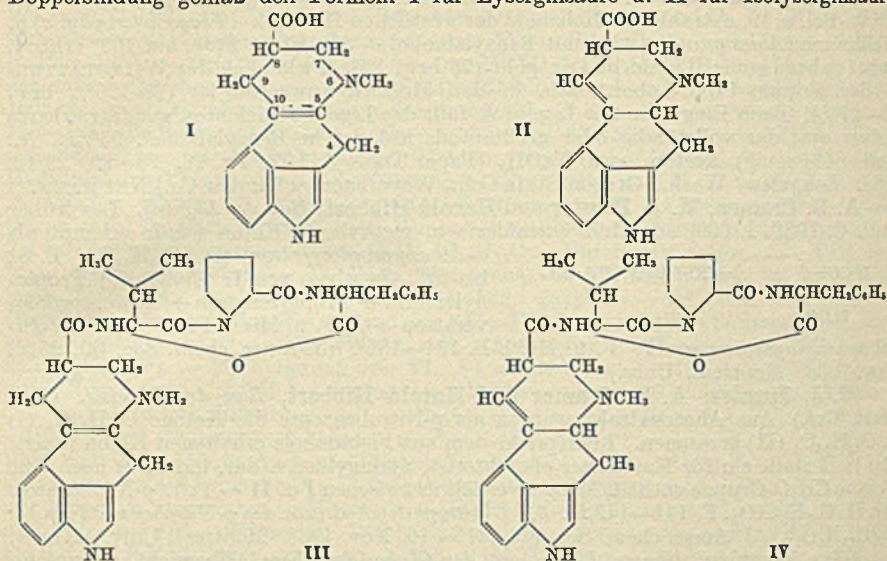
L. Zechner und **R. Gager**, *Über ein neues, dem Condurangin ähnliches Glykosid in Hoya carnososa*. Vff. untersuchten die fleischige *Hoya*, *Hoya carnososa* R. Br. (Asclepiadaceae) auf das Vork. eines Glucosids. Durch Perkolation mit Chlf.-W. u. fraktionierte Fällung mit PAe. u. Bzl. ließ sich ein weißes, schwach bitteres, nicht krystallisierbares Pulver isolieren, das *Hoyin* (I), das dem Condurangin (II) in mancher Hinsicht sehr ähnlich ist. Die wss. Lsg. von I trübt sich beim Erwärmen sehr stark, u. gibt nach Säurehydrolyse die gleiche grüne Fluoreszenzkr. wie II. Wahrscheinlich steht I dem II sehr nahe u. stellt jedenfalls auch ein Steringlucosid dar. (Scientia pharmac. 9. 93—95. Beil. zu Wien. pharmaz. Wschr. Heft 9. Sept. 1938.) THIES.

Elisa Ghigi, *Die Herzgifte: Neue Fortschritte in der Aufklärung ihrer chemischen Struktur*. Beschreibung sämtlicher bekannter pflanzlichen u. tier. Herzgifte u. Darst. des jetzigen Standes ihrer chem. Struktur aufklärung. Ausführliche Literaturangaben u. Formeln im Original. (Ann. Chim. farmac. 1938. 7—36. Dez. Beil. zu Farmac. ital. Bologna, Univ.) MITTENZWEI.

Michele Amorosa, *Die Alkaloide der Corydalis Cava*. Zusammenfassende Darst. sämtlicher bekannten *Coridalinbasen* mit Angabe der Konst., der chem., physikal. u. pharmakol. Eigg., sowie ausführliches Literaturverzeichnis. (Ann. Chim. farmac. 1938. 71—89. Dez. Beil. zu Farmac. ital. Bologna, Univ.) MITTENZWEI.

Lyman C. Craig, **Theodore Shedlovsky**, **R. Gordon Gould jr.** und **Walter A. Jacobs**, *Die Mutterkornalkaloide*. XIV. *Die Stellungen der Doppelbindung und der Carboxylgruppe in der Lyserginsäure und deren Isomeren*. Die Struktur der Alkaloide. (XIII. vgl. C. 1938. I. 2888.) Lyserginsäuremethylester verhielt sich bei der Hydrierung wie die linksdrehenden Alkaloide der Ergotoxinreihe u. gab nur α-Dihydrolyserginsäure im Gegensatz zu Lyserginsäure selbst, bei der daneben noch γ-Dihydrolyserginsäure erhalten wurde. Demnach sind die akt. Alkaloide der Ergotoxin-Ergometrinreihe als Derivv. der Lyserginsäure aufzufassen, während die rechtsdrehenden Alkaloide vom Ergotinintyp sich von der Isolyserginsäure herleiten. Vergleiche der Absorptionsspektren der Lyserginsäure, sowie der zugehörigen Alkaloide mit denen der hydrierten Verb. zeigten, daß die Doppelbindung, auf deren Lage die Isomerie der beiden Alkaloidreihen zurückzuführen ist, bei der Lyserginsäure u. deren Derivv. konjugiert zum Indolsyst.

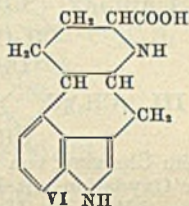
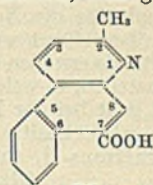
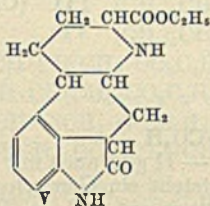
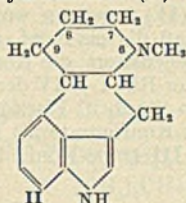
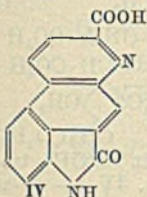
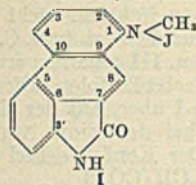
stehen muß. Durch Best. der Dissoziationskonstanten von Lyserginsäure, Isolyserginsäure, α - u. γ -Dihydrolyserginsäure, sowie Ergometrin, Ergometrinin u. Dihydroergometrinin konnten Vff. feststellen, daß Lyserginsäure u. Ergometrin schwächer bas. sind als die Vertreter der Isoreihe, die sich in ihrer Basizität von den Dihydroverb. wenig unterscheiden. Dieses Ergebnis läßt sich am besten durch eine Anordnung der Doppelbindung gemäß den Formeln I für Lyserginsäure u. II für Isolyserginsäure



interpretieren. Für die Carboxylgruppe kommen nach den bisher vorliegenden Unters. nur die Stellen (4), (9), (8) u. (7) (I) in Frage. (9) fällt weg, da eine Wanderung der Doppelbindung von (5—10) nach (10—9) mit einer Racemisierung verbunden sein müßte, was jedoch nicht zutrifft. (4) erscheint aus biogenet. u. chem. Gründen gleich unwahrscheinlich, so daß zwischen (7) u. (8) zu entscheiden bleibt. Vff. bevorzugten nach einem Vgl. der bas. Dissoziationskonstanten von α -Dihydrolyserginsäure u. synthet. -6-Methylergolin (Decarboxydihydrolyserginsäure) die Stellung (8), wie es in den Formeln I u. II geschehen ist. Donn die Differenz zwischen den beiden Konstanten betrug 0,5 Einheiten, ein Wert, der für β -Aminocarbonsäuren allg. zuzutreffen scheint, wie entsprechende Messungen zeigten. Eine weitere Stütze für die β -Stellung der COOH-Gruppe brachte die Best. der sauren Dissoziationskonstanten der Dihydrolyserginsäuren, die mit der von β -Alanin gut übereinstimmen. — Für die Alkaloide selbst werden die Formeln III (Ergotoxin) u. IV (Ergotinin) vorgeschlagen. — *Isolyserginsäure* wurde mit dem Drehwert $[\alpha]_D = +282^\circ$ erhalten. (Zu den Tabellen der Dissoziationskonstanten vgl. Original.) (J. biol. Chemistry 125. 289—98. Sept. 1938. New York, Rockefeller Inst. für med. Forschung.)
HEIMHOLD.

Walter A. Jacobs und R. Gordon Gould jr., *Die Mutterkornalkaloide. XVI. Weitere Untersuchungen über die Synthese von Substanzen, die mit Lyserginsäure verwandt sind.* (XV. vgl. C. 1938. II. 2596.) Vff. berichten über Verss. zur Synth. von Verb., die in der 7-Stellung des tetracycl. Ringsyst. II eine Carboxylgruppe tragen. — Das Ziel dieser Unterss. war ursprünglich die synthet. Darst. der Lyserginsäure, von der jedoch jetzt angenommen werden muß, daß die COOH-Gruppe die Stellung 8 besetzt (vgl. l. c. u. vorst. Ref.). — Das Lactam der 3'-Amino-5,6-benzochinolin-7-carbonsäure gab bei der Methylierung glatt das Methojodid I, aus dem durch katalyt. Hydrierung das 1-Methyl-2,3,4-trihydrochinolinderiv., durch Red. des letzteren mit Na u. Butylalkohol 6-Methylergolin (II) erhalten wurde. Verss., Dihydrolyserginsäure zu II zu decarboxylieren, schlugen fehl. — Zur Synth. von *Ergolin-7-carbonsäure* (VI) ausgehend von 3-Amino-1-naphthoesäure u. Acetaldehyd 5,6-Benzochinoldin-7-carbonsäure (III) hergestellt, die zur 5,6-Benzochinolin-2,7-dicarbonsäure oxydiert werden konnte. Letztere ergab bei der Nitrierung die 3-Nitroverb., aus der ohne weitere Reinigung durch Red. u. Lactamringeschluß IV erhalten wurde. Durch vollständige Hydrie-

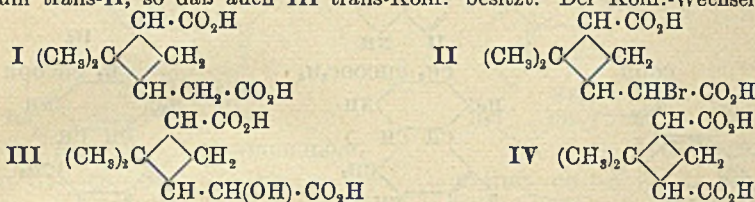
rung des Äthylesters von IV entstand die Octahydroverb. V. Wurde die katalyt. Hydrierung von IV nach Aufnahme von 2 H₂-Moll. abgebrochen, so konnte ein Tetrahydroderiv. isoliert werden, dessen Methyl ester durch Red. mit Na u. Butylalkohol u. a. eine Verb. ergab, deren Eigg. auf VI stimmten. Verss., an die Lactamsäure IV bzw. deren Ester, Tetra- u. Octahydroderiv. (V) CH₃J zu addieren, schlugen fehl.



Versuche. 3'-Amino-5,6-benzochinolinium-7-carbonsäurelactammethojodid, C₁₅H₁₁ON₂J, aus dem Lactam mit CH₃J im Rohr bei 100°. Ausbeute quantitativ. Orange-farbene Nadeln aus W., F. 291—292° (Zers.). — 1-Methyl-2,3,4-trihydro-3'-amino-5,6-benzochinolin-7-carbonsäurelactam, C₁₅H₁₄ON₂, aus dem vorigen durch katalyt. Hydrierung in 0,5%ig. HCl mit PtO₂ als Katalysator. Ausbeute 90%. Aus A. leuchtend gelbe Platten vom F. 220—221°. — 6-Methylergolin, C₁₅H₁₈N₂, aus dem vorigen in n-Butylalkohol mit Na. Ausbeute 75% des Hydrochlorids (glitzernde Blättchen), das mit Alkali in die freie Base verwandelt wurde. Diese kristallisierte aus Chlf. oder Methanol mit dem F. 210—212°. Das 6-Methylergolin gab die KELLER-Rk. wie Lyserginsäure. Mit Ergolin (F. 201—203°) wurde eine deutliche F.-Depression erhalten. — 5,6-Benzochinaldin-7-carbonsäure, C₁₅H₁₁O₂N, aus 3-Amino-1-naphthoesäure mit Acetaldehyd nach DOEBNER-MILLER. Stäbe vom F. 313—315° (Zers.) aus Pyridin. Hydrochlorid, Nadeln aus verd. HCl, F. 314—316° (Zers.). Methyl ester, aus A. Nadeln vom F. 114—116°. Äthylester, aus A. Krystalle vom F. 103—104°. — 5,6-Benzochinaldiniummethojodid-7-carbonsäureäthylester, C₁₅H₁₈O₂NJ, aus W. F. 201—203° (Zers.). — 5,6-Benzochinolin-2,7-dicarbonsäure, C₁₅H₉O₄N, aus der Chinaldincarbonsäure durch Oxydation mit SeO₂ in Pyridin. Ausbeute prakt. quantitativ. F. 258° (CO₂-Entw.). — 3'-Nitro-5,6-benzochinolin-2,7-dicarbonsäure, C₁₅H₉O₆N₂, aus der vorigen mit rauchender HNO₃. — 3'-Amino-5,6-benzochinolin-2,7-dicarbonsäurelactam, C₁₅H₈O₃N₂, aus der Nitroverb. durch Red. mit Fe(OH)₂ in ammoniakal. Lsg.; der Lactamring-schluß wurde durch kurzes Kochen mit HCl vollzogen. Ausbeute, berechnet auf Benzochinaldin-7-carbonsäure, ca. 70%. Gelbe Verb. vom F. 270—271° unter CO₂-Entwicklung. Ammoniumsalz, F. 273—276° (Zers.). Methyl ester, leuchtend gelbe Krystalle vom F. 305—307° aus Pyridin. Äthylester, Krystalle aus Pyridin oder Eisessig, F. 275 bis 277°. — 1,2,3,4-Tetrahydro-3'-amino-5,6-benzochinolin-2,7-dicarbonsäurelactam, aus dem vorigen in Essigsäure mit PtO₂ als Katalysator. Die Red. wurde nach Aufnahme von 2 H₂ abgebrochen. Citronengelbe, sehr luftempfindliche Krystalle vom F. 237 bis 239°. Methyl ester, C₁₆H₁₄O₃N₂, aus der Säure durch Veresterung oder aus dem Chinaldinsäuremethyl ester durch Red.; gelbe Krystalle vom F. 234—236° aus Methanol. Äthylester, Darst. entsprechend dem Methyl ester. Aus A. oder Pyridin F. 240—242°. — 1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro-3'-amino-5,6-benzochinolin-2,7-dicarbonsäurelactamäthylester, C₁₇H₂₀O₃N₂, aus dem Chinaldinsäureäthylester durch erschöpfende Hydrierung. Ausbeute 30%. Aus A. lange, blaßgelbe Nadeln vom F. 232—236°. — Ergolin-7-carbonsäure, C₁₅H₁₆O₂N₂, aus dem Tetrahydroderivate durch Red. mit Na u. n-Butylalkohol. Die Säure konnte nur in sehr geringer Menge als in glitzernden Blättchen kristallisierendes Hydrochlorid isoliert werden. Sie gab dieselben Farbrkk. wie Lyserginsäure. (J. biol. Chemistry 126. 67—76. Nov. 1938. New York, Rockefeller Inst. für med. Forschg.)

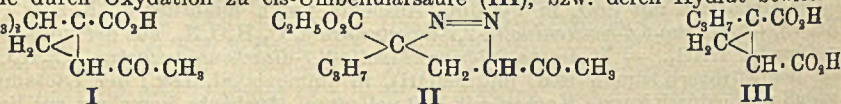
HEIMHOLD.

P. C. Guha und P. L. Narasimha Rao, *Synthetische Versuche in der Pinan-gruppe*. V. Mitt. *Konfiguration von Brom- und Oxypinsäuren*. (IV. vgl. C. 1938. II. 2755.) BAEYER (Ber. dtsh. chem. Ges. 29 [1896]. 1907) u. PERKIN u. SIMONSEN (J. chem. Soc. [London] 95 [1909]. 1175) schrieben den beim Abbau von d,l- α -Pinen erhaltenen Brom- u. Oxypinsäuren (II u. III) die cis-Konf. (= Konfiguration) zu, die damals für die Norpinsäure (IV) bewiesen war. III kann indessen nicht in ein Lacton übergeführt werden, so daß die cis-Konf. unwahrscheinlich ist (vgl. C. 1937. II. 2182). Es erschien daher wünschenswert, die Konf. von II u. III genau zu ermitteln u. festzustellen, in welcher Stufe der Rk. I \rightarrow IV der Konf.-Wechsel erfolgt. Die Bromsäure II geht bei der Red. mit Zn-Staub u. Eisessig in trans-I über, aus der sie auch erhalten wird, besitzt also trans-Konfiguration. III gibt bei der Einw. von PBr₃ wiederum trans-II, so daß auch III trans-Konf. besitzt. Der Konf.-Wechsel erfolgt



also beim Übergang von III in IV. — II gibt auch mit NaOH statt Ba(OH)₂ trans-III. Bei der Oxydation mit KMnO₄ entsteht ein Gemisch von III u. IV. — d,l- α -Brompinsäure, C₉H₁₄O₄Br (II), aus Pinsäure mit PCl₅ u. Br nach PERKIN u. SIMONSEN oder aus III u. PBr in Chlf. auf dem W.-Bade. Krystalle aus HCO₂H, F. 154—155°. — d,l-Oxypinsäure, C₉H₁₄O₅ (III), aus amorpher akt. Bropinsäure bei 1-std. Behandlung mit Barytwasser, F. 193—194°. Daneben entsteht eine akt. Säure, F. 175°. trans-d,l-Pinsäure (I), beim Erwärmen von II mit Zn-Staub u. Eisessig auf dem W.-Bade. Diamid, C₉H₁₆O₂N₂, aus dem mit SOCl₂ dargestellten Dichlorid u. NH₃. Krystalle aus Bzl. + A., F. 192—193°. — cis-Norpinsäure, neben Oxypinsäure (F. 192°) bei der Oxydation von II mit KMnO₄ in NaHCO₃-Lsg. F. 176—177°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2663—65. 7/12. 1938. Bangalore, Indian Inst. of Science.) OSTERTAG.

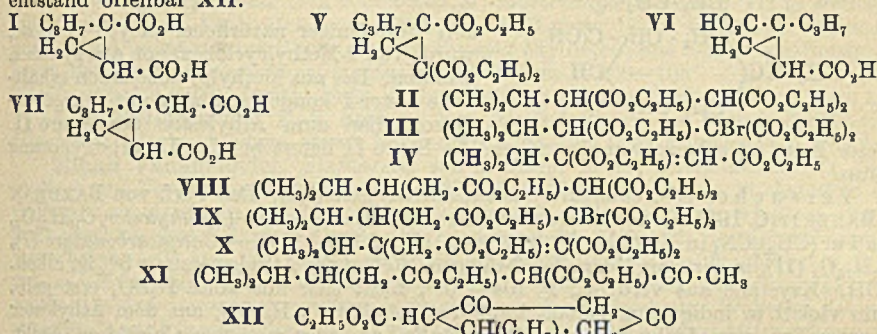
P. C. Guha und M. S. Muthanna, *Synthetische Versuche in der Thujangruppe*. V. Mitt. *Synthese der Umbellulonsäure*. (IV. vgl. C. 1937. II. 3757.) Zur Synth. der bei der Oxydation von Umbellulon auftretenden Umbellulonsäure wird Isopropylacrylsäureester mit Diazoacetone zu II kondensiert; dieses spaltet bei 180° N ab u. geht in I-Äthylester über. Die durch Hydrolyse erhaltene Säure I kryst. nicht, gibt aber ein Oxim, F. 145—146°, u. ein Semicarbazon, F. 170°. TUTIN (J. chem. Soc. [London] 83 [1904]. 645) gibt für das Oxim F. 169—170° an. — Die cis-Konf. der synthet. Säure I wurde durch Oxydation zu cis-Umbellularsäure (III), bzw. deren Hydrat bewiesen.



Die opt. Spaltung von I gelang nicht, weil das Brucinsalz nicht krystallin erhalten werden konnte. — α -Isopropylacrylsäureäthylester, aus α -Bromisovaleriansäureäthylester durch Einw. von Zn-Wolle u. Trioxymethylen u. Behandeln des entstandenen α -Isopropylhydracrylsäureesters mit P₂O₅; Kp.₆₈₅ 148—150°. Diazoacetone, aus 1 Mol Acetylchlorid u. 2 1/2 Mole Diazomethan in A., Kp.₁₅ 52—55°. — 3-Isopropyl-5-acetylpyrazolin-3-carbonsäureäthylester, C₁₁H₁₈O₃N₂ (II), aus den beiden vorigen Verb. beim Erwärmen auf 60—100°; Kp. 130—135°. Umbellulonsäureäthylester, C₁₁H₁₈O₃, durch Erhitzen von II auf 180°; Kp.₂₅ 135—145°, Kp.₆₈₅ 233—235°. — Umbellulonsäure, C₉H₁₄O₃ (I), aus dem Äthylester mit 10%ig. methylalkoh. KOH; Kp.₅₀ 190—192°. Oxim, C₉H₁₅O₃N, Krystalle aus Essigester, F. 145—146° (Zers.). Semicarbazon, C₁₀H₁₇O₃N₂, Krystalle aus Essigester, F. 169—170°. — Umbellularsäure, C₈H₁₂O₄ (III), aus I u. NaOBr-Lsg. Krystalle mit 1H₂O aus W., F. 95°; nach Trocknen über P₂O₅ Krystalle aus PAe., F. 124—125°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2665—67. 7/12. 1938.) OSTERTAG.

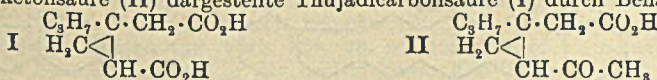
P. C. Guha und M. S. Muthanna, *Synthetische Versuche in der Thujangruppe*. VI. Mitt. *Ein neues Verfahren zur Synthese der Umbellularsäure*. Versuche zur Darstellung von Thujadicarbonsäure und Thujaketonsäure. (V. vgl. vorst. Ref.) Umbellularsäure (I) ist bereits nach 2 Verff. erhalten worden. Vff. beschreiben eine

bequeme Darst. aus II, dessen Bromderiv. (III) bei Einw. von Diäthylanilin HBr abspaltet u. in IV übergeht; IV reagiert mit Diazomethan unter Bldg. von V, das beim Kochen mit HCl zu VI hydrolysiert u. decarboxyliert wird. VI geht bei Einw. von Acetylchlorid in die cis-Form I über. Bei Verss., Thujadicarbonsäure (VII) analog aus VIII darzustellen, wurde zwar die ungesätt. Verb. X erhalten; das aus dieser mit CH₂N₂ entstehende Prod. liefert aber bei der Hydrolyse u. CO₂-Abspaltung nur β-Isopropylglutarsäure. Ebenso mißlang {die Synth. von Thujaketonsäure; bei Verss. zur Darst. des Ausgangsmaterials XI aus Na-Acetessigester u. β-Bromisocaproensäureester entstand offenbar XII.



Versuche. α-Isopropyl-α'-carbäthoxybernsteinsäurediäthylester (II), aus α-Bromisovaleriansäureäthylester u. Na-Malonester in A. auf dem W.-Bade; Kp.₂₈ 178—180°. — α-Isopropyl-α'-carbäthoxy-α'-brombernsteinsäurediäthylester, C₁₄H₂₂O₆Br (III), aus II u. Br in CCl₄, zuletzt auf dem W.-Bade; Kp.₃ 155—156°. — α-Isopropyl-α'-carbäthoxyfumaräurediäthylester (IV), beim Kochen von III mit Diäthylanilin; Kp.₃ 135—140°. Entfärbt KMnO₄-Lsg. u. Br in CCl₄. — Cyclopropantricarbonsäuretriäthylester, C₁₅H₂₄O₆ (V), durch Behandeln von IV mit CH₂N₂ in A. u. Erhitzen des Rk.-Prod. auf 100° unter vermindertem Druck; Kp.₃ 148—150°. — trans-Umbellularsäure, C₈H₁₂O₄ (VI), bei 8-std. Erhitzen von V mit 18⁰/₁₀ig. HCl unter Rückfluß. Krystalle aus W., F. 191 bis 192°. — cis-Umbellularsäure, C₈H₁₂O₄ (I), aus VI u. Acetylchlorid bei 180°. Krystalle mit 1 H₂O aus W., F. 94—95°. — α-Bromisobutylelessigsäureäthylester, durch Behandeln von Isobutylacetylchlorid (aus Isocaproensäure u. SOCl₂) mit 1 Mol Br auf dem W.-Bad u. Eintragen des Prod. in A., Kp.₁₇ 100—102°. β-Isopropylacrylsäureäthylester, aus dem Vorigen u. Diäthylanilin, Kp.₆₈₅ 164—166°. — β-Isopropyl-α'-carbäthoxyglutarsäurediäthylester, C₁₅H₂₆O₆ (VIII), aus dem Vorigen u. Na-Malonester in kaltem absol. A.; Kp.₄ 135—140°. Gibt mit 10⁰/₁₀ig. alkoh. KOH β-Isopropyl-α'-carboxyglutarsäure, C₉H₁₄O₆, Krystalle aus Bzl.-Pae., F. 160—162° unter Übergang in β-Isopropylglutarsäure, C₈H₁₄O₄, F. 101—102°. — β-Isopropyl-α'-carbäthoxy-α'-bromglutarsäurediäthylester, C₁₅H₂₆O₆Br (IX), aus VIII u. Br in CCl₄, erst bei 50°, zuletzt auf dem W.-Bade; Kp.₃ 175 bis 176°. Gibt mit Dimethylanilin oder anderen HBr-bindenden Mitteln einen ungesätt. Ester (Kp.₄ 135—140°), aus dem man durch Einw. von CH₂N₂ u. nachfolgende Hydrolyse β-Isopropylglutarsäure erhält. — 2-Isopropylcyclohexandion-(4,6)-carbonsäure-(1)-äthylester, C₁₁H₁₈O₄ (?), aus β-Bromisocaproensäureester u. Na-Acetessigester. Halbfest, gibt violette FeCl₃-Reaktion. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2668—71. 7/12. 1938; Current Science 6. 605. Juni 1938.) OSTERTAG.

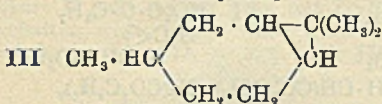
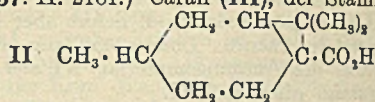
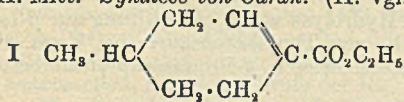
P. C. Guha und M. S. Muthanna, Synthetische Versuche in der Thujangruppe. VII. Mitt. Über die Totalsynthese von Thujon. (VI. vgl. vorst. Ref.) Eine von Thujaketonsäure ausgehende Partialsynth. von Thujon ist von RUZICKA u. KOOLHAAS (C. 1932. II. 1441) ausgeführt worden. Verss. zur Synth. von Thujadicarbonsäure u. Thujaketonsäure erwiesen sich als nicht sehr aussichtsreich; es gelang jedoch, aus Thujon über Thujaketonsäure (II) dargestellte Thujadicarbonsäure (I) durch Behandlung mit



Acetanhydrid u. Umsetzung des Anhydrids mit CH₃MgJ wieder in II überzuführen. Zur Totalsynth. des Thujons fehlt nur noch die Umwandlung der bereits synthet. erhaltenen Umbellularsäure in I. — Thujadicarbonsäureanhydrid, durch Kochen von I mit Acetanhydrid, Krystalle aus Pae., F. 55°. — Thujaketonsäure, C₁₀H₁₆O₂ (II), aus

dem Vorigen u. $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ in Bzl. Krystalle aus W., F. 74—75°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 183—184°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2671—72. 7/12. 1938. Bangalore, Indian Inst. of Science.)

P. C. Guha und D. K. Sankaran, *Synthetische Versuche in der Carangruppe*. III. Mitt. *Synthese von Caran*. (II. vgl. C. 1937. II. 2181.) Caran (III), der Stamm-



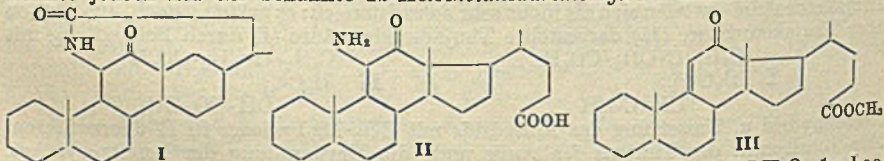
KW-stoff einiger natürlicher bicycl. Terpene, wurde von 4-Methylcyclohexanon aus synthet. erhalten. Der aus Methylcyclohexanon erhaltliche Ester I kondensiert sich mit Dimethyldiazomethan zum Äthylester der Säure II.

Dieser Ester ist sehr schwer verseifbar; die Säure II liefert bei der Decarboxylierung Caran.

Versuche. Δ^1 -Tetrahydro-*p*-toluylsäureäthylester (I). Das Verf. von BARDHAN u. BANERJI (C. 1935. II. 2067) wird verbessert. *Carancarbonsäure*-(I)-äthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$, aus I u. $(\text{CH}_3)_2\text{CN}_2$ in Xylol bei 0° (3 Wochen); Kp.₅ 140—150°. — *Carancarbonsäure*-(I), $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (II), in geringer Menge bei 3-tägigem Stehen des Äthylesters mit 5%ig. alkoh. KOH. Krystalle aus verd. A., F. 104—105°, färbt sich mit konz. H_2SO_4 erst gelb, dann violett u. indigoblau, zuletzt kupferrot. *Anilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ON}$, aus dem Äthylester u. einer Lsg. von Anilin in äther. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ -Lsg. oder aus dem Chlorid u. Anilin in Bzl. Tafeln aus verd. A., F. 98—99°. *Amid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}$, aus dem Ester u. bei 0° gesätt. NH_3 . Tafeln aus 50%ig. A., F. 124—125°. *p*-Toluidid, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ON}$, aus dem Chlorid u. *p*-Toluidin in Bzl., Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 113—114°. — *Caran*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (III), aus dem Ba-Salz von II durch Dest. mit BaO u. ZnO ; Kp.₆₈₄ 162°, $n_D = 1,455$, $D_{20}^{26} 0,836$. — Δ^1 -Tetrahydro-*p*-toluylsäureanilid, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus dem Chlorid u. Anilin in Bzl. Nadeln aus verd. A., F. 106—107°. *Amid*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$, Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 148°. *p*-Toluidid, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}$, Krystalle aus A., F. 127—128°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2673—75. 7/12. 1938; Current Sci. 6. 606. Juni 1938. Bangalore, Indian Inst. of Science.)

A. Stoll und E. Wiedemann, *Chlorophyll*. Bis Mitte 1938 reichende Übersicht. (Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe 1. 159—254. 1938. Basel.)

J. Barnett und T. Reichstein, *Cholansäurederivate mit Substituenten in 11- und 12-Stellung*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1938. II. 4075.) Für das bei der katalyt. Red. des *Monoxims des 11,12-Diketocholansäuremethylesters* erhaltenen *Lactams* wird nun auf Grund weiterer Red.-Vers. die Formel I angenommen (statt OH-Gruppe die CO-Gruppe). Bei der Behandlung des *Lactams* I mit HJ-rottem P in Eisessig- H_2O -Gemischen wurde der O_2 in der 12-Stellung nicht entfernt, sondern es trat Aufspaltung des *Lactams* zur *Aminocarbonsäure* II ein; eine reduktive Entfernung des der Aminogruppe benachbarten O_2 -Atoms ließ sich nicht erreichen. Der *II-Methylester* kann wieder in das *Lactam* übergeführt werden. Die Beständigkeit des O_2 -Atoms in 12- (oder 11-)Stellung gegen HJ bei hohen Temp. spricht dafür, daß es als Ketogruppe vorliegt; außerdem wurde I durch CrO_3 bei Raumtemp. nicht verändert. Ferner wurden Vers. über die katalyt. Red. des *12-Ketocholen-(9,11)-säuremethylesters* (III) unternommen, um die am C_9 isomere Cholansäure zu erhalten. III ist sehr schwer hydrierbar; in Ggw. vom Pt-Oxyd wird bei Raumtemp. kein H_2 aufgenommen; die Hydrierung gelang in Ggw. von RANEY-Ni unter Druck bei erhöhter Temperatur. Das Hydrierungsprod., das theoret. 4 Isomere enthalten kann, wurde zu dem entsprechenden *Ketoester*, von dem sich nur 2 Isomere voraussehen lassen, oxydiert; es konnte jedoch nur der bekannte *12-Ketocholansäuremethylester* isoliert werden.



Versuche. *Jodhydrat der 11-Amino-12-ketocholansäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. 1g *Lactam* I mit 300 mg roten P, 3,5 ccm wss. HJ u. 5 ccm Eisessig im Bombenrohr unter

Vakuum 16 Stdn. auf 165° erhitzen; das in langen Nadeln ausgefallene Jodhydrat aus Sodalsg. mit Eisessig-HJ fallen; F. 285° (Zers.). — *11-Amino-12-ketocholansäuremethyl ester*, C₂₆H₄₁O₃N. Aus II-Jodhydrat oder II-Chlorhydrat mit Diazomethan als Sirup; das Chlorhydrat kryst. in farblosen Nadelchen, F. 235° (Zers.). — *11-Acetylamino-12-ketocholansäuremethyl ester*, C₂₇H₄₃O₄N. Aus freiem II-Methylester (aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit Sodalsg. u. Ä.) mit Acetanhydrid in Pyridin durch 1/2-std. Stehen bei Raumtemp. u. kurzes Aufkochen; Nadeln, F. 214—216°. — II wurde durch 13-std. Erhitzen auf 130° im Bombenrohr wieder in das *Lactam* übergeführt. — *Hydrierung des 12-Ketocholen-(9,11)-säuremethyl esters* (III). III in Methanol mit RANEY-Ni im Drehautoklaven 8 Stdn. bei 100° unter 100 at H₂ halten; das nichtkryst. Prod. mit CrO₃ bei Raumtemp. in Eisessig oxydieren; aus dem Oxydationsprod. kryst. der *12-Ketocholansäuremethyl ester* in Blätchen, F. 106—108° (Helv. chim. Acta 22. 75—82. 1/2. 1939. Zürich, Eidg. Techn. Hochsch., Organ.-Chem. Labor.) WOLZ.

I. M. Heilbron und F. S. Spring, *Neue Fortschritte in der Chemie der Sterine*. Übersicht. (Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe 1. 53—98. 1938. Manchester.) BEHRLE.

Mihail Vangelovici, *Einführung von Stickstoff in das Sterinmolekül*. II. *Teilsynthese von Norcholanamin*. (I. vgl. C. 1937. I. 1449.) Vff. führten Stickstoff in das Gallensäuremol. ein in der Absicht, physiolog. akt. Substanzen zu erhalten, die in ihrer Struktur dem Solanidin ähneln. Sie gingen bei der Teilsynth. des Norcholanamins von *Cholsäure* (I) aus. Sie wurde zuerst in *Dehydrocholsäure* (II) übergeführt u. diese red. zu *Cholansäure* (III). III wurde dann in den entsprechenden *Äthylester* (IV) verwandelt u. das daraus hergestellte Hydrazid zum *Amin* abgebaut. Während das entsprechende aus I hergestellte Amin u. vor allem auch sein Chlorhydrat bitter schmecken, sind *Norcholanamin* (V) u. sein *Chlorhydrat* vollkommen geschmacklos u. in W. unlösl., da es keine OH-Gruppen mehr enthält. Das aus I hergestellte Amin wirkt abtötend auf *Paramecium caudatum*, V dagegen ist völlig wirkungslos, was auf die Unlöslichkeit in W. zurückzuführen ist.

Versuche. I wurde aus Ochsen-galle dargestellt. Daraus wurde II durch Oxydation nach HAMMARSTEN gewonnen, die durch Red. nach CLEMMENSEN in III übergeführt wurde. Der daraus erhaltene Äthylester IV wurde durch 36-std. Kochen mit Hydrazinhydrat in absol. A. in das *Hydrazid* übergeführt, C₂₄H₄₂ON₂ + C₂H₅OH, aus A. Krystalle mit blauer Opaleszenz, F. 195°. Durch 1-std. Trocknen bei 120°/9 mm verliert die Verb. den Krystallalkohol. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Bzl. entsteht das *Acetylcholamhydratid*, C₂₆H₄₄O₂N₂, F. 235° aus Alkohol. — Das gepulverte, getrocknete *Hydrazid* wurde in verd. HCl oder in Eisessig suspendiert. Unter Kühlung wurde die berechnete Menge NaNO₂-Lsg. hinzugefügt. Nach 20 Min. wurde das cremartige Rk.-Prod. filtriert, gewaschen u. getrocknet: *Cholansäureazid*, C₂₁H₃₉ON₃, F. 96—98° unter Gasentwicklung. *Cholansäureurethan*, C₂₆H₄₅O₂N, mikroskop. Rosetten aus A., F. 135°, aus dem rohen Azid durch Kochen mit absol. A. *Norcholanamin*. Aus dem Urethan durch Erhitzen mit Calciumoxyd im Vakuum. C₂₃H₄₁N, F. 95° aus A., V bildet mit Essigsäureanhydrid das *Acetylnorcholanamin*, C₂₅H₄₃ON, F. 177° aus A., Krystalle. *Hydrochlorid* von V, C₂₃H₄₂NCl, Zers.-Punkt 285°. (Bul. Soc. Chim. România 19. 35—42. 1937. Bukarest, Univ. [Orig. engl.]) BIRKOFER.

Kurt Ladenburg, E. Fernholz und Everett S. Wallis, *Die Trennung von Sterinen durch chromatographische Adsorption*. Vff. beschreiben eine neue Meth. zur Trennung von Sterinen mit Hilfe chromatograph. Adsorption. Das Steringemisch wird mit Azobenzolmonocarbonsäure verestert u. an Al₂O₃ (nach BROCKMANN) chromatographiert. Es wurden dargestellt der *Cholesterin-* (a), der *β-Sitosterin-* (b), *Stigmasterin-* (c) u. der *Ergosterinester* (d). Mischungen von a + c, c + d, a + d, a + c + d können leicht u. quantitativ in ihre Komponenten zerlegt werden. Mischungen von a + b jedoch geben ein kontinuierliches Chromatogramm u. lassen sich nicht trennen. Mischungen von b + c, b + d u. b + c + d können nicht quantitativ getrennt werden. Aus dem untersten Teil des kontinuierlichen Chromatogramms kann reiner Sitosterinester eluiert werden. Alle diese Resultate stehen in Übereinstimmung mit der Theorie, daß die Anzahl der Doppelbindungen verantwortlich ist für den Adsorptionsgrad. Je mehr Doppelbindungen eine Verb. hat, um so stärker wird sie adsorbiert, d. h., sie konz. sich beim Entwickeln in der oberen Zone. Die Tatsache, daß *β-Sitosterin* u. *Cholesterin* denselben Adsorptionskoeff. haben, stimmt damit überein. Beide Verbb. haben 1 Doppelbindung im Mol. u. unterscheiden sich nur in den Seitenketten. Deshalb kann man durch Chromatographieren an Al₂O₃ nur solche Sterine trennen, die sich in der Zahl der Doppelbindungen unterscheiden. Die Lage der Doppelbindungen ist

offenbar gleichgültig. Die Sterinester werden nicht so stark adsorbiert wie z. B. die Carotinoide. Man muß lange, enge Chromatogrammrohre nehmen, um gut entwickeln zu können. Die Veresterung der Sterine mit Azobenzolmonocarbonsäure steigert nicht den Adsorptionsgrad.

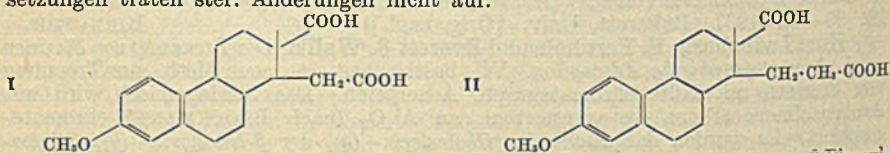
Versuche. Azobenzolmonocarbonsäurechlorid. Aus der Säure (+ Überschuß von wasserfreiem Na₂CO₃) u. Thionylchlorid am Rückfluß, aufnehmen mit Pae., filtrieren u. zur Trockne dampfen. 90% Ausbeute. *Azobenzolmonocarbonsäuresterinester*. Die Sterine werden mit dem Säurechlorid in Pyridin auf dem Dampfbad erhitzt (1 Stde.). Die Ester werden mit kaltem W. ausgefällt u. nach dem Trocknen aus Bzl. u. absol. A. umkrystallisiert. *Cholesterinester*, C₄₀H₅₄N₂O₂, rote Nadeln, F. 188—189°. *β-Sitosterinester*, C₄₂H₅₈N₂O₂, Krystalle, F. 173—174°. *Stigmasterinester*, C₄₂H₅₆N₂O₂, Krystalle, F. 191—192°. *Ergosterinester*, C₄₁H₅₂N₂O₂, F. 200—201°. Die Sterinester werden in Bzl. gelöst u. an Al₂O₃ chromatographiert. Die Chromatogramme werden mit hochsd. reinem Pae. entwickelt u. die verschied. Chromatogrammschichten einzeln mit Mischung von Bzl., Ä. u. A. (5:5:1) eluiert. (J. org. Chemistry 3. 294—99. Sept. 1938. Princeton, Univ.)

BIRKOFER.

Kyosuke Tsuda und Taro Kazuno, *Über die Identität des Soja-Sapogenols B mit einem neuen Sterin aus „Shoyu-Öl“*. OCHIAI, TSUDA u. KITAGAWA (C. 1937. II. 3752. 3754) haben aus einem kryst. Sojabohnensapinin vier Sojasapogenole A, B, C u. D rein isoliert. Das Sapogenol B (F. 259°), welches die Hauptmenge ausmacht, sowie dessen Derivv. u. Oxydationsprodd., haben sich ident. erwiesen mit einem von KAZUNO (C. 1939. I. 676) aus dem unverseifbaren Anteil des Shoyu-Öls isolierten sterinartigen Stoff vom F. 258°, an dem drei Hydroxylgruppen u. eine inakt. Doppelbindung nachgewiesen werden konnten. (J. pharmac. Soc. Japan 58. 142. Juni 1938. Tokio, Pharmazeut. Inst. d. Univ., u. Okayama, Physiol.-Chem. Inst. [Nach dtsh. Ausz. ref.])

TH. WEISS.

F. Litvan und Robert Robinson, *Untersuchungen über die Synthese von sterinähnlichen Substanzen. XXIII. Die Bildung von Östron aus einer durch Abbau von Östromethyläther erhaltenen Dicarbonsäure.* (XXII. vgl. C. 1939. I. 2206.) Für die von MARRIAN u. HASLEWOOD (C. 1932. II. 2983) aus Östriol dargestellte Dicarbonsäure wird die Bezeichnung *Östrionsäure* vorgeschlagen. Die *O-Methylöstrionsäure* (I) wurde aus dem *Isonitroso-O-methylöstron* mit PCl₅ in Acetylchlorid u. nachfolgender Hydrolyse mit alkoh. KOH erhalten; für die Verseifung des als Zwischenprod. angenommenen *Methylöstrimids* sind wegen ster. Hinderung 14 Tage erforderlich. Die *O-Methylhomöstrionsäure* (II) (vgl. BARDHAN (C. 1937. I. 1953) wurde nach der Meth. von ARNDT u. EISTERT (C. 1935. I. 1683) aus dem *I-Monomethylester*, der sich auf Grund der ster. Hinderung leicht bereiten läßt, gewonnen; die Brauchbarkeit dieser Meth. wurde durch die Überführung der *Phenylpropionsäure* in die *Phenylbuttersäure* u. der *Homocampfersäure* in die *Hydrocampherylessigsäure* geprüft. Die Cyclisierung der II zu *O-Methylöstron* wurde durch Erhitzen des Pb-Salzes erreicht; die Entmethylierung des *O-Methylöstrons* zu *Östron* wurde mit Eisessig-HJ durchgeführt. Bei sämtlichen Umsetzungen traten ster. Änderungen nicht auf.

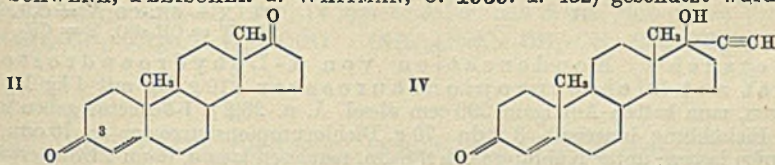


Versuche. *γ-Phenylbuttersäure*, C₁₀H₁₂O₂. Ölige Diazoketone aus *β-Phenylpropionsäurechlorid* u. Diazomethan mit Ag₂O in wss. N₂S₂O₃-Lsg. behandeln (Mengenverhältnisse genau nach ARNDT u. EISTERT), Diazomethan muß KOH-frei sein; F. 49 bis 50°. — *Hydrocampherylessigsäure*, C₁₂H₂₀O₄. *d-Homocampfersäurediäthylester*, Kp.₁ 128—130°, mit KOH zum *Monoester*, C₁₃H₂₂O₄, Kp._{0,44} 145—147°, F. 78°, verseifen u. nach ARNDT-EISTERT behandeln, F. 137°; wurde nach BLANC mit Acetanhydrid in *Homocampher*, C₁₁H₁₈O, F. 189,5—190,5°, *Dinitrophenylhydrazon*, F. 232°, übergeführt. — *1-Carboxy-1,2,2-trimethylcyclopentan-3-essigsäurediäthylester*, C₁₃H₂₂O₄. *d-Homocampfersäure* u. A. in Bzl. mit H₂SO₄ 4 Stdn. kochen; Kp._{0,44} 153—154°, F. 53,5—59,5°, [α]_D = +57,5° (in A.), wird bei der ARNDT-EISTER-Rk. nur verseift. — *Isonitroso-östromethyläther*, C₁₈H₂₃O₃N. Unter N₂ 0,15 g K in 10 ccm tert. Butylalkohol lösen,

*) Siehe auch S. 3196, 3198 ff; Wuchsstoffe siehe S. 3226.

mit 0,1 g Östronmethyläther 5 Stdn. bei Raumtemp. rühren, 0,1 g Amylnitrit zugeben, nach 4 Stdn. 2 Stdn. bei 50° u. dann 12—15 Stdn. bei Raumtemp. reagieren lassen, Eiswasser zugeben, ausäthern u. wss. Lsg. mit Essigsäure ansäuern; Nadeln u. Platten aus PAe., F. 161—162° (Zers.). — *O-Methylöstrinsäure* (I), C₁₉H₂₄O₅. Modellverss. mit Isonitrosocampher u. PCl₅ ergaben in Acetylchlorid das *Camphersäure-α-mononitrid*, F. 151—152°, in Isoamyläther *Camphersäure-α-monoamid*, F. 174—175°. Zu 2,3 g Isonitrosoöstronmethyläther in 200 cm Acetylchlorid allmählich 1,8 g PCl₅ geben, nach 2 Stdn. das Acetylchlorid größtenteils entfernen, Rk.-Prod. auf Eis gießen, Ä.-Extrakt 14 Tage mit alkoh. KOH, gegen Ende mit etwas Zn, kochen; gelbe Nadeln aus 20%ig. Essigsäure, F. 189—190°. — *O-Methylhomoöstrinsäure* (II), C₂₀H₂₆O₅. Nach BARDHAN: aus Oxymethylenöstronmethyläther, F. 253°; *Dimethylester*, C₂₂H₃₀O₅, farblose Platten aus wss. Methanol, F. 85°. Aus *O-Methylöstrinsäure*: I-Dimethylester mit KOH in 50%ig. Methanol mehrere Stdn. kochen, rohen Halbester mit SOCl₂ ins Chlorid überführen, aus diesem in absol. A. mit Diazomethan das Diazoketon, ein viscoses gelbes Öl, bereiten, das in Dioxan mit Ag₂O u. wss. Na₂S₂O₃-Lsg. 1 Stde. auf 70° erwärmt wird; Rk.-Prod. methylieren, Dimethylester an Al₂O₃ u. aus PAe. reinigen, farblose Nadeln aus PAe., F. 85°. — *Östronmethyläther* aus II, 0,27 g II u. 0,2 g Pb-Carbonat über freier Flamme erhitzen u. das Rk.-Prod. im Hochvakuum dest., Prismen aus Aceton, C₁₉H₂₄O₂, F. 166—167°; *demethylieren zu Östron*: in wenig Eisessig lösen, zur kochenden Lsg. HJ geben u. nach 2 Min. in eine Na-Bisulfidlsg. gießen. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1997—2000. Dez. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) WOLZ.

Hans Herloff Inhoffen und Heinrich Köster, *Untersuchungen in der Sexualhormonreihe*. IV. Mitt. *Ein neues Darstellungsverfahren für Pregneninolon*. (III. vgl. C. 1938. II. 3547.) *Pregneninolon* (IV), das früher (C. 1938. I. 83. 4471) durch Oxydation des aus *Dehydroandrosteron* (I) zugänglichen Äthinylandrostendiols dargestellt wurde, wird direkt aus *Androstendion* (II) u. Acetylen bereitet, wobei die Ketogruppe am C₃ intermediär durch Enolätherbildung (III) (vgl. SERINI u. KÖSTER, C. 1939. I. 1182 sowie SCHWENK, FLEISCHER u. WHITMAN, C. 1939. I. 432) geschützt wurde.

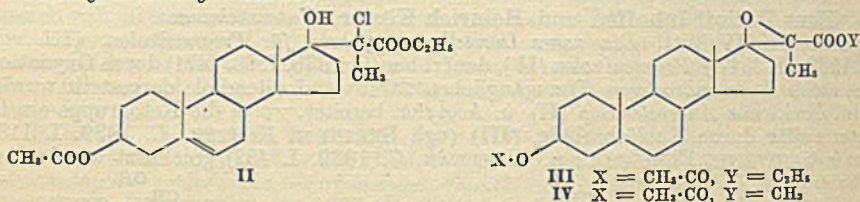


Versuche. *Pregneninolon-(17)-on-(3)* (IV). Aus III in Bzl. u. Ä. mit K-Acetylid (aus K, fl. NH₃ u. Acetylen) in fl. NH₃. Rückstand aus der Bzl.-Ä.-Lsg. mit alkoh. HCl erhitzen. Ausbeute 80% reines IV. (Ber. dtsch. chem. Ges. 72. 595—96. 8/3. 1939. Berlin, Schering A.-G., Hauptlabor.) HEUSNER.

Karl Miescher und Werner H. Fischer, *Zur partiellen Reduktion von Androstendion zu Testosteron*. Es gelang den Vff., *Androstendion* auf rein chem. Wege direkt zum *Testosteron* partiell zu reduzieren. *Androstendion* wurde mit 1,5 Mol Al-tert-butylat u. 50 Mol absol. sek. Butylalkohol in Bzl. 7—8 Stdn. gekocht u. das Rk.-Prod. mit GIRARD-Reagens P aufgearbeitet; in schwach essigsaurer Lsg. wurde der nichtketon. Anteil entfernt u. die Testosteronfraktion aus der mit HCl schwach angesäuerten Lsg. mit Ä. extrahiert. Durch stärkeres Ansäuern läßt sich noch unverändertes *Androstendion* isolieren. Das mit 70%ig. Ausbeute erhaltene rohe *Testosteronkrystallisat* besaß den F. 151—158°, gab mit Tetrannitromethan keine Gelbfärbung u. bestand im wesentlichen aus der transoiden Form. Zur Charakterisierung wurde das *Benzoat* vom F. 191 bis 193° bereit. (Helv. chim. Acta 22. 158—60. 1/2. 1939. Basel, Ciba, Pharmazeut. Abteilung.) WOLZ.

K. Miescher und H. Kägi, *Über die Darstellung von Progesteron und Neoprogesteron aus Dehydroandrosteron*. Durch Umsetzung von *Dehydroandrosteron* (I) mit α,α-Dihalogen-carbonsäureestern nach DARZENS (C. 1937. I. 4087. 4356) wurden die gewünschten Carbonylverb. erhalten. Die von ERCOLI u. MAMOLI (C. 1938. I. 335) gemachte Feststellung, daß freies I mit Dichloressigsäure nur den I-3-Dichloressigsäureester bildet, konnte bestätigt werden. Mit dem I-3-Acetat dagegen erfolgt die Kondensation mit α,α-Dichlorpropionsäureester unter Bldg. des *Chlorhydrinesters* II. Die auf Grund der 2 neuen Asymmetriezentren an C₁₇ u. C₂₀ möglichen 4 Stereoisomeren konnten nicht rein isoliert werden. Auch nach Überführung des rohen II-Gemisches in die *3-Acetylglycidessigsäureester* (III) konnte nur eine der stereoisomeren Formen rein

abgetrennt werden. Das rohe Kondensationsprod. wurde daraufhin von flüchtigen Bestandteilen befreit u. dann völlig verseift; hierbei wurde ein Säuregemisch erhalten, aus dem sich 2 Säuren, *Säure A* u. *B*, auf Grund der Analyse *3-Oxy-17,20-oxidosäuren*, rein isolieren ließen. Aus *Säure A* wurde durch Methylieren u. Acetylieren der *3-Acetoxy-17,20-glycido-bis-nor-cholensäuremethylester* (IV) erhalten; auch die *Säure B* ließ sich methylieren u. acetylieren. Von der methylierten u. acetylierten Rohsäure konnten chromatograph. noch 2 isomere *Acetoxy-methylester* abgetrennt werden, so daß wahrscheinlich alle 4 möglichen Diastereoisomeren isoliert wurden. Die Decarboxylierung des rohen Säuregemisches führte zu *Pregnenolon* (V) u. einem neuen Keton, das mit dem von BUTENANDT u. FLEISCHER (C. 1937. I. 2984) gewonnenen *Isopregnenolon* nicht ident. ist u. *Neopregnenolon* (VI) genannt wird; das Mengenverhältnis der beiden Ketone ist weitgehend von der Decarboxylierungsmeth. abhängig. Die Oxydation des Ketongemisches ergab neben *Progesteron* das *Neoprogesteron*, das starke Progesteron-wirkg. zeigt (1 mg Neoprogesteron entspricht 0,7 mg Progesteron). Die Trennung der Ketone V u. VI ließ sich am besten chromatograph. u. mit den Acetaten durchführen. VI liefert mit Digitonin ein schwerlös. Additionsprod. u. wird in Form seines Acetates mit CrO₃ nicht zu Dehydroandrosteronacetat abgebaut. — Die Kondensation des *1-3-Acetates* mit Dichloressigsäureester führte zu einem Gemisch von *3-Acetoxy-17-oxy-20-chlor-ter-nor-cholensäureestern*; dieses Gemisch wurde zu den *Glycidosäuren* verseift, deren Decarboxylierung wahrscheinlich ein Gemisch der beiden isomeren *3-Oxy-androsteryl-17-aldehyde* lieferte.



Versuche. Kondensation von *t*-Dehydroandrosteronacetat mit Dichlorpropionsäureester. 10 g Mg mit 1 kg Hg amalgamieren, zum kalten Amalgam 500 ccm absol. Ä. u. 26,2 g *1-3-Acetat* geben u. dazu unter Eiskühlung innerhalb 3 Stdn. 70 g Dichlorpropionsäureester in 70 ccm absol. Ä. tropfen lassen; unter Kühlung noch 2 Stdn. reagieren lassen, dann 1 Stde. erwärmen, Rk.-Prod. mit Eis-HCl zersetzen; Ä.-Rückstand durch W.-Dampfdest. von flüchtigen Bestandteilen befreien; aus dem bleibenden Sirup werden mit Ä. u. Methanol Krystalle vom F. 161—164° erhalten, die beim weiteren Umlösen Cl₂ abgeben; sie werden in CH₃OH teilweise gelöst u. mit NaOH neutralisiert, Blättchen vom F. 108—120°, daraus *Δ⁵-3-t-Acetoxy-17,20-oxido-bis-nor-cholensäureäthylester*, C₂₆H₃₈O₅, glänzende Blättchen vom F. 150—151°. — Trennung des Säuregemisches: Die aus dem rohen Kondensationsprod. mit NaOH in 50%ig. CH₃OH erhaltene u. von I mit GIRARD-Reagens befreite Rohsäure vom F. 150—155° in sd. Dioxan lösen, beim Abkühlen fällt *Säure A*, eine *3-t-Oxy-16,20-oxido-bis-nor-cholensäure*, C₂₂H₃₂O₄, feine Blättchen, F. 186—187° aus; *Methylester*, C₂₅H₃₄O₄, Blättchen aus CH₃OH, F. 150 bis 151°, [α]_D = -123° (in A.); *Acetat des Methylesters*, C₂₅H₃₆O₅, dünne Blättchen aus CH₃OH, F. 172,5—174°, [α]_D = -121° (in A.). *Säure B* wird aus den Mutterlaugen der *Säure A* mit A. abgeschieden, C₂₂H₃₂O₄, F. 248°; *Methylester*, C₂₃H₃₄O₄·H₂O, Nadeln aus Hexan-isopropyläther, F. 73—74°, [α]_D = -160° (in A.); *Acetat des Methylesters*, C₂₅H₃₆O₅, Nadeln aus CH₃OH, F. 175—176°, [α]_D = -146° (in A.). — *Acetate der Methylester der Säuren C u. D*. Rohes acetyliertes Estergemisch über Floridin in Hexan-Bzl. chromatographieren, die 2 ersten Fraktionen liefern das *Säure C-Deriv.*, C₂₅H₃₆O₅, F. 153—154°, [α]_D = -81° (in A.); 11. u. 12. Elution liefern *Säure D-Deriv.* C₂₅H₃₆O₅, Blättchen, F. 189°, [α]_D = -49° (in A.). — *Decarboxylierung der Säuren*. Rohsäure mit Chinolin im Ölbad auf 200° bis zur Beendigung der CO₂-Abspaltung erhitzen; dabei wird *Säure B* nicht decarboxyliert; gereinigtes Ketongemisch acetylieren; Krystallpulver vom F. 141—142°, [α]_D = -13°. Mit Diäthylanilin statt Chinolin wurde ein Prod. vom F. 141,5—142,5°, [α]_D = +10°, erhalten. Diese Acetatgemische an Floridin aus Bzl.-Hexan (1:9) chromatographieren; die ersten Fraktionen mit positiver spezif. Drehung sind *Pregnenolonacetat*, Nadeln vom F. 148,5—149,5°, [α]_D = +18° (in A.), das nach Verseifung zum *Pregnenolon* zum *Progesteron* oxydiert

wurde. Das an der Säule angereicherte *Neopregnenolonacetat* wurde mit Bzl. eluiert, nochmals chromatographiert u. aus Bzl.-Hexan u. Methanol umkryst., lange Nadeln, die beim Stehen in derbe Krystalle oder ein sandiges Pulver übergehen, F. 178—179°, $[\alpha]_D = -114^\circ$ (in A.). — *Neopregnenolon*, C₂₁H₃₂O₂. Aus dem Acetat mit 3%ig. wss.-methanol. K₂CO₃-Lsg., F. 223—224°, $[\alpha]_D = -124^\circ$ (in A.). — *Neoprogesteron*, C₂₁H₃₀O₂. Rohes Neopregnenolon in Eisessig bromieren, mit CrO₃ in 90%ig. Essigsäure oxydieren u. mit Zn entbromen; F. 217—218°, $[\alpha]_D = +48^\circ$ (in Chlf.); aus den Mutterlaugen wurde Progesteron gewonnen. (Helv. chim. Acta 22. 184—95. 1/2. 1939. Basel, Ciba, Pharmazeut. Abteilung.)

WOLZ.

F. Wessely, *Über synthetische Versuche von Verbindungen, die in Beziehungen zu den D-Vitaminen stehen*. Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten von HEILBRON, DIMROTH u. a. zur Synth. von Verb., die das charakterist. Merkmal der D-Vitamine, die 3 konjugierten semicycl. FF, enthalten. (Österr. Chemiker-Ztg. 42. 16—17. 5/1. 1939. Wien, Univ. II. Chem. Inst.)

SOREMB.

H. M. Rauen, *Das Molekulargewicht der Eiweißkörper*. Zusammenfassung der neuesten Forschungsergebnisse, bes. betreffend die Erscheinungen der Dissoziation, Desaggregation u. reversibler katalyt. Spaltung höherer Eiweißkörper u. Protine in Bruchteile niedrigeren Molgewichtes. (Umschau Wiss. Techn. 42. 977—78. 23/10. 1938.)

H. DANNENBAUM.

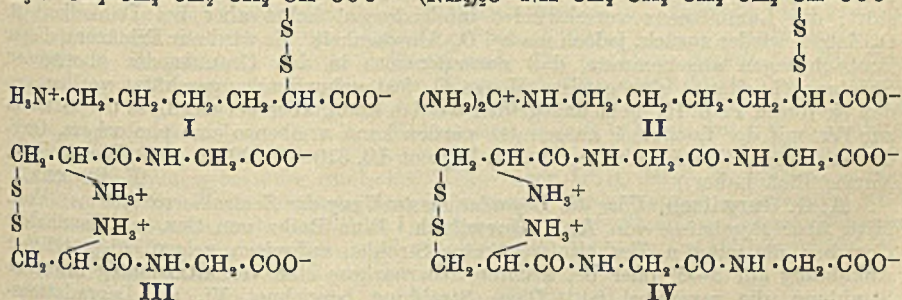
James B. Sumner, **Nils Gralén** und **Inga-Britta Eriksson-Quensel**, *Das Molekulargewicht von Canavalin, Concanavalin A und Concanavalin B*. (J. biol. Chemistry 125. 45—48. Sept. 1938. Upsala, Univ. — C. 1938. II. 1620.)

HESSE.

Hans Neurath und **Henry B. Bull**, *Die Oberflächenaktivität von Proteinen*. Zusammenfassende Darst. (146 Literaturzitate). (Chem. Reviews 23. 391—435. Dez. 1938. Durham, N. C., Duke Univ., u. Chicago, Ill., Northwestern Univ.)

H. ERBE.

Jesse P. Greenstein, **Friedrich W. Klemperer** und **Jeffries Wyman jr.**, *Studien über die physikalische Chemie von Cystinylpeptiden*. (Vgl. C. 1938. II. 1248. 1939. I. 691.) Die Übereinstimmung der berechneten u. gemessenen dielektr. Inkremente bei den Zwitterionen I, II, III u. IV spricht dafür, daß in den Moll. dieser Verb. die



drei Drehbarkeit um die S—S-Achse sehr groß ist. Die neuerdings gereinigte Verb. IV hat F. 181°. — Die Aciditätskonstanten der beiden COOH-Gruppen stimmen in III u. IV überein u. ähneln denen der COOH-Gruppe in Glycinpeptiden. Dagegen ist die Dissoziationskonstante der NH₃⁺-Gruppe beider Peptide infolge der Nachbarschaft der S—S-Gruppe stark erhöht. Es ist daher wahrscheinlich, daß freie NH₃⁺-Gruppen von cystinhaltigen Proteinen innerhalb von pH = 6—7 mit sauren Gruppen salzartig reagieren. Schließlich wird das Problem der freien Drehbarkeit von Peptidmoll. im Zusammenhang mit der anomalen Dispersion von Proteinmoll. bei Radiofrequenzen diskutiert. (J. biol. Chemistry 125. 515—26. Okt. 1938. Boston u. Cambridge.)

E. Klenk und **L. Clarenz**, *Über die Cerebronsäure*. 16. Mitt. *Über Cerebroside*. (15. vgl. C. 1936. I. 2568.) Im Gegensatz zu CHIBNALL, PIPER u. WILLIAMS (C. 1936. I. 3844) sprechen Vff. die Cerebronsäure (I) als α-Oxy-n-tetracosansäure an, der keine nennenswerten Mengen α-Oxy-n-docosan- u. α-Oxy-n-hexacosansäure beigemengt sein können. Sie vergleichen I mit aus Eruucasäure „KAHLBAUM“ hergestellter synthet. α-Oxy-n-tetracosansäure, C₂₄H₄₈O₂ (II), Krystalle (aus Bzl. u. Aceton), F. 99,5—100,5°. Synthet. α-Acetoxy-n-tetracosansäure, C₂₆H₅₀O₄, Krystalle (aus PAc.), F. 65,2—65,7°.

*) Siehe auch S. 3209 ff., 3277, 3282.

Acetylcerebronsäure, F. 65,5—66°. — Abbau von I wie von II mit Pb-4-acetat zu C₂₂H₄₅·CHO; Oximierung, H₂O-Abspaltung des Oxims zum Nitril u. dessen Verseifung zu *n*-Tricosansäure, C₂₃H₄₆O₂, ergab in guter Ausbeute Präpp., die 1—1,5° niedriger schmolzen als synthet. *n*-Tricosansäure u. auch röntgenograph. keine Identität damit zeigten. Die Präpp. müssen also noch Verunreinigungen enthalten. Jedoch auch die fraktionierte Dest. lieferte keine röntgenograph. reine *n*-Tricosansäure. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 257. 268—76. 10/2. 1939. Köln, Univ.) BEHRLE.

Harold M. Sell und Roland E. Kremers, *Die Synthese von Ursolsäureestern*. Durch Umsetzung von *Monoacetylursolsäurechlorid*, CH₃COO·C₂₉H₄₆·COCl, F. 200 bis 201°, mit den entsprechenden Alkoholen wurden 7 *n*-Alkylester dargestellt: *Äthyl*-, F. 194°, [α]_D²⁵ = +60,8°; *Propyl*-, F. 173°, [α]_D²⁵ = +58,5°; *Butyl*-, F. 125—126°, [α]_D²⁵ = +54,5°; *Amyl*-, F. 110—111°, [α]_D²⁵ = +54,3°; *Hexyl*-, F. 123—124°, [α]_D²⁵ = +54,8°; *Heptyl*-, F. 93°, [α]_D²⁵ = +52,8°; *Octyl*-, F. 67°, [α]_D²⁵ = +51,5°. (J. biol. Chemistry 125. 451—53. Okt. 1938. Battle Creek.) BERSIN.

Harold M. Sell und Roland E. Kremers, *Die Methylierung der Ursolsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Entgegen den Angaben von KUWADA u. Mitarbeitern (J. pharmac. Soc. Japan 53 [1933]. 368. 593. 1065) konnte durch Methylierung von *Ursolsäure*, F. 283 bis 284°, nach 3 verschied. Verff. nur ein *Methylester*, F. 170—171°, erhalten werden. (J. biol. Chemistry 126. 501—03. Dez. 1938. Battle Creek.) BERSIN.

Frederick George Mann and Bernard Charles Saunders, *Practical organic chemistry*. New York: Longmans. 1939. (430 S.) 8°. 2.75.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

E. Newton Harvey und I. M. Korr, *Die Lumineszenz der Otenophore Mnemiopsis Leidyi bei Sauerstoffausschluß*. Ein Extrakt aus *Mnemiopsis* zeigt auch bei völliger Entfernung aller O₂-Reste durch Platinasbest im H₂-Strom noch Lumineszenz. Im Licht wird die photogene Substanz sowohl bei An- wie bei Abwesenheit von O₂ zerstört; die Lumineszenz verschwindet infolgedessen, kehrt aber bei Dunkelheit u. O₂-Zutritt wieder zurück, jedoch nie bei O₂-Abwesenheit. Es wird zur Erklärung dieser Beobachtungen angenommen, daß normalerweise in den Granula der photogenen Substanz (Luciferin) eine gewisse Menge O₂ fest gebunden u. geschützt vorliegt, so daß sie durch Pt u. H₂ nicht angegriffen werden kann, aber bei der Lyse der Granula zur Rk. mit der Luciferase ausgenutzt werden kann u. ebenso eine photochem. Oxydation ermöglicht. (J. cellul. comparat. Physiol. 12. 319—23. 20/12. 1938. Woods Hole, Marine Biol. Labor.) E. BECKER.

A. G. Gurwitsch, *Über die Degradationsstrahlung des Zentralnervensystems*. Vorl. Mitt. über Ergebnisse von **A. A. Gurwitsch**. Eine Reihe von tier. u. pflanzlichen Geweben, die unter n. Verhältnissen keine Strahlen aufweisen, zeigen bei plötzlicher Abkühlung auf 3—5° oder bei leichter Äthernarkose eine verhältnismäßig intensive Strahlung, die reversibel ist. Diese Strahlung bezeichnet Vf. als Degradationsstrahlung, da sie auf einen Zerfall bestimmter Konstellationen im Plasma mit hohem energet. Niveau auf ein niedrigeres zurückgeführt wird. Weiter zeigt sich, daß die Degradationsstrahlung beim Frosch nur in der Gehirnrinde, jedoch nicht im Rückenmark beobachtet werden konnte. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologischeschik Nauk] 45. Nr. 2. 53—57. 1937. Leningrad, Inst. für experimentelle Medizin.) KLEVER.

Géza Entz, *Über einige Eigenschaften des Protoplasmas*. Konsistenz des lebenden Plasmas, morpholog. u. biol. Verh. desselben gegenüber der einverleibten Nahrung u. gegen einige andere biol. Eingriffe. (Mat. Természettudományi Értésítő A. M. Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] 57. 320—36. 1938. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

Karl Suessenguth, *Chromosomenbau und Bau kontraktile Eiweißmoleküle*. Spekulative Vgl. über das Prinzip der Schraubung in Proteinmoll., Chromonemata, Chromosomen, Pflanzenstrukturen u. Sonnensystemen. (Botanisch. Arch. 39. 235—44. 1938. München.) BERSIN.

* **Brenno Babudieri**, *Die Foa-Kurloff-Körper*. Ausführliche Monographie über die FOA-KURLOFF-Körper, die bisher ausschließlich bei Meerschweinchen gefunden wurden. Ihre Erforschung kann benutzt werden zu Unters. über die Lebensdauer der Lymphocyten, ihre Beziehungen zu den Sexualhormonen u. zu Tumoren u. vielleicht

auch als Test für Sexualhormone u. als Schwangerschaftsdiagnostikum. Ausführliche Literaturangaben u. Abbildungen. (Ist. Sanità pubbl., Rend. 1. 99—232. März 1938. Rom, Inst. f. öff. Gesundheit, Bakteriolog. Labor.) GEHRKE.

* **Giorgio Lancellotti**, *Über den Einfluß des Vitamins C auf die Entwicklung eines transplantablen Tumors*. Wiederholte subcutane Injektionen von Vitamin C beeinflussen selbst bei hohen Dosen an der Maus die Entw. des EHRLLICHschen Adenocarcinoms nicht. Behandlung gleich nach der Überimpfung ist ebenfalls ohne Einfl. auf die Tumorentwicklung. (Biochim. Terap. sperim. 25. 540—43. 31/12. 1938. Modena, Univ., Inst. f. patholog. Anatomie.) GEHRKE.

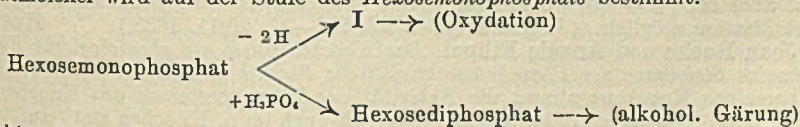
E₂. Enzymologie. Gärung.

L. Zechmeister, G. Toth und M. Balint, *Über die chromatographische Trennung einiger Enzyme des Emulsins*. Übertragung der chromatograph. Adsorptionsmeth. auf Trennung von Enzymen, wobei als erstes Beispiel β -d-Glucosidase (I), α -d-Galaktosidase (II) u. Chitinase (III) des Emulsin-MERCK geprüft wurden: in einer Bauxitsäule werden im Durchlauf 90% III, 70% II u. 3% I, gefunden; das Adsorbat gibt bei Elution ab: 78% I u. 20% II. Gibt man den Durchlauf auf eine zweite Bauxitsäule, so bleiben 78% der II adsorbiert, während die Chitinase zum größten Teil (80%) wieder im Durchlauf gefunden wird. (Enzymologia 5. 302—06. 15/11. 1938. Pécs, Univ.) HESSE.

F. Schlenk und H. v. Euler, *Cozymase*. Übersicht über die Chemie der Cozymase. (Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe 1. 99—120. 1938. Stockholm.) BEHRLE.

Ake Lennerstrand, *Über die Inaktivierung und Reaktivierung der Cozymase in trockener beziehungsweise lebender Hefe*. In mit Fluorid vergifteten Gärungsansätzen wird Cozymase inaktiviert, u. zwar sowohl im vollständigen Gärungssyst., als auch beim Schütteln mit Apozymase allein (vgl. C. 1938. II. 3554). Adenylsäure u. Adenosintriphosphorsäure verhindern die Inaktivierung. Ebenso wirken Oxalat u. in schwächerem Maße auch Citrat u. Lactat. Die Inaktivierung der Cozymase kann auch innerhalb der Zelle stattfinden. Unter der Annahme, daß die Rückbildg. der Cozymase die Anwesenheit von Adenosintriphosphorsäure voraussetzt, ist die Abhängigkeit der Stabilität der Cozymase von der Anwesenheit von Muskeladenylsäure u. Phosphat verständlich. (Naturwiss. 26. 818—19. 16/12. 1938. Stockholm, Univ.) HOFSTETTER.

W. A. Engelhardt und A. P. Barchasch, *Der oxydative Zerfall der Phosphogluconsäure*. Entgegen den Angaben von WARBURG, CHRISTIAN u. GRIESE (C. 1936. I. 1893) u. in Übereinstimmung mit LIPMAN (C. 1937. I. 908) wurde gefunden, daß Phosphogluconsäure (I) in Ggw. von Hefemacerationssaft CO₂ nur unter O₂-Aufnahme abgibt, ohne daß ein Zerfall in C₃-Ketten stattfindet. O₂ kann durch *Methylenblau*, *GSSG*, *Dehydroascorbinsäure* (indirekte Wrkg. über GSH) bzw. *Acetaldehyd* ersetzt werden. Das beteiligte Fermentsystem ist resistent gegen *Cyanid*. *Glucosäure* wird erst nach Umesterung mittels ATP. zu I oxydativ abgebaut; *Fluorid* u. *Jodacetat* hemmen die Phosphorylierung u. damit die Oxydoreduktion. Die Richtung des Zerfalls der Kohlenhydratmolekel wird auf der Stufe des *Hexosemonophosphats* bestimmt.



(Biochim. [russ.: Biochimija] 3. 500—21. 1938. Moskau, Akad. d. Wiss.) BERSIN.

Waclaw Giedroyc, Jozef Janicki und Jadwiga Cichocka, *Der tryptische Abbau von Albuminen verschiedener Herkunft*. Serum- oder Eieralbumin werden von Trypsin in verschied. Ausmaßen gespalten, wenn man die Einw. des Fermentes auf das genuine u. (hitze-) denaturierte Eiweiß miteinander vergleicht. Wenn der Angriff des Trypsins hinreichend lange andauert, so ergeben sich prakt. gleiche Spaltungen. Hierbei verläuft der Vorgang in ersterem Falle jedoch langsamer als im letzteren, als Ergebnis der Anwesenheit eines spezif. Hemmkörpers. Diese Substanz ist als Eiweißspaltprod., oder als unges. Fettsäure beschrieben worden. In Hinsicht auf die Möglichkeit der Ggw. von gewissen antitrypt. Substanzen im Albumin wurde der Einfl. einer Reinigung durch Elektrodialyse auf die Spaltbarkeit des Albumins untersucht. Die Verss. wurden mit Pferde-, Rinder- u. Schafsserum nach 72-std. Elektrodialyse im PAULI-Dialysator mit Trypsin MERCK + Enterokinase durchgeführt. Der Umfang der Spaltung wurde durch Best. der Carboxyl- u. Aminogruppen verfolgt. Von 5 nichtkoagulierten Pferde-

serumpräpp. sowie je einem nichtkoagulierten Prod. von Ochsen- u. Schafsserumalbumin wurde nur ein Pferdeserumalbumin in größerem Ausmaß abgebaut. Es zeigte sich ferner, daß weder elektrodialysierte noch lipoidfreie (mit Ä. oder CH₂Cl₂ extrahierte) Albumine schneller hydrolysiert wurden. Die Spaltbarkeit der genannten Substrate wurde durch Koagulation (Denaturierung) in verschied. Ausmaßen erhöht, ohne daß Unterschiede in Abhängigkeit von der Tierart beobachtet werden konnten. (Enzymologia 5. 81—85. 9/8. 1938. Warschau, J. Pilsudski-Univ., Biochem. Inst.) HEYNS.

Harold H. Strain und **K. Linderstrom-Lang**, *Die vermeintliche Synthese von Eiweiß durch Belüftung von Protein-Proteinasegemischen.* (Enzymologia 5. 86—88. 9/8. 1938. — C. 1939. I. 1577.) HEYNS.

Antoinette Pirie, *Die Einwirkung von Katalase auf Atmung eines filtrierbaren Organismus aus Abwasser.* Der aus Abwasser isolierte filtrierbare Organismus „C“ kann in Ggw. von sehr geringen Mengen Katalase Glucose unter Bldg. flüchtiger sulfidbindender Stoffe oxydieren. Die RIMINI-Probe auf Acetaldehyd war positiv. Bei der Oxydation wird wahrscheinlich H₂O₂ gebildet. H₂O₂ zerstört aber die Glucoscoxydase, so daß nur in Ggw. von Katalase die Oxydation weitergehen kann, u. das Wachstum unter aeroben Bedingungen möglich ist. (Brit. J. exp. Pathol. 19. 9—17. Febr. 1938. Cambridge, Biochemical Labor.) HOFSTETTER.

Manno Mannozi-Torini, *Studie über ein proteolytisches Ferment in Trypanosoma Evansi.* Trypanosoma Evansi wurde auf Meerschweinchen gezüchtet, aus deren Blut isoliert, gewaschen u. in Suspension verwendet. Zur Best. der proteolyt. Wrkg. wurde nach Enteiweißen der Ansätze mit Trichloressigsäure der N im Filtrat nach der Mikro-KJELDAHL-Meth. nach EMBDEN ermittelt. Es ergab sich, daß das in den Trypanosomen enthaltene proteolyt. Ferment Casein, in geringerem Umfange auch Gelatine u. Blutproteine zu spalten vermag. Das Ferment hat sein Wrkg.-Optimum bei pH = 5,9. Durch Erhitzen auf 70° während 20 Min. wird es inaktiviert. (Boll. Ist. sieroterap. milanese 17. 830—38. Dez. 1938. Modena, Univ., Patholog. Inst.) GEHRKE.

G. Villará, *Der Einfluß der Änderung der pH des Milieus auf die Lipase der Staphylokokken.* Öftere Überimpfung von Staphylokokken auf saure (pH = 6), neutrale (pH = 7) u. alkal. (pH = 8) Nährböden verändert ihr Spaltvermögen gegen Tributyrin, was man bei Kontrollkulturen auf Peptonwasser oder Agar nicht beobachtet. Bei den auf sauren oder neutralen Nährböden kultivierten Kokken ist das lipolyt. Vermögen abgeschwächt, bei den in alkal. Milieu gezüchteten gesteigert. (Riv. Patol. sperim. [12] 7. 95. Jan./April 1937. Turin, Univ., Allg. patholog. Inst.) GEHRKE.

M. Kunitz, *Bildung neuer kristallisierter Enzyme aus Chymotrypsin.* Isolierung von β- und γ-Chymotrypsin. Bei schwacher Hydrolyse geht eine Lsg. von kristall. Chymotrypsin irreversibel über in neue Proteine, von denen 2 Enzyme sind u. in kristall. Form erhalten werden konnten. Die beiden, als β- u. γ-Chymotrypsin bezeichneten Enzyme, unterscheiden sich in Kristallform, Löslichkeit, Mol.-Gew. untereinander, sowie von der α-Form, nicht aber in der enzymat. Wirksamkeit. Bei pH = 5,0—6,0 (nicht aber bei pH = 4,0, wo Mischkristalle auftreten) ist eine Fraktionierung durch Kristallisation möglich. (J. gen. Physiol. 22. 207—37. 20/11. 1938.) HESSE.

Jean Roche und **Angèle Filippi**, *Das Knochensystem als physiologische Einheit. Allgemeine Steigerung der Phosphataseaktivität des Skeletts nach Knochenfraktur.* Nach Fraktur eines Knochens nimmt die Aktivität der Phosphoesterase des Knochensyst. bei Ratten u. Tauben sowohl im frakturierten als auch im n. Knochen stark zu. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 322—26. 1938. Marseille, Faculté de médecine et de pharmacie, Labor. de chimie biologique.) ZIFF.

* **Jean Roche** und **Angèle Filippi**, *Aktivität der Knochenphosphatase und Parathyreoideahormon.* Parathyreoideahormon aktiviert bei Ratten die Knochenphosphatase. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 326—28. 1938. Marseille, Faculté de médecine et de pharmacie, Labor. de chimie biologique.) ZIFF.

Clara Torda, *Die Cholinesteraseaktivität der Muskeln und des nervösen Systems des Fetus.* Die Cholinesteraseaktivität der Muskulatur u. des Rückenmarks von Kaninchen, der Muskulatur, des Hirns, des Rückenmarks u. des Blutes von Hühnchen im Foetalzustand wird manometr. nach der Meth. von WARBURG durch Spaltung von Acetylcholin gemessen u. mit den entsprechenden Werten erwachsener Tiere verglichen. Es zeigt sich, daß die Cholinesteraseaktivität der fötalen Organe stets größer ist als die der entsprechenden Organe erwachsener Tiere. (Biochim. Terap. sperim. 25. 532—39. 31/12. 1938. Mailand, Univ., Inst. f. biolog. Chemie.) GEHRKE.

L. Curtius und P. Ohmeyer, *Kochbeständige Enzymreaktionen im Verlauf der anaeroben Kohlenhydratspaltung*. Muskelkochsaft enthält thermostabile Proteine, die beide Stufen der Parnasrk. katalysieren u. einen Acceptor, wahrscheinlich Glykogen, mit Phosphat verestern. Die Proteine aktivieren das Fermentsyst. der Milchsäurebildung. Anhaltspunkte für das Vorhandensein eines bisher unbekanntem Co-Ferments haben sich nicht ergeben. (Biochem. Z. **298**. 412—20. 7/10. 1938. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. mediz. Forsch.)
HOFSTETTER.

Michael Somogyi, *Mikromethoden zur Bestimmung von Diastase*. Im Anschluß an C. 1938. II. 3700 werden Methoden zur Best. der Verzuckerungskraft, sowie der amylokl. Wrkg. (Jodmeth.) als Mikromethoden ausgearbeitet. (J. biol. Chemistry **125**. 399—414. Sept. 1938. St. Louis, Jewish Hospital.)
HESSE.

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Dennis W. Watson, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf einige säureresistente Bakterien*. 53 Stämme von aeroben u. mikroaerophilen Bakterien wurden aus säurehaltiger Umgebung isoliert. Sie wurden auf ihre Säureresistenz in einem p_H-Gebiet von 3,5—6,5 untersucht. Alle aeroben Arten vertragen Säure schlecht. Die mikroaerophilen Arten waren unter anaeroben Bedingungen säureresistent. (J. Fisheries Res. Board Canada **4**. 219—27. Dez. 1938. Atlantic Fisheries Exper. Station.)
SCHUCHARDT.

G. Proca, *Über die Extraktion lysogener Faktoren mit Quecksilberbichlorid*. Mit Sublimatlg. 1:1000 lassen sich aus Coli- u. Pyocyanuskulturen lysogene Stoffe extrahieren. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **129**. 331—32. 1938. Bucarest, Labor. de pathol. générale.)
ZIFF.

H. Reynolds und E. W. Hopkins, *Die Wirkung von Mikroorganismen auf Fette und Öle: Ölsäure*. Schimmelpilze wurden auf ölsäurehaltigen Nährböden kultiviert. Hierbei konnte Ketonbdg. nachgewiesen werden. Aus der zurückgewonnenen Ölsäure (69 u. 98%) konnte keine Änderung der JZ. u. VZ. festgestellt werden. Gemischte Kulturen von Bakterien unter anaeroben u. aeroben Bedingungen, sowie Kulturen von *Aerobacter aerogenes* greifen die Ölsäure nur gering an. *Clostridium acetobutylicum* red. die Ölsäure an der Doppelbindung sowie an der Carboxylgruppe. (Oil and Soap **15**. 310—12. Dez. 1938. Chicago, Research Labor. of Armour and Co. U. S. Yards.)
NEU.

Hideo Moriyama und Shunkichi Ôhashi, *Studien über die Bildung von Phageproteinen*. Unter dem Ultramikroskop wurde beobachtet, wie Phage in Bakterien gebildet wird, wenn *B. coli* mit homologem Phage gemischt wird. Die Zugabe von in Blutplasma gebildetem Gerinnungsstoff zu einem anderen Plasma führt zu einer Koagulation des letzteren, wobei sich das koagulierende Agens in dem Plasma dauernd vermehrt. Phage kann als ein solcher Gerinnungsstoff betrachtet werden, der die Koagulation von Lipoidprotein in der Bakterienzelle bewirkt, was zur Phagebdg. führt. (J. Shanghai Sci. Inst. Sect. IV. **3**. 329—40. Okt. 1938. Shanghai, Science Inst., Dep. of Bacteriol. [Orig.: engl.])
SCHUCHARDT.

Hans Gert Rothe, *Untersuchungen der keimtötenden Kraft von Silberpräparaten mit besonderer Berücksichtigung von „Argidal“-Boehringers*. Argidal stellt eine mol-disperse Lsg. dar von salicylsaurem Hexamethylentetramin-Silber u. Hexamethylentetraminacetat, mit einem Silbergeh. von 0,25%. Demnach enthält das Präp. neben dem Ag noch Salicylsäure, Urotropin, u. aus letzterem leicht abspaltbaren Formaldehyd. Die Argidallsg. zeigt ein p_H von 6,1 u. soll sich auch unter Luft- u. Lichtausschluß nur 1/2 Jahr halten. Das Präp. wurde bei *Staphylococcus aureus* (I), *Bact. coli* (II), hämol. Streptokokken (III), Diphtherieerregern (IV), Gonokokken (V) geprüft. I wird in 20% Argidal schon in 1 Min. abgetötet. II dagegen ist wesentlich resistenter, u. noch nach 1 Stde. Einw. kulturfähig. III war wieder sehr empfindlich. Eine 0,5%ig. Argidallsg. tötete die Kokken in 20 Min. völlig. V konnte im modifizierten Keimtragers. nach Zusatz mit 5%ig. Lsg. innerhalb 4 Stdn. nicht abgetötet werden. (Arch. Hyg. Bakteriolog. **121**. 125 bis 142. Dez. 1938. Marburg, Hygien. Inst.)
OESTERLIN.

M. Catherine Hechler und Michael A. Farrell, *Eine Studie bei hämolysierenden Streptokokken hinsichtlich der Beziehungen zwischen spezifischen Gruppensubstanzen und der biochemischen Eigenschaften*. 37 verschied. Stämme hämol. Streptokokken konnten in 7 serolog. verschied. Gruppen (nach LANCEFIELD) unterteilt werden. Jedoch zeigen serolog. ident. Stämme immer noch biochem. Unterschiede u. Merkmale ihrer Kulturfähigkeit. Die Unters. lassen vermuten, daß Zusammenhänge zwischen gruppenspezif.

Substanzen u. fermentativen Eigg. der Streptokokken bestehen. (J. infect. Diseases 68. 225—31. Nov./Dez. 1938. Pennsylvania, State Coll., Div. of Bacteriol.) OESTERLIN.

Jean Debiesse, *Absorptionsspektren und chemische Konstitution der mit Tuberkelbazillen B.C.G. geimpften Sautonschen Lösung*. An Hand der Absorptionsspektren wird die chem. Umwandlung der SAUTONSchen Lsg. durch den Tuberkelbacillus verfolgt. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 207. 1199—201. 12/12. 1938.) SIEDEL.

H. J. Corper und **Maurice L. Cohn**, *Die Wirkungen des Tuberkelproteins*. Virulente Tuberkel wurden auf eiweißfreiem Nährboden gezüchtet u. nach 2—6 Monaten durch Seitzfilter entfernt. Aus dem Filtrat läßt sich mit Cl₃C-COOH das Protein fällen. Mit diesem gefällten Eiweiß läßt sich ebensowenig wie mit dem durch Dialyse gereinigten beim Meerschweinchen eine spezif. Immunität erzeugen. Das Protein ist sehr wenig giftig, auch bei intravenöser Applikation. Ebensowenig läßt sich bei den behandelten Tieren eine Kutanrk. mit Tuberkulin auslösen. (J. Amer. med. Ass. 112. 403—08. 4/2. 1939. Denver.) OESTERLIN.

C. B. Van Niel und **William Arnold**, *Die quantitative Bestimmung von Bakteriochlorophyll*. Bakteriochlorophyll wird quantitativ extrahiert u. in Bakteriopheophytin übergeführt. Dieses wird spektrophotometr. bestimmt. Auf diese Weise ist eine schnelle Best. des Bakteriochlorophylls möglich. Fehlergrenze 3%. (Enzymologia 5. 244—50. 21/10. 1938. Pacific Grove, Hopkins Marine Station.) SCHUCHARDT.

E₅. Tierchemie und -physiologie.

Graham Wallace Marks, *Der Kupfergehalt und die Kupfertoleranz einiger Molluskenspezies der südcalifornischen Küste*. Vf. beschreibt die Best. von Cu in organ. Material mittels Diäthylthiocarbamat u. zeigt die Analysenwerte zahlreicher Mollusken an. Die Cu-Werte schwanken zwischen 0,6 u. 56 mg-% des Trockengewichtes. Der Cu-Geh. des Meerwassers, in welchem die Tiere lebten, betrug 0,0014 mg Cu/l. Die Kupfertoleranz der Tiere betrug 0,1—0,2 mg Cu/l. (Biol. Bull. 75. 224—37. Okt. 1938. California, Univ.) OESTERLIN.

Hsi-Chun Chang, *Untersuchungen über das Acetylcholin im Gewebe*. V. Über das Vorkommen von einer freien und einer gebundenen Fraktion in der menschlichen Placenta. Sofort nach der Abstoßung der Placenta wurde 15 mg Eserin in ein Umbilicalgefäß injiziert. Es waren dann beträchtliche Mengen Acetylcholin im Preßsaft u. im danach bereiteten A-Auszug des Preßkuchens zu finden. — Die Bebrütung des Placentabreies für einige Stdn. bei 37° erhöht die Ausbeute an Acetylcholin beträchtlich. Durch die Bebrütung wird gebundenes Acetylcholin aus seiner Bindung freigemacht u. damit extrahierbar. (Chin. J. Physiol. 13. 145—50. 1938. Peking [Peiping], Union Medic. Coll., Dep. of Physiol.) WADEHN.

Jean-Louis Parrot, *Eigenschaften alkoholischer Extrakte des Nervensystems und einiger Eingeweideorgane von Maia squinado*. Alkoh. Extrakte aus Nervensyst., Darmtraktus, Herz u. Kiemen von Maia squinado wirken auf den isolierten Darm von Maia erregend, führen am isolierten Herzen zu diastol. Stillstand u. am durchströmten Kiemenapp. zu Gefäßerweiterung. Der wirksame Stoff ist lösl. in W., absol. Ä. u. Bzl., dagegen bei Zimmertemp. unlösl. in Äther u. Chloroform. Er ist nicht dialysabel, wird von Tierkohle adsorbiert u. verträgt einige Min. Kochen bei saurer Reaktion. Kurzes Kochen bei alkal. Rk. zerstört den Stoff. Durch Trichloressigsäure u. Phosphorwolframsäure wird er gefällt. Red.- u. Oxydationsmittel verändern seine Wrkg. nicht. Der wirksame Stoff spielt vielleicht bei den Crustaceen die Rolle eines Hormons. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 277—79. 1938. Concarneau, Labor. maritime.) ZIF.

* **Rémy Collin**, *Die Entwicklung des Hormonbegriffs*. (Rev. prat. Biol. appl. Clin. Thérapeut. 30. 193—205. 225—34. Juli 1937. Nancy, Faculté de médecine.) ZIF.

Guy Frederic Marrian, *Einige Überlegungen über den intermediären Stoffwechsel der Hormone von Steroidcharakter*. Zusammenfassender Vortrag über die möglichen genet. Beziehungen der verschied. Keimdrüsen- u. Nebennierenhormone von Steroidcharakter. (Bull. New York Acad. Med. [2] 15. 27—42. Jan. 1939.) H. DANNENBAUM.

B. Novikov, *Sexualhormone und Merkmale des partiellen Monomorphismus bei Perdix perdix L.* Beim Rebhuhn gibt es einen partiellen Monomorphismus, denn die Weibchen haben zuweilen den gleichen hufeisenförmigen rostbraunen Fleck wie die Männchen auf dem Rücken, zuweilen aber keinen oder einen schwächer entwickelten Fleck. Die Federn der rechten Seite dieses Fleckes wurden entfernt u. ihr Wachstum in 5 Verss. beobachtet. 1. Ovarrektomie hatte keinen Einfl. auf die Ausbildg. der neuen

Federn. 2. Bei n. Weibchen enthielten die neuen Federn kein rostfarbenedes Pigment. 3. Kastration von Männchen ohne Einfluß. 4. N. Männchen zeigten unvollkommene Ausbildg. der braunen Pigmentierung. 5. Kastrierte Männchen erhielten vom 3. Tag nach Entfernung der Federn bis zum Erscheinen der neuen Federn täglich 500 ME. *Follikelhormon* injiziert. In der neuen Befiederung mit leicht weiblicher Färbung war das rostfarbene Pigment nicht ausgebildet. 20 weibliche u. 16 männliche Vers.-Tiere. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 497—98. 5/3. 1938. Moskau, Academy of Sciences of the USSR, Labor. of Development Mechanics.) HEUSNER.

Philip V. Rogers, *Veränderungen im elektrischen Potential bei normalen, kastrierten und mit Theelin behandelten Ratten*. Die Potentialdifferenz zwischen Vagina u. Symphysis pubis wurde im Verlauf des Östruscyclus bei Ratten täglich bestimmt. Es ergab sich eine regelmäßige Kurve mit einer scharfen Erhöhung der Potentialdifferenz am Tage des Vollöstrus. Bei kastrierten Tieren traten ebenfalls Schwankungen im Betrage der Potentialdifferenz auf, sie waren aber ganz unregelmäßig. Zuführung unter-schwelliger Dosen Follikelhormon hatte Verflachung der Kurve zur Folge, d. h. die Potentialdifferenzen wurden an mehreren aufeinanderfolgenden Tagen einander gleich. Nach starken Dosen Follikelhormon zeigte sich wieder die „Östruszacke“ der Potentialdifferenz wie beim Östrus des n. Tieres. (Amer. J. Physiol. 121. 565—73. 1938. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. of Anat.) WADEHN.

G. W. van Lommel, *Der Einfluß von Testosteron auf die Empfindlichkeit der Gebärmutter für Pituitrin*. Progesteron (I) erhöht den durch Östron (II) herabgesetzten Schwellenwert des Uterus für Pituitrin. Da Testosteron (III) u. einige Derivv. Progesteronwrkg. zeigen (vgl. KLEIN u. PARKES C. 1937. II. 423) untersuchte Vf. seinen Einfl. auf den Pituitrinschwellenwert. Kastrierte weibliche Kaninchen wurden durch Vorbehandlung mit 100 IE. II täglich auf einem bestimmten Schwellenwert gehalten. Auch mit den hohen Dosen von 4×1 mg u. $2 \times 4,5$ mg III war es nicht möglich, den Schwellenwert zu verändern, während eine 3-malige Gabe von täglich 0,4 mg I den Wert von $\frac{1}{1600}$ VE. Piton auf $\frac{1}{100}$ heraufsetzte. III kann also nicht alle Wirkungen von I nachahmen. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 9. 6—7. 1939. Leiden, Reichsuniv., Pharmakol. Labor.) HEUSNER.

R. F. Stover und J. P. Pratt, *Progesteronuntersuchungen: Pregnandiolausscheidung*. Das Pregnandiol im Frauenharn wurde nach der Meth. VENNING (C. 1938. II. 3560) bestimmt. Die Resultate ähneln denen von WILSON, RANDALL u. OSTERBERG (C. 1939. I. 2225), sowie von VENNING u. BROWNE (C. 1938. I. 2569). (Endocrinology 24. 29 bis 34. Jan. 1939. Detroit, Mich., Henry Ford Hospital, Departm. of Gynecology and Obstetrics.) HEUSNER.

P. De Fremery und M. C. Geerling, *Aktivierung des infantilen Kaninchenuterus für Progesteron mit Anolbenzoat und Diäthylstilböstrol*. Die proliferierende Wrkg. von Anolbenzoat (I) u. von Diäthylstilböstrol (II) wurde durch anschließende Injektion von Progesteron (III) geprüft. u. mit Östron (IV) verglichen. Nach der CLAUJER-Meth. erhielten 5 Kaninchen 8 Tage lang täglich 3 mg I u. anschließend 3 mg III. 2 Tiere zeigten voll aufgebaute Uterusschleimhaut, bei den übrigen war der Proceß weit vorgeschritten. Eine Behandlung mit 15γ II u. 3 mg III war bei allen Tieren voll erfolgreich. Die beiden synthet. Brunststoffe aktivieren also den Uterus für III genau so wie IV.

Versuche. Anolbenzoat (I), aus Anol nach SCHOTTEN-BAUMANN, F. 124 bis 125° aus 70% A., stabil. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 9. 17—19. 1939. Oss, Holland, Research Labor. N. V. Organon.) HEUSNER.

E. C. Hamblen, Catharine Ashley und Margaret Baptist, *Natrium-Pregnandioglucuronid: Die Bedeutung seiner Ausscheidung im Harn*. Vff. teilen Entstehung u. Ausscheidung (Best. nach VENNING, C. 1938. II. 3560) des Na-Pregnandioglucuronids (I) in 4 Stufen ein: Im Ovar bildet das Corpus luteum Progesteron, in der Gebärmutter-schleimhaut wird das Progesteron zu Pregnandiol red., die Leber bewirkt die Kupplung des Pregnandiols mit Glucuronsäure u. die Niere schließlich scheidet I aus. Die Unregelmäßigkeiten in der Ausscheidung dürften auf die letzten 3 Faktoren zurückzuführen sein, während ein gänzlich Verschwinden von I aus dem Harn auf Versagen eines der 4 Vorgänge beruht, also noch nicht unzulängliche Ovarfunktion bedeutet. (Endocrinology 24. 1—12. Jan. 1939. Durham, N. C., Duke Univ., School of Medicine and Hospital, Endocrine Div. of the Departm. of Obstetrics and Gynecology.) HEUSNER.

Eugene Cutuly, D. Roy McCullagh und Elizabeth Cutuly, *Die Wirkung der Injektion von androgenen Sterinen in hypophysektomierte und in kastrierte Ratten*.

Hypophysectomierte oder kastrierte männliche Ratten erhielten täglich 1,5 mg eines androgenen Hormons injiziert. Körpergewicht, Gewicht der Testes, der Samenblasen u. der Prostata wurden bestimmt. Die Hoden der mit Dehydroandrosteronacetat behandelten Ratten hatten 84% des Normalgewichtes u. zeigten den gleichen histolog. Anblick wie die mit Androstendiol u. Testosteronpropionat (75% des Normalgewichtes) injizierten Tiere. In einigen Fällen sind innerhalb jeder Gruppe die Tubuli n., in anderen Fällen mehr oder weniger degeneriert. Es scheinen hier Beziehungen zur Skrotalfunktion zu bestehen. Die interstitiellen Zellen sind in allen der 8 untersuchten Gruppen atrophiert u. von denen nicht injizierter Kontrollen nicht zu unterscheiden. Bei vor längerer Zeit hypophysectomierten Tieren vermochte die Injektion von täglich 3 mg Testosteronpropionat oder Androstendiol keine regenerativen Veränderungen an den atrophierten Hoden hervorzubringen. (Amer. J. Physiol. 121. 786—93. 1938. Cleveland, Cleveland Clin., Dep. of Biochem. Res.) WADEHN.

H. S. Rubinstein, *Die Wirkung des im Kastratenharn vorkommenden Hormons auf die Hoden*. Das aus Menopause- oder Kastratenharn dargestellte Follikelreifungshormon ruft an n. Albinoratten frühzeitigen Descensus testicularum hervor, steigert das Hodengewicht von erwachsenen u. infantilen Tieren deutlich u. stimuliert das interstitielle Gewebe. Es führt zu gesteigerter Proliferation der Keimzellen, ohne die Reifung zu beschleunigen. Das Körpergewicht der Ratten wird durch das Follikelreifungshormon nicht beeinflusst. (Endocrinology 23. 171—74. Aug. 1938. Baltimore, Md., Sinai Hospital, Surgical Division, Labor. for Neuro-endocrine Research.) BOHLE.

Sinisha B. Bogdanovitch und Evelyn B. Man, *Die Einwirkung von Kastration, Theelin, Testosteron und Antuitrin-S auf die Lipide des Blutes, der Leber und des Muskels beim Meerschweinchen*. Unterss. von 63 Meerschweinchen, von denen ein Teil 1 Monat hindurch Testosteron (20 γ täglich) oder Theelin (40 i. E.) oder Antuitrin-S injiziert erhielt. Bei den n. Tieren im Alter von 13—25 Monaten war der Fettsäurespiegel in Blut u. Leber u. der Geh. der Leber an Phosphatiden höher als bei 6—9 Monate alten. Mit Theelin injizierte Weibchen zeigten einen deutlichen Anstieg des Fettsäuregeh. in Blut u. Leber. Dasselbe war bei beiden Geschlechtern der Fall nach Injektion von Antuitrin-S. Nach Antuitrin-S war auch der Fettsäuregeh. des Muskels erhöht. (Amer. J. Physiol. 122. 73—80. April 1938. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. of Anat. and Psychiatry and Mental Hyg.) WADEHN.

E. C. Hamblen, *Therapeutische Anwendung der Sexualhormone mit dem Sterin-system bei funktioneller Meno-Metrorrhagie*. Vf. hat 12 Fälle von funktionellen Uterusblutungen durch cycl. Verabfolgung von Keimdrüsenhormonen behandelt. 10 000 bis 20 000 IE. Follikelhormon (Östron oder Östradiolmonobenzoat) wurden 2 Wochen lang täglich injiziert u. anschließend 1 Woche lang täglich 5 IE. Progesteron; während der Woche der Blutung keine Behandlung. In einigen Fällen wurde das Follikelhormon fortgelassen. Es entstanden kontrollierte cycl. Blutungen, ohne daß etwa Hypermenorrhoe eingetreten war. Auch nach Beendigung der 3—6-monatigen Behandlung blieben die regelmäßigen Blutungen bestehen. Auf diese Art sind also patholog. Abweichungen des Syst. Hypophyse-Ovar-Uterusschleimhaut überwunden worden, ein Effekt übrigens, der mit gonadotropen Hormonen nicht erreicht werden konnte. (Endocrinology 24. 13—28. Jan. 1939. Durham, N. C., Duke Univ., School of Medicine and Hospital, Endocrine Div. of the Departm. of Obstetrics and Gynecology.) HEUSNER.

Fr. Hoffmann, *Über die Wirkung des Follikelhormons auf den histologischen Aufbau der menschlichen Brustdrüse*. Bericht über die an 2 Fällen nach Behandlung mit 50 000 bzw. 250 000 E. Östradiolbenzoat beobachteten strukturellen Veränderungen der menschlichen Brustdrüse. (Zbl. Gynäkol. 63. 422—26. Febr. 1939. Düsseldorf, Medizin. Akademie, Frauenklinik.) BOHLE.

Howard W. Jones und Paul G. Weil, *Das Corpus luteum-Hormon in der Früh-schwangerschaft*. Bei einer Schwangeren wurde das Corpus luteum am 85. Tag nach der letzten Menstruation entfernt. Trotzdem n. Verlauf der Schwangerschaft. Nach der Operation wurde 12 Tage lang kein Pregnandiol (Best. nach VENNING, C. 1938. II. 3560) ausgeschieden. Spätestens mit dem Ende des 2. Monats der Schwangerschaft scheint also die Rolle des Progesteronproduzenten vom Gelbkörper auf die Placenta überzugehen. (J. Amer. med. Ass. 111. 519—21. 6/8. 1938. Baltimore, Johns Hopkins Univ., School of Med., and Hosp., Departm. of Surgery.) HEUSNER.

Rae Whitney und H. O. Burdick, *Einfluß großer Dosierungen eines östrogenen Wirkstoffes auf den Eitransport bei ovariectomierten Mäusen*. Um den Einfl. des Follikelhormons auf die Wanderung des Eies durch die Tube festzustellen, wurden 2 Vers.-

Reihen angestellt. 1—12 Stdn. nach Auffinden des Vaginalpfropfes (n. V. p.) vollständig ovariectomierte Mäuse hatten bei der 68—122 Stdn. n. V. p. erfolgten Autopsie meistens die Eier noch in den Tuben. Dagegen bei 5—8 Stdn. n. V. p. kastrierten Mäusen, die 24—35 Stdn. später 200 RE. *Östradiolmonobenzoat* injiziert erhielten, wurden die Eier in 71% der Fälle im Uterus gefunden; Autopsie 51—61 Stdn. n. V. p. Daraus erhellt, daß der Verbleib des Eies in der Tube bei Ovariectomie auf dem Fehlen des Follikelhormons beruht u. durch dessen Injektion vermieden wird. (Endocrinology 24. 45—49. Jan. 1939. Alfred, N. Y., Alfred Univ., Departm. of Biology.) HEUSNER.

S. E. De Jongh und L. A. Van der Woerd, *Der Einfluß des Lebensalters auf die Art und den Umfang der paradoxen Östronwirkungen*. Die paradoxen Rkk. (organvergrößernder Einfl. von Östron bei kastrierten männlichen Tieren, vgl. z. B. C. 1936. II. 3692), die als Modell für die Prostatahypertrophie dienen, sind — wie Vff. an Verss. mit Ratten u. Hunden zeigen — quantitativ u. qualitativ von dem Lebensalter u. bes. von dem Alter, in dem die Kastration der Vers.-Tiere durchgeführt wird, abhängig. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 9. 21—25. 1939. Leiden, Reichsuniv., Pharmakol. Labor.) HELLMANN.

E. C. Dodds, *Stilboestrol*. Kurze Zusammenfassung an Hand der Literatur über Entw. der chem. Forschung u. über die therapeut. Anwendung (vgl. auch C. 1939. I. 452. 1387). (Practitioner 142. 309—13. März 1939. London, Middlesex Hosp. Medical School.) HEUSNER.

J. Freud, *Vergleich zwischen Diäthylstilböstrol und anderen östrogenen Wirkstoffen. Intravaginale Anwendung*. Die Wirksamkeit einiger östrogenen Substanzen bei subcutaner (in 0,1 ccm Olivenöl) u. bei intravaginaler (in 0,2 ccm Öl) Gabe wird verglichen. Die Injektion erfolgt in dreifacher Unterteilung alle 12 Stunden. Vf. findet folgende Schwellenwerte (Menge in γ , 1. Zahl subcutan, 2. Zahl intravaginal, 3. Verhältnis der beiden): *Stilböstrol* 0,37; < 0,03; 12:1; *Östradiol* 0,125; < 0,03; 4:1; *Östradiolbenzoat* 0,25; < 0,3; 1:1; *Östron* 1,5; > 0,8; 2:1; *Dioxydipropylldioxybenzanthracen* 50,0; 12,5; 4:1. *Benzpyren* u. *Cyclopentenophenanthren*. waren im intravaginalen Test mit 10 mg unwirksam. Beschreibung der Meth. des intravaginalen Testes. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 9. 11—13. 1939. Amsterdam, Univ., Pharmacotherapeut. Labor.) HEUSNER.

J. H. Gaarenstroom, *Geschlechtsbeeinflussung durch Diäthylstilböstrol*. Vf. beobachtete, daß *Diäthylstilböstrol* ungefähr eine ebenso starke Geschlechtsbeeinflussung verursacht wie *Östradiolbenzoat*. — 100 Hühnerereier wurden am 2. Tag der Brutperiode mit je 300 γ *Diäthylstilböstrol* in 1 ccm Öl injiziert; 100 weitere mit je 300 γ *Östradiolbenzoat* injizierte Eier dienten als Vergleich. Es wurden 82 bzw. 84% Hennen gefunden u. keine Hähne. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 9. 13—14. 1939. Amsterdam, Univ., Pharmacotherap. Inst.) HELLMANN.

O. Mühlhock, *Über einige Wirkungen des Diäthylstilboestrols*. Vf. erreichte durch intramuskuläre Injektionen von *Diäthylstilböstrol* an Hähnen u. Kapaunen die gleichen Wirkungen wie mit *Östron* u. *Östradiol*: 1. Hemmung des Kammwachstums bei Kapaunen bei gleichzeitiger Verabreichung von Testosteron (antagonist. Wrkg. gegen die männlichen Hormone), 2. Verkleinerung der Kammgröße bei Hähnen, 3. vollständige Feminisierung des Federkleides. Die erforderlichen Mengen waren etwa die gleichen. — *Diäthylstilböstrol* wirkte jedoch — im Gegensatz zu den bisher bekannten östrogenen Hormonen — selbst bei 4-facher Dosis nicht bei Auftragung auf den Kamm. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 9. 7—10. 1939. Amsterdam, Univ., Pharmacotherapeut. Labor.) HELLMANN.

R. Tislowitz, *Toxische Wirkung großer Dosen Diäthylstilboestrol auf das Blut von Hunden*. Ebenso wie *Östradiolbenzoat* bewirkt *Diäthylstilböstrol* in großen Dosen schwere Störungen im Rückenmarksystem. — 2 Hunde erhielten täglich Injektionen von 5 mg *Diäthylstilböstrol*. Nach 25—50 Tagen traten Anämie u. Agranulocytosis auf. — Die tox. Menge beträgt 11,7—15,45 mg/kg (für *Östradiolbenzoat* 10—16 mg/kg). (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 9. 15—17. 1939. Amsterdam, Univ., Pharmacotherapeut. Inst.) HELLMANN.

George F. Cartland und John W. Nelson, *Die biologische Auswertung des Hormons aus Stuten Serum. Ein Vergleich der Ovar- mit der Uterusgewichtsmethode*. Der Rattenuterus spricht auf sehr kleine Dosen des Serumhormons leichter an als das Ovar. Bei darüber hinausgehenden Dosen ist das Ovargewicht aber ein besserer Maßstab als der Uterus. Zu verwenden sind Ratten im Gewicht von 35—45 g (21—23 Tage alt), 3 Injektionen an 3 aufeinanderfolgenden Tagen; 96 Stdn. nach Beginn Wägung der

Ovarien. Mittleres Ovargewicht von 65 mg (das 4—5-fache des n.) zeigt 1 Einheit an. — Nach Injektion von $\frac{1}{4}$ Einheit zeigen die meisten Ovarien Corpora lutea der Ovulation, bei steigenden Dosen vermindern sich diese Gelbkörper u. bei 1 Einheit waren sie völlig verschwunden. Es fanden sich nur vergrößerte Follikel. Bei noch größeren Dosen tauchen atret. Corpora lutea auf u. erreichen nach Injektion von 2 Einheiten das Maximum. (Amer. J. Physiol. 122. 201—06. April 1938. Kalamazoo, Mich., Upjohn Company, Research Labor.)

WADEHN.

Karl v. Pallos, *Modifiziertes Fluhmannsches Verfahren. Brauchbarkeit und Verwertung zur quantitativen Bestimmung von wenig Follikulin enthaltenden Flüssigkeiten.* Die Follikelhormonrk. nach FLUHMAN (C. 1935. I. 2201. 1937. I. 639), die auf histolog. Unters. der herauspräparierten Scheide beruht, wird modifiziert. Die 1. Phase dieser Rk. tritt bereits bei 0,09 IE. Follikelhormon ein, so daß Lsgg., deren Hormongeh. unter 150 ME./l liegt, schon untersucht werden können. Dies gilt auch für wss. Lsgg., so daß u. a. Extraktionen fortfallen. Möglichst junge weibliche Mäuse, die noch nicht geboren haben, werden kastriert. Vers. soll am 7. Tag danach (Kontrollunters. am 6. Tag) beginnen. 4,5 ccm Lsg. werden subcutan injiziert u. zwar alle 8 Stdn. 0,75 ccm. 12 Stdn. nach der letzten Injektion wird das Tier getötet u. die Vagina präpariert. Genaue Vorschrift s. Original. Bei der mkr. Unters. werden 4 Stadien unterschieden (Bilder im Original). 0. Rk.: negativ, Scheidenatrophie. I. Proliferationsrk.: Zellschicht der Mucosa wächst zu 4—10 Reihen; Leukocyten in der Scheide. II. Muzifikationsrk.: ausgedehnter Schleimgeh. der Proliferationszellreihen; Leukocyten u. viel Schleim in der Scheide. III. Verhornungsrk.: Atrophie der schleimbaltigen Zellen u. Verhornung der oberen Zellen des Scheidenepithels. I. Bei 20—60 IE. Follikelhormon/l, II. bei 90—120 IE./l, III. bei 150 IE. u. mehr/Liter. Verkürzung der Rk.-Dauer von 48 bzw. 60 Stdn. auf 36 Stdn., wenn die 0,75 ccm alle 6 Stdn. injiziert werden. Tabellen über Rk. mit eingestellten Kontroll-Lsgg., Besprechung der Fehlerquellen. (Zbl. Gynäkol. 63. 506—15. 4/3. 1939. Budapest, Peter-Pázmány-Univ., II. Frauenklinik.) HEUSNER.

A. A. Woitkewitsch, *Die morphogenetische Aktivität der verschiedenen Teile der Hypophyse.* (Vgl. C. 1938. II. 3829.) Genauere Beschreibung des Trennungsverf. der eosinophilen u. basophilen Elemente des Hypophysenvorderlappens. Zur Auswertung der Wirksamkeit ist einzig intraperitoneale Implantation kleiner Stückchen ganz frischer Hypophyse geeignet, andere Methoden, wie Injektion von Hypophysenaufschwemmungen, subcutane Implantation usw., geben oft fehlerhafte Resultate. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 491—93. 5/3. 1938. Moscow, Academy of Sciences of the USSR, Labor. of the Mechanism of Development.) BOHLE.

I. Schrire und **E. P. Sharpey-Schafer**, *Hemmung der Aktivität der Hypophyse bei Akromegalie durch Östradiolbenzoat und Testosteronpropionat.* Die bei Akromegalie auftretende gesteigerte, aber von Tag zu Tag stark schwankende Ausscheidung von Kreatin u. Kreatinin wird in 4 Fällen erneut bestätigt. Tägliche intramuskuläre Injektion von 10 mg Östradiolbenzoat oder 100 mg Testosteronpropionat läßt die Kreatininausscheidung auf konstante u. annähernd n. Werte absinken, beeinflußt aber die Kreatinwerte nicht merklich. Nach Absetzen der Hormonbehandlung steigen die Kreatininwerte sehr schnell wieder an. Es wird angenommen, daß die Kreatininausscheidung mit gesteigerter gonadotroper Aktivität der Hypophyse in Zusammenhang steht. (Clin. Sci. 3. 413—18. 20/12. 1938. London, British Post-graduate Med. School, Dept. of Med.) BOHLE.

Tetsu Okamoto, *Über den Einfluß von Hypophysenhormonen auf die retinale Pigmentverschiebung beim Frosch.* (Vgl. C. 1938. II. 3261.) Bei Hellfröschen, die im Dunkeln gehalten werden, wird durch Injektion von Pituitrin, Pitressin oder Pitocin die Rückwanderung der Netzhautpigmente gefördert. Die Hautmelanophoren geben dabei in Dunkelstellung über. Das enucleierte Auge eines Hellfrosches geht in Pituitrin-, Pitressin- bzw. Pitocinlsg. in Dunkelstellung über; in RINGER-Lsg. bleibt die Hellstellung erhalten. Einträufeln von Pituitrin, Pitressin bzw. Pitocin in den Konjunktivalsack ist ohne Einfl. auf die retinale Pigmentverschiebung. (Japan. J. med. Sci. IV. 11. 67—78. März 1938. Keijo, Med. Schule, Pharmakol. Inst. [Orig.: dtsch.]) ZIPF.

Mark A. Foster und **H. L. Fevold**, *Der Zusammenhang des gonadotropen Hypophysenvorderlappenhormons mit der Entwicklung der Follikel und der Ovulation beim infantilen Kaninchen.* Kaninchen (1200—1500 g) erhielten subcutan über mehrere Tage Lsgg. von follikelstimulierendem Hormon (F. S. H.) allein oder mit Zusatz von luteinisierendem Hormon (L. H.) aus Hypophyse von Schaf, Pferd oder Schwein injiziert. Es folgte dann eine intravenöse Injektion einer Ovulationsdosis verschied. Ursprungs.

Vorbereitende Injektion von reinem F. S. H. führte zur Entw. n. Follikel, die auf die Ovulationsdosis mit Ovulation u. Gelbkörperbildg. reagierten. Zugabe steigender Dosen von L. H. zum F. S. H. führte zu spontaner Ovulation u. zur Atresie, zyst. Degeneration u. Luteinisierung des Ovars. Experimentelle Ovulation gelang dann nicht mehr. Hypophyse vom Pferd erwies sich am stärksten ovulationsfördernd, schwächer Schafhypophyse u. wesentlich schwächer die vom Schwein. — Stutenserum brachte bei subcutaner Injektion nur eine kleine Zahl Follikel zur Reifung u. hatte sehr schwache ovulierende Wirkung. — Schwangerenharn brachte nur in sehr geringem Umfang Follikelreifung zustande, konnte aber das L. H. in der Ovulationsdosis gut ersetzen. (Amer. J. Physiol. **121**. 625—32. 1938. Cambridge, Harvard Univ., Biol. Laborr.)

WADEHN.

Mark A. Foster, *Die Wirkung der verschiedenen gonadotropen Hormone der Hypophyse auf die Sekretion der Graafschen Follikel und des Corpus luteum.* (Vgl. vorst. Ref.) Zuführung des follikelstimulierenden Hormons (F. S. H.) steigert die spontane Motilität u. die Empfindlichkeit des Uterus gegen Pituitrin beim infantilen Kaninchen; dies weist auf Sekretion von Östrin durch den GRAAFSchen Follikel unter Einw. des F. S. H. hin. Injektion von luteinisierendem Hormon (L. H.) führt zur Gelbkörperbildg.; der Uterus des injizierten Tieres verhält sich gegen Pituitrin u. Adrenalin wie im Zustand der Pseudoschwangerschaft. — Künstliche Pseudoschwangerschaft wird durch weitere Injektion von F. S. H. oder L. H. abgekürzt, sei es infolge vermehrter Östrinproduktion, sei es durch direkte Schädigung des vorhandenen Gelbkörpergewebes. (Amer. J. Physiol. **121**. 633—39. 1938. Cambridge, Harvard Univ. Biol. Laborr.) WAD.

J. T. Diaz, Doris Phelps, E. T. Ellison und John C. Burch, *Die Wirkung von verschiedenen gonadotropen Substanzen auf die Ovarien, Nebennieren und die Hypophyse von über lange Zeit mit Östrin behandelten Tieren.* Über 60 Tage mit täglich 200 Ratteneinheiten Östradiolbenzoat behandelte Ratten wiesen stark atrophierte Ovarien auf, in denen sowohl das germinative als auch das interstitielle Gewebe zurückgebildet waren. Injektion von gonadotropem Hormon (*Follutein-SQUIBB* oder Vorderlappensuspension) brachte die Ovarien auf den n. Funktionszustand zurück. — Die Hypophyse wurde durch die Östrinbehandlung hypertroph., ein Zustand, der durch Zufuhr von gonadotropem Hormon noch verstärkt wurde. — Östrin wirkt bei fortgesetzter Zufuhr auf die Hypophyse u. erzeugt eine Verausgabung dieser Drüse an gonadotropem Hormon. (Amer. J. Physiol. **121**. 794—99. 1938. Vanderbilt Univ., Dep. of Obstetr. a. Gyn.) WAD.

Carl G. Heller, Henry Lauson und Elmer L. Sevringhaus, *Der Uterus der infantilen Ratte als Maßstab bei der Auswertung gonadotroper Substanzen.* Aufschwemmungen von Hypophysen von kastrierten Ratten wurden infantilen Ratten injiziert. Das Uterusgewicht steht in guter Abhängigkeit zur angewandten Dosis, aber nur im Bereich von 0,75—2,0 mg injizierter Hypophyse (20—80 mg Uterusgewicht). Steigerung der injizierten Hypophysenmenge über 2 mg hat keine Gewichtssteigerung des Uterus mehr zur Folge. Eine Erhöhung des Ovargewichtes ist erst bei Injektion von 6 mg Hypophyse zu beobachten. (Amer. J. Physiol. **121**. 364. 1938. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Med. School.)

WADEHN.

S. E. De Jongh und L. A. Van der Woerd, *Gibt es eine extragonadale Lactationshemmung gonadotroper Hormonpräparate?* DE JONGH war es gelungen, die Lactation bei nach dem Partus kastrierten Mäusen mit einem gonadotropen Hormonpräp. aus Schwangerenharn zu hemmen. — Vff. haben jetzt bei künstlicher Lactation von Meerschweinchen u. natürlicher Lactation von Ratten u. Mäusen keinen Unterschied zwischen den mit Pregnyl behandelten Tieren u. den Kontrolltieren feststellen können. Sie schließen daraus, daß eine extragonadale Lactationshemmung mit gonadotropem Hormon mit den heutigen Pregnyl-Präpp. nicht nachweisbar ist u. daß die früheren Resultate einer Verunreinigung zuzuschreiben sind. (*Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol.* **9**. 26—27. 1939. Leiden, Univ., Pharmakol. Labor.) HELLMANN.

Fritz Bischoff, *Faktoren, die die verstärkende Wirkung des Zusatzes von Zn oder Cu auf gonadotrope Extrakte beeinflussen.* $ZnSO_4$ (20 mg) fällt aus einer Suspension von 20 mg Vorderlappenspulver in 10 W. bei $pH = 5,0$ den gonadotropen Wirkstoff nicht, wohl aber bei $pH = 8,5$. Cu verhält sich ebenso wie Zn. Die maximale Wirkg.-Steigerung der Metallsalze ist bei einer Mischung nahe des Ausfällungspunktes erreicht. Im sauren Bereich ist Zn deutlich schwächer wirksam als Cu. — Ovargewicht einer n. infantilen Ratte ist etwa 17 mg, Injektion von 1 mg gonadotrop. Extrakt Ovargewicht 27 mg; Injektion derselben Extraktmenge + 0,5 mg Cu als Sulfat ($pH = 5,2$) Ovargewicht 81 mg. — Für therapeut. Zwecke ist Zugabe von Zn vorzuziehen. (Amer. J.

Physiol. 121. 765—70. 1938. Santa Barbara, Cal., Santa Barbara Cottage Hosp., Chem. Labor.)

WADEHN.
M. E. MacKay Sawyer, C. W. Hampel und G. C. Ring, *Die Wirkung des Hypophysenvorderlappenextraktes auf die Reaktion des entnervten Herzens gegen Adrenalin*. Es wurde der Einfl. eines Hypophysenvorderlappenextraktes (SQUIBB) auf die Rk. des entnervten Katzenherzens gegen Adrenalin untersucht. (Amer. J. Physiol. 121. 555—64. 1938. Harvard Med. School. Dep. of Physiol.)

WADEHN.
Paul Schrank, *Zum diagnostischen Wert der Hypophysenvorderlappenreaktion I*. Bericht über 48 Fälle, bei denen sich Hypophysenvorderlappenrk. I ohne die Rkk. II u. III fand. Die Ursachen des Auftretens einer Hypophysenvorderlappenrk. I, d. h. einer Ausschwemmung von Follikelreifungshormon, können sehr mannigfaltig sein, in erster Linie kommt dafür das Vorhandensein fetaler Bestandteile im Körper der Vers.-Person in Frage. Doch ist die Rk. als alleiniges diagnost. Kriterium wegen ihrer Vieldeutigkeit unbrauchbar. (Zbl. Gynäkol. 63. 426—32. 25/2. 1939. Berlin, Univ., Frauenklinik, Pathol. Inst.)

BOHLE.
H. Silvette und S. W. Britton, *Die Nierenfunktion beim normalen und epinephrektomierten Opossum und die Wirkung von Hypophysenhinterlappen- und Nebennierenrindenextrakten*. Nach Verabfolgung von 0,1%ig. NaCl-Lsg. ist beim epinephrektomierten Opossum die Ausscheidung von W. u. NaCl wesentlich größer als n., wird zugleich Pituitrin injiziert, so ist der Verlust an W. u. NaCl noch größer. Injektion von Rindenhormon normalisiert unter den angegebenen Bedingungen die W.- u. NaCl-Ausscheidung. — Wird einem epinephrektomierten Opossum 1%ig. NaCl-Lsg. verabreicht, so ist die Ausscheidung des NaCl wesentlich verlangsamt. Injektion von Pituitrin steigert in diesem Fall die Ausscheidung von W. u. NaCl. (Amer. J. Physiol. 121. 528—33. 1938. Univ. of Virginia, Med. School, Physiol. Labor.)

WADEHN.
Vladimir Missiuro, D. B. Dill und H. T. Edwards, *Die Wirkungen von Nebennierenrindenextrakt bei ruhenden und arbeitenden Personen*. Injektion von 40—80 Katzen-einheiten des HARTMANNschen Rindenextraktes hatte beim ruhenden Menschen keinen Einfl. auf den O₂-Verbrauch, erniedrigte aber später den O₂-Konsum bei leichter Arbeit. Bemerkenswert war, daß unter Cortinzufuhr der Blutdruck in der ersten Phase der Erholung niedriger als sonst war u. daß der Ruhewert rascher erreicht wurde. (Amer. J. Physiol. 121. 549—54. 1938. Columbus, Harvard Univ., Fatigue Labor. Morgan Hall.)

WADEHN.
F. A. Hitchcock, R. C. Grubbs und F. A. Hartman, *Die Wirkung von Nebennierenextrakt auf den O₂-Verbrauch des Menschen*. Der O₂-Verbrauch in der Ruhe wird durch Rindenextrakt nicht verändert. Hingegen wird während des Aufrechtstehens u. noch mehr beim Gehen der Vers.-Person der O₂-Verbrauch durch die Hormoninjektionen gesenkt. — Der diese Senkung des O₂-Verbrauches verursachende Faktor scheint aber mit dem „lebenswichtigen Hormon“ der Nebennierenrinde nicht ident. zu sein. (Amer. J. Physiol. 121. 542—48. 1938. Columbia, Ohio State Univ., Dep. of Physiol.)

WADEHN.
K. A. Bock, *Die Einwirkung von Nebennierenrindenextrakt auf den Ablauf der Thyroxinmetamorphose bei Froschlarven und beim Axolotl. Ein Beitrag zur Frage der Behandlungsmöglichkeit von Thyreotoxikosen mit Nebennierenrindenhormon*. Zufuhr von hochwertigem Nebennierenrindenhormon beschleunigt deutlich die Thyroxinmetamorphose von Kaulquappen u. Axolotl. (Klin. Wschr. 17. 1311—14. 17/9. 1938. Tübingen, Univ., Med. Klinik u. Poliklinik.)

ZIPP.
V. E. Hall und O. H. Müller, *Der Einfluß des Nebennierenrindenhormons auf die spontane Aktivität der normalen weißen Ratte*. Zufuhr von verschied. Rindenextrakten des Handels hatte auf die spontane Laufflust von Ratten keinen Einfluß. (Amer. J. Physiol. 121. 537. 1938. Boston, Stanford Univ., Dep. of Physiol. u. Harvard Univ., Fatigue Labor.)

WADEHN.
B. Wagner, *Die Behandlung der Hyperemesis grav. mit Nebennierenrindenhormon. ein Beitrag zur Frage der endokrin bedingten Stoffwechselstörung als Ursache der Hyperemesis grav.* 14 schwere bis sehr schwere Fälle von Schwangerschaftserbrechen wurden erfolgreich mit Pancortex behandelt. Nebenerscheinungen u. Versager traten nicht auf. Die notwendigen Dosen sind hoch, nach Injektion von weniger als 5 ccm wurden keine Erfolge gesehen. Vf. empfiehlt daher tägliche intravenöse Injektion von 5—20 ccm Pancortex. (Zbl. Gynäkol. 63. 432—41. 25/2. 1939. Essen, Kruppische Krankenanstalten, Frauenklinik.)

BOHLE.

J. S. Richardson, *Die Wirkung von Nebennierenrindensextrakt auf den Grundumsatz bei Thyreotoxikosen*. 7 Fälle von Thyreotoxikosen werden mit Nebennierenrindensextrakt behandelt. Nach Injektion von 20—40 ccm Eucorton sinkt der Grundumsatz in 5 Fällen, doch zeigen 3 Fälle bald darauf erneutes Ansteigen. Blutdruck u. Puls werden nicht beeinflußt. Der prakt. Wert der Cortintherapie bei Thyreotoxikosen scheint zweifelhaft, doch lassen sich mit erheblich größeren Cortinmengen vielleicht bessere Erfolge erzielen. (Acta med. scand. **98**. 583—88. 1939. London, St. Thomas's Hospital.)

BOHLE.

George Milles und **Paul W. Smith**, *Herzwirkungen des Adrenalins*. Die nach Injektion von Adrenalin in der V. saphena oder Coronararterie am Hundeherzen auftretenden elektrocardiograph. Veränderungen werden auf eine funktionelle Anoxämie des Myokards zurückgeführt. Vagotomic verstärkt die Herzwrgk. des Adrenalins. (Amer. Heart J. **14**. 198—210. Aug. 1937. Chicago, Univ. of Illinois, Dep. of Pathol. and Physiol.) ZIFP.

T. C. R. Shen, *Cardioventrikuläres Flimmern nach Benzol-Adrenalin und Methoden zu seiner Verhütung*. Verss. an Hunden. Bei diesen Tieren bewirkt Adrenalininjektion mit gleichzeitiger Bzl.-Inhalation cardio-ventriculäres Flimmern. Vorhergehende Novocaininjektion verhindert diese Erscheinung nicht, wohl aber gleichzeitige Injektion von 8—10 mg Novocain mit dem Adrenalin. Bei Chlf.-Inhalation kommt man zu diesem Zwecke mit der halben Novocaindosis aus. Vf. schließt daraus, daß Bzl. für das Myokard schädlicher ist als Chloroform. Läßt man bei den Tieren die Adrenalininjektion auf eine solche von Piperidinomethylbenzodioxan folgen, so wird das Flimmern vermieden, kann aber nach Abklingen der Wrkg. der 1. Injektion noch gelegentlich auftreten. Da der genannte Stoff auch die Blutdrucksteigerung durch Adrenalin verhindert, wird dieser Wrkg. des Adrenalins für das Auftreten der Herzerscheinungen bes. Bedeutung beigemessen. Nach doppelter cervicaler Vagotomie u. Entnerung beider Carotissinus wie nach Abbindung beider Carotisarterien tritt unter Bzl.-Inhalation nach Adrenalin das cardio-ventriculäre Flimmern nicht auf. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. **61**. 43—59. 31/1. 1939. Gent, Univ., Pharmakol. Inst.)

GEHRKE.

E. Geiger, *Versuche mit „Methadren“ (r-N-Methyladrenalin)*. Die blutdrucksteigernde Wrkg. des Methadrens ist geringer als die des Adrenalins; sie wird durch Ergotamin aufgehoben, durch Cocain erhöht. Am isolierten Gefäßpräp. wirkt es gefäßverengend. Auf die Vasodilatoren ist es ohne Wirkung. Herzwrgg. wurden nicht beobachtet, die glykogenmobilisierende Wrkg. ist gering. Die tox. Dosis des Methadrens beträgt bei Mäusen das 20-, bei Kaninchen das 400-fache der entsprechenden Adrenalinosis. In Verb. mit Lokalanästheticis kann es an Stelle des Adrenalins Verwendung finden. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. **61**. 64—72. 31/1. 1939. Budapest, Pharmakol. Labor. d. chem. Werke Gedeon Richter.)

GEHRKE.

S.-S. Livieratos, *Das Blutglutathion und die Aktivität der Schilddrüse*. Der experimentelle Hyperthyreoidismus des Hundes geht mit einer Verminderung, der experimentelle Hypothyreoidismus mit einer Vermehrung des Blutglutathiongeh. einher. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **129**. 299—301. 1938. Paris, Faculté de médecine, Chaire de physiologie.)

ZIFP.

Hermann Saltups, *Eindrücke und Erlebnisse an einer Insulinschockstation*. (Wien. med. Wschr. **89**. 85—89. 28/1. 1939. Riga, Städt. psychiatr. Anstalt.)

KANTIZ.

R. N. Wright, *Die Nahrungsfrage bei Diabetes. Konservierte Lebensmittel bei bestimmten Diäten*. Allg. Besprechung dieser Frage u. Ausführungen über die günstigen Möglichkeiten der Verwendung von Konserven zur Erleichterung der Zusammenstellung der Diät. (Food **8**. 197—200. Febr. 1939.)

SCHWAIBOLD.

Dagobert Lehrmund, *Die Behandlung der Diabetes mellitus mit Zink-Protamin-Insulin in der Ambulanz*. Durch Verwendung von Protaminzinkinsulin an Stelle von Altinsulin werden bis zu zwei Drittel der früheren Insulingesamttagedosis eingespart, wobei die Blutzuckercurve ausgeglichener verläuft u. eine auffällige Besserung des Allgemeinbefindens der Patienten beobachtet wurde. (Fortschr. d. Therap. **15**. 80—87. Febr. 1939. Gießen, Univ., Med. Poliklinik.)

KANTIZ.

R. Boller und **W. Pilgerstorfer**, *Blutzuckerstudien über Protamin-Zinkinsulin*. Bei kohlenhydratarmer Kost können Überdosierungen von Protaminzinkinsulin leicht der Beobachtung entgehen, weil während der Nacht tief hypoglykäm. Blutzuckerwerte erreicht werden, oft ohne hypoglykäm. Symptome hervorzurufen. Bei schwereren, insulinempfindlichen Diabetikern kann ein „Zweitagetypus“ zustande kommen. (Z. klin. Med. **134**. 300—20. 1938. Wien, I. Med. Klinik.)

KANTIZ.

F. Bertram und Henry E. Never, *Über Insulinlipodystrophien*. Bei Insulinlipodystrophien empfiehlt sich stets ein Vers. mit einer Zufuhr großer Dosen von Vitamin B₁. (Med. Welt 13. 150—51. 4/2. 1939. Hamburg, Krankenhaus Barmbeck, II. Med. Abt.) KANITZ.

Alfredo Buzzo und Rogelio E. Carratalá, *Die Vergiftung durch Insulin*. Die Handelsinsuline sind wegen des komplexen Aufbaues des Insulinmol., des verschied. Reinheitsgrades u. der Verschiedenheit der Begleitstoffe nicht gleichartig wirksam. Bei Nachprüfung der deklarierten Wirksamkeit wurden unter 8 Handelspräp. bei einigen Abweichungen festgestellt. Bei period. mit dem gleichen Präp. behandelten Tieren ist die Resistenz gegen das Insulin nicht erhöht. Lang anhaltende Verabreichung großer Insulindosen führt zu chron. Vergiftungserscheinungen, die durch psych. Störungen charakterisiert sind. (Semana méd. 46. 96—99. 1939. Buenos Aires.) GEHRKE.

B. Helland-Hansen, *Psykosis nach Insulinvergiftung*. Bei einer Patientin mit schwerem Diabetes zeigten sich nach 8-jähriger Behandlung mit 212 i.E. Insulin täglich schwere Insulinvergiftungserscheinungen, bestehend in tiefem Coma, clon. Spasmen u. neurolog. Veränderungen parkinsonoiden Charakters. Mit früheren Autoren nimmt Vf. Kreislaufstörungen im Gehirn an. (Norsk Mag. Laegevidensk. 98. 1306—14. Okt. 1937. Drammens Sykehns, Med. Abt.) GEHRKE.

E. S. Nasset, *Enterocrinin, ein Hormon, das die Drüsen des Dünndarms anregt*. Zur Gewinnung eines Enterocrinin enthaltenden Auszuges wird Dünndarm von Hund oder Schwein 48 Stdn. mit der 3-fachen Menge 0,04-n. HCl in 86%_{ig}. A. ausgezogen. Einengen unter vermindertem Druck u. bei 40° auf 1/6 des Vol., Einstellen auf p_H = 5,8 bis 6,0 u. unwirksamen Nd. entfernen. Durch Aussalzen mit NaCl gelingt eine weitere Reinigung, wobei allerdings beträchtliche Aktivitätsverluste eintreten. Eine weitere Reinigung ist mit Hilfe einer Pikratfällung möglich. — Enterocrinin hat auf den Pankreas keine Wrkg., ist also vom Sekretin verschieden. Sein Effekt beruht auch nicht auf der Anwesenheit blutdruckändernder Stoffe (Vasodilatin). (Amer. J. Physiol. 121. 481—87. 1938. Rochester, Univ. of Rochester, Dep. of Vital Economics.) WADEHN.

Luigi Liaci, *Der Einfluß des Glycerinaldehyds auf den Blutzuckerspiegel und auf die Glykogenbildung*. Injiziert man Kaninchen Glycerinaldehyd (10%_{ig}. Lsg., unter Luftabschluß aufbewahrt), so beobachtet man zunächst einen Anstieg des Red.-Vermögens des Blutes. Nach 5—6 Stdn. jedoch erreicht der Blutzuckerspiegel ein Minimum, das deutlich unter dem Ausgangswert liegt, der nach etwa 8 Stdn. wieder erreicht wird. Mit der Senkung des Blutzuckerspiegels läuft ein Anstieg des Glykogens in Leber, Herz u. Muskulatur parallel. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 67. 1—17. Jan. 1939. Bari, Univ., Pharmakolog. Inst.) GEHRKE.

Je. S. Gurewitsch, *Über den Zuckerspiegel des Blutes während Grippe*. Bei Grippe wurde eine starke Hyperglykämie beobachtet. Nach Glucosebelastung ist der Blutzuckerspiegel bei Grippekranken stark erhöht, was auf eine Erniedrigung der glykolyt. Funktionen der Zellen u. Gewebe schließen läßt. (Therap. Arch. [russ.: Terapewtischeski Archiv] 15. Nr. 1. 49—53. 1937. Leningrad.) KLEVER.

S. I. Speranski, *Glykoregulation bei Pneumonien*. I. *Enterale Glucosebelastung*. Bei enteraler Belastung mit 50 g Glucose wird je nach der Schwere der Erkrankung ein Anstieg der Blutzuckerkurve beobachtet. (Therap. Arch. [russ.: Terapewtischeski Archiv] 15. Nr. 1. 54—69. 1937.) KLEVER.

S. I. Speranski, *Glykoregulation bei Pneumonien*. II. *Parenterale Einführung von Glucose*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die parenterale Einführung von 25 g Glucose ergibt bei Pneumonien keine ausgeprägte Hyperglykämie. (Therap. Arch. [russ.: Terapewtischeski Archiv] 15. Nr. 1. 62—69. 1937. Smolensk, Medizin. Inst.) KLEVER.

William Arthur Rawlinson, *Die Wirkung von Kupfer, Zink und Quecksilber auf das Blutpigment*. Oxyhämoglobin kann durch ZnSO₄ gefällt werden, ohne daß die Fähigkeit, rückläufig wieder O₂ zu binden, verloren geht. Mit Hg tritt eine geringe Veränderung auf, während mit Cu das Hämoglobin in ein Parahämoglobin verwandelt wird. Globin kann ohne Schädigung — d. h. die Fähigkeit, Methämoglobin zu bilden — durch Zn, Hg u. Cu gefällt werden. Das Methämoglobin aus Zn-Globin bzw. Hg-Globin kann in Oxyhämoglobin zurückverwandelt werden. Die physikal. Eig. dieser Metallglobine u. Metallhämoglobine lassen diese in die Kategorie der Metaproteine einreihen. (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 16. 303—13. Dez. 1938. Melbourne, The Walter u. Eliza Hall Inst.) BAERTICH.

S. A. Mutschnik, *Über den Kohlenhydratstoffwechsel bei experimenteller Phenylhydrazinanämie*. Die experimentelle Phenylhydrazinanämie ist bei Kaninchen (Ein-

führung bis 50 mg pro 1 kg Tiergewicht) von einer Erhöhung des Blutzuckerspiegels begleitet. Die Hyperglykämie hängt dabei vom Anämiegrad ab: je stärker die Verringerung der Zahl der Erythrocyten u. des Hämoglobins, um so höher ist die Hyperglykämie. Mit der Blutregeneration nähert sich auch die glykäm. Kurve der Norm. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 15. 424—30. 1937. Odessa.) KLEVER.

P. F. Hahn, W. F. Bale, E. O. Lawrence und G. H. Whipple, *Radioaktives Eisen und sein Stoffwechsel bei Anämie*. Vff. haben radioaktives Eisen zur Unters. des Eisenstoffwechsels bei Hunden verwandt. Es zeigt sich, daß das n. Tier von dem mit der Nahrung zugeführten Eisen nur Spuren resorbiert. Dagegen wird bei dem anäm. gemachten Tier das Eisen in größerer Menge resorbiert u. erscheint rasch im Blutplasma u. in den roten Blutkörperchen. (J. Amer. med. Ass. 111. 2285—86. 17/12. 1938. Rochester, N. Y. Univ.) JUZA.

W. M. Fowler und Adelaide F. Barer, *Eisenretention bei perniziöser Anämie, Bleivergiftung und Myxödem*. Die Eisenretention bei perniziöser Anämie, Bleivergiftung u. Myxödem lag in derselben Größenordnung wie bei hypochromen Anämien u. betrug 25—34% des zugeführten Fe. Das Fe wurde in Form von Fe-Ammoniumcitrat (etwa 0,26 g Fe pro Tag) gegeben, zugleich wurde ein Leberpräp. (Lextron) verabfolgt. (Arch. intern. Med. 61. 401. Febr. 1938. Iowa, State Univ., Dep. of Intern. Med.) WADEHN.

* **Blasius Bugyi**, *Spektroskopische Untersuchung der antianämisch wirkenden Leberextrakte*. Die absorptionsspektroskop. Vers.-Daten u. die Fluoreszenzfarben machen es wahrscheinlich, daß in den antianäm. wirkenden Leberextrakten nicht der *B-Vitaminskomplex* der Wirkstoff sei, sondern daß diese Präpp. eine Menge von chem. nicht näher untersuchten *Flavinen* enthalten, die möglicherweise die Heilwrg. des antianäm. Prinzips ergänzen, aber auch allein verursachen können. (Z. klin. Med. 134. 321—24. 1938. Szegedin [Szeged], Univ., Chem. Inst.) KANITZ.

Sydney John Folley, Elizabeth Woodroffe Ikin, Stanislaw Kazimierz Kon und Helen Margaret Scott Watson, *Beobachtungen über spezifische Ernährungsfaktoren bei der Lactation*. Ratten, die bei einer Grunddiät von Reis, Casein, Butter, Salzen u. Hefe ihre Jungen ausreichend säugten, zeigten nach Zusatz von Frischleber, Leberextrakt oder Hefe keinerlei Änderung ihrer Lactationsfähigkeit. Bei Ratten, die ihren ersten Wurf nicht aufziehen konnten, war erfahrungsgemäß auch der zweite Wurf gefährdet; die Implantation von Schweinevorderlappensubstanz (Tabletten) änderte an dieser Tatsache nichts. Möglicherweise ist die Ursache nicht das Fehlen von Lactationsfaktoren, sondern das psych. Verh. (Abneigung) des Muttertieres. (Biochemical J. 32. 1988—99. Nov. 1938. Reading, Univ., Nation. Inst. for Research in Dayrving.) H. DANN.

Russell M. Wilder und Dwight L. Wilbur, *Stoffwechselkrankheiten und Ernährung. Bericht über gewisse neuere Beiträge*. Zusammenfassender Bericht: Stoffwechselkrankheiten (Störungen des Fettstoffwechsels, Fettsucht, experimenteller Diabetes, Protaminzinkinsulin), Ernährung (Vitamin A, B-Komplex, C, D, E, F, K, T u. P, Protein, Fe, Co, Zn, K u. Mg, Ca, latente Mangelzustände). (Arch. intern. Med. 61. 297—365. Febr. 1938. Rochester, Mayo Clinic.) SCHWAIBOLD.

Ercel S. Eppright und Arthur H. Smith, *Veränderungen im Wassergehalt der Gewebe bei Diätformen mit verschiedenem Mineralgehalt*. Ist NaCl die einzige Mineralzulage bei einer salzarmen Gunkost, so steigt der W.-Geh. der meisten Gewebe (Ratte), u. zwar bes. stark bei Haut u. Niere, bei denen der W.-Geh. um 3—4% über die Norm anwächst. Der W.-Geh. des Skelettmuskels bleibt unverändert. — Besteht die Mineralzufuhr im wesentlichen aus Ca, so sinkt der W.-Geh. bei Leber, Muskel u. Herz etwas (0,5—1%) ab. — Die Berechnung des extracellulären W. nach dem Cl-Geh. ergibt, daß in den mit NaCl im Überschuß gefütterten Gruppen die Menge des extracellulären W. die Norm übersteigt. Bei Diäten mit Mangel an Ca u. P enthält das Muskelgewebe mehr Na, als dem Cl-Geh. des extracellulären W. entspricht. (Amer. J. Physiol. 121. 379—86. 1938. New Haven, Yale Univ., School of Med., Labor. of Physiol. Chem.) WADEHN.

* **Walter C. Russell**, *Die Vitamine in der Tierernährung*. Zusammenfassender Bericht (mit einer tabellar. Zusammenstellung des Vitaminbedarfs verschied. Tierarten). (J. Amer. veterin. med. Assoc. 94. [N. S. 47.] 81—89. Febr. 1939. New Jersey Agric. Exp. Stat.) SCHWAIBOLD.

Gulbrand Lunde, *Der Vitamingehalt in frischen und konservierten Lebensmitteln*. (Vgl. C. 1939. I. 1790. 166 u. früher.) (Tidsskr. Norske Laegeforening 1938. Nr. 18. 23 Seiten. Stavanger. Sep.) SCHWAIBOLD.

—, *Die Vitaminbedürfnisse von Haustieren*. Zusammenfassender Bericht: Kennzeichnung der Vitamine, tabellar. Zusammenstellungen ihrer Funktionen, der Mangel-

symptome u. des Vitamingeh. (A, B, C, D, E, G) von Futtermitteln aller Art, Besprechung des Bedarfes der verschied. Haustierarten an Vitaminen u. der Versorgungsmöglichkeiten. (Ohio agr. Exp. Stat. Spec. Circular 52. 9 Seiten. Aug. 1938.) SCHWAIB.

O. H. Schettler, R. F. Bisbee und B. H. Goodenough, *Bericht über die Anwendung des Biophotometers und einer Vitamin-A-Therapie in der Industrie.* (Vgl. JEANS, C. 1937. I. 3361.) Durch Carotinzulagen von 30 000 Einheiten täglich wurden bei einer Gruppe von Arbeitern günstige Wirkungen auf die Sehkraft u. auch auf das Allgemeinbefinden erzielt. (J. industrial Hyg. 21. 53—55. Febr. 1939. East Pittsburgh, Westinghaus Electric and Manufact. Comp.) SCHWAIBOLD.

Aage Lund, *Experimentelle Untersuchungen über die A-Avitaminose beim Schwein.* Eingehende u. längerdauernde Ernährungsverss. u. Stoffwechselunterss. an 44 Tieren mit A-freier Grundnahrung ohne oder mit Zulagen von Vitamin A oder einer Reihe von Carotinoiden. A-Mangel hatte keinen Einfl. auf den Geh. des Blutes an anorgan. P, Cl, Zucker, Hämoglobin, Zahl der roten Blutkörperchen u. Verdaulichkeit der Nahrung; der Ca-Geh. des Blutes war etwas erniedrigt. Die Proteinretention wurde durch A-Mangel nicht beeinflusst u. demnach auch nicht der Proteinstoffwechsel. Bzgl. der Energieausnutzung wurde gleichfalls kein Unterschied zwischen den Vers.-Gruppen gefunden u. das Verhältnis zum Nahrungsverbrauch schwankte zwischen den Einzeltieren stärker als zwischen den Vers.-Gruppen. Auch der Mineralstoffwechsel (Ca, P) erscheint durch A-Mangel nicht beeinflusst. Im Laufe der A-Avitaminose nahmen jedoch die Nahrungsaufnahme u. entsprechend die Energie- u. Gewichtszunahme ab. Die beobachteten A-Mangelerscheinungen, die von denjenigen bei Ratten ziemlich verschied. sind, werden beschrieben. Zur Verhinderung dieser Symptome waren 4000 bis 5000 A-Einheiten oder 1,2 mg Carotin täglich ausreichend; Xanthophyll zeigte bis 2,5 mg keine Wrkg.; Zeaxanthin scheint wirksam zu sein. (Beretn. Forsøgslab., kgl. Veterin.-og Landbohejskoles landøkonom. Forsøgslab. 180. 294 Seiten. 1938. Kopenhagen, Tierphysiol. Labor.) SCHWAIBOLD.

Morris Steiner, Bernard Zuger und Benjamin Kramer, *Die Bildung von Nierensteinen bei Meerschweinchen durch Verfütterung einer Vitamin-A-Mangelnahrung.* (Vgl. C. 1938. I. 640.) Nach länger dauernder Verfütterung einer A-Mangelnahrung (>50 Tage) wurden bei 9 von 35 Vers.-Tieren Steine in Niere u. Harnleiter gefunden. Die dabei auftretenden histolog. u. mkr. feststellbaren Vorgänge werden beschrieben. Die anorgan. Bestandteile der Steine waren CaCO₃. (Arch. Pathology 27. 104—14. Jan. 1939. Brooklyn, Jewish Hosp.) SCHWAIBOLD.

Marina Corrêa Lopes, *Über Kakaoöl.* Analyt. Unters. verschied. Kakaoöle, bes. hinsichtlich des Geh. an Vitamin A u. D. (Rev. Ass. brasil Farmaceuticos 19. 113 bis 114. 1938.) OESTERLIN.

B. M. Roy, *Lebertranbehandlung eines Furunkels und zweier Geschwüre.* Bei diesen 3 Fällen mit schweren Erscheinungen wurden gute Heilwirkungen erzielt. (Indian med. Gaz. 74. 93—94. Febr. 1939. Dimakuchi, Nonapara Tea Estate.) SCHWAIBOLD.

J. C. Burke und A. R. McIntyre, *Die Wirkungen von Vitamin B auf die Insulinhypoglykämie und Zuckertoleranz.* Vergleichende Verss. an Ratten mit den verschied. B-Faktoren als Zulagen zu einer entsprechenden Grundnahrung ergaben, daß durch B₁ die hypoglykäm. Wrkg. des Insulins gesteigert wird, durch einen Faktor oder Faktoren in autoklaviertem, flavinfreiem Reishüllenkonzentrat dagegen deutlich vermindert. Die Zuckertoleranz wird durch Zufuhr von autoklaviertem Reishüllenkonzentrat in größerer Menge erhöht, die anderen B-Faktoren hatten keinen Einfluß. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 64. 465—77. Dez. 1938. Omaha, Univ., Med. Coll., Dep. Physiol.) SCHWAIB.

A. B. McIntyre und J. C. Burke, *Vitamin-B-Fractionen und Insulintoleranz bei der Albinratte.* (Vgl. vorst. Ref.) Während n. ernährte Ratten mehrere Tage lang je 200 Einheiten u. nicht zu weitgehend ausgehungerte je 20 Einheiten (je kg Körpergewicht) ohne bes. Schaden vertragen, zeigten Tiere mit Mangel an B-Komplex eine Überempfindlichkeit, die nicht nur auf Entkräftung oder Gewichtsverlust allein zurückgeführt werden kann. Durch die Ggw. von Thiamin in einer sonst B-freien Nahrung wird die Empfindlichkeit der Vers.-Tiere gegenüber Insulin stark erhöht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 65. 36—45. Jan. 1939.) SCHWAIBOLD.

H. Roth, *Die Bestimmung des für die Qualität von Ernteprodukten wichtigen Vitamins B₁.* Geschichte und Physiologie des Vitamins B₁. Vitamin-B₁-Best. durch Ausschüttelung des Aneurins mit angesäuertem W., Fällung mit Bleiacetat zur Reinigung von Begleitsubstanzen u. Oxydation zu Thiochrom mittels Ferricyankalium. Vitamin-B₁-Bestimmungen an Getreidekörnern u. Leguminosensamen, Gemüse, verschied.

stark ausgemahlenem Weizen u. Bierhefen. (Forschungsdienst Sond.-H. 11. 242—48. 1938. Limburgerhof.) SCHULTZE.

Imre Magyar, *Untersuchungen über die Wirkung von Vitamin B₁ auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. Durch Behandlung mit B₁ konnte der Nüchternblutzucker nicht beeinflusst werden (Mensch, Kaninchen). Die durch Insulin hervorgerufene Blutzuckersenkung wird durch B₁ verstärkt u. verlängert u. die durch Dextrose u. Galaktose bewirkte Blutzuckersteigerung herabgesetzt u. verkürzt. Die B₁-Wrkg. kommt auch bei Vaguslähmung zur Geltung. Die posthyperglykäm. Hypoglykämie (Ausdruck der Insulinbildg.) wird durch B₁ nicht verändert. Die B₁-Wrkg. scheint demnach dadurch bedingt zu sein, daß das Eindringen des Insulins in die Zellen erleichtert wird. (J. exp. Medicine 104. 495—503. 10/11. 1938. Budapest, Inst. f. innere Krankh.) SCHWAIBOLD.

Auguste Sartory, Jacques Meyer und Dominique Schmutz, *Untersuchung des Verhältnisses zwischen der Menge des zugesetzten wasserlöslichen Vitamins und der Menge der ursprünglich eingeimpften Bakterien durch die Kontrolle der Wachstumsanregung*. (Vgl. C. 1938. II. 876.) Als optimale Dosis des B₁ wurde 0,05 γ je ccm Fl. bei Einimpfung von 0,1 ccm Bakterien oder 5 γ bei Einimpfung von 1 ccm festgestellt; bei B₂ liegen offenbar andere physiol. Verhältnisse vor, da eine Aktivierung nur bei einer Dosis von 0,05 u. 0,5 γ bei Einimpfung von 0,1 ccm Bakterienkultur eintrat. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci 207. 1069—71. 28/11. 1938.) SCHWAIBOLD.

Francesco Tecilazic, *Über die Therapie und die Prophylaxe der postdiphtherischen Paralyse mit Vitamin B₁*. Aus seinen klin. Beobachtungen an 41 Fällen von postdiphther. Paralyse schließt Vf., daß Vitamin B₁ den Verlauf dieser Krankheit therapeut. nicht wesentlich beeinflusst. Behandelt man dagegen Diphtheriekranken mit diesem Vitamin von den ersten Krankheitstagen an, so läßt sich das Auftreten der Paralyseerscheinungen meist ganz vermeiden. In den Fällen, in welchen sie trotzdem auftraten, nahm die Krankheit aber einen leichten Verlauf. (Minerva med. 29. II. 451 bis 453. 3/11. 1938. Mailand, Amt f. Hygiene u. Volksgesundheit.) GEHRKE.

Gilberto G. Villela, *Über die Beeinflussung der Lepra durch Vitamin B₁ und C. (Aneurin und Ascorbinsäure)*. Durch intramuskuläre Zufuhr von B₁ (45-mal je 1 mg entsprechend 1 ccm Betaxin) wurden bei der Behandlung schmerzhafter Nervenlepra günstige Wirkungen erzielt (Besserung des Allgemeinzustandes, Appetits u. der Gewichtszunahme, meist Herabsetzung des Blutzuckers u. des Blutcholesterins). Bei Hautlepra bewirkte Vitamin-C-Behandlung nur eine bessere Verträglichkeit der Chaulmoogrpräparate. (Arch. Schiffs- u. Tropen-Hyg. 43. 127—29. März 1939. Rio de Janeiro, Centro Internat. Leprologia.) SCHWAIBOLD.

J. P. Spruyt, *Der Vitamin-C-Gehalt indischer Früchte. III. Auch mit Hilfe der Fermentmethode bestimmt*. (Geneeskund. Tijdschr. Nederl.-Indië 79. 17—23. 3/1. 1939. — C. 1939. I. 2235.) SCHWAIBOLD.

Constantino P. Manahan und N. J. Eastman, *Der Ascorbinsäuregehalt des fetalen Blutes*. Bei einer größeren Anzahl von Frauen u. deren Neugeborenen wurde festgestellt, daß der C-Geh. des fetalen Blutes meist 3-mal größer ist als derjenige des mütterlichen Blutes; dieses Verhältnis ändert sich wenig, wenn der Geh. des letzteren vor der Entbindung durch C-Zufuhr erhöht wird. Die Placenta übt demnach eine selektive Wrkg. auf das Vitamin C aus. (Bull. Johns Hopkins Hosp. 62. 478—81. Mai 1938. Johns Hopkins Univ. and Hosp.) SCHWAIBOLD.

Teruo Miyagi, *Über die Veränderung des Vitamin-C-Gehaltes in der Nebenniere von an akuter diffuser Peritonitis leidenden Meerschweinchen*. Bei Tieren mit experimenteller Peritonitis (B a c. coli) nahm der C-Geh. der Nebennieren stärker ab als bei Hunger- oder Skorbuttieren; der C-Verbrauch ist bei derartigen Entzündungen demnach offenbar sehr hoch. (Okayama-Igakkai-Zasshi [Mitt. med. Ges. Okayama] 50. 2135—36. Nov. 1938. Okayama, Med. Coll., Surg. Clinic. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHWAIBOLD.

Kristen Utheim Toverud, *Untersuchungen über die Ausscheidung und Retention von Ascorbinsäure bei Frauen und Kindern*. Nach Unterss. an 8 n. Frauen ist es möglich, durch die Analyse des 24 Stdn.-Harns das Maß der Sättigung an Vitamin C festzustellen; als unterste Grenze des n. Wertes wurde eine Tagesausscheidung von 16 mg festgestellt. Durch die Belastungsprobe wird jedoch eine bessere Erkennung der Sättigung ermöglicht; diese wird als vollständig angesehen, wenn von einer Belastungsdosis von 250 mg 50% oder mehr in 24 Stdn. wieder ausgeschieden werden. Bei Kindern wurde so ein größerer Bedarf als bei Erwachsenen festgestellt, ein noch größerer bei Schwangeren u. der

höchste bei lactierenden Frauen. (Norsk Mag. Laegevidensk. 98. 441—70. Mai 1937. [Nach engl. Ausz. ref.] SCHWAIBOLD.

Fu-T'Ang Chu, Theresa Woo und Chieh Sung, *Eine Untersuchung des Vitamin-C-Stoffwechsels bei lactierenden Müttern.* (Vgl. C. 1938. I. 1611.) In Unters. an 4 Frauen wurde festgestellt, daß bei Zufuhr einer Nahrung mit mäßigem C-Geh., darauffolgenden Zulagen bestimmter C-Mengen u. einer anschließenden Periode ohne diese Zulagen eine entsprechende langsame u. stetige Änderung des C-Geh. der erzeugten Milch erfolgt; eine Konz. von 8 mg-% scheint als Sättigungsspiegel anzusehen zu sein. Auf Grund von Belastungsverss. u. Harnunters. wird geschlossen, daß ein C-Geh. der Milch von <4 mg-% auf C-Unterernährung hinweist, ein solcher von 4—6 mg-% auf befriedigende Versorgung u. Werte über 6 mg-% auf relative Sättigung des Organismus mit Vitamin C. Der tägliche Bedarf für optimale C-Versorgung wurde zu etwa 82 mg festgestellt. Durch entsprechende Zufuhr von Kohl u. dgl. kann eine gute Versorgung gesichert werden. (Chin. J. Physiol. 13. 383—94. 30/12. 1938. Peking [Peiping], Med. Coll., Dep. Med.) SCHWAIB.

Stanley Williams und Margaret Green, *Untersuchungen über die Vitamin-C-Ausscheidung im Harn bei gewissen Kinderkrankheiten.* Vergleichende Unters. an gesunden u. kranken Kindern mit Belastungsverss. (bei Verss. mit der intradermalen Entfärbungsmeth. wurden zweifelhafte Werte erhalten) ergaben, daß Stomatitis u. Purpura offenbar nicht mit Vitamin-C-Mangel zusammenhängen. Bei zwei von drei Skorbutkranken wurde eine niedrige C-Ausscheidung festgestellt, die durch Zufuhr von synthet. Ascorbinsäure gebessert wurde; bei dem dritten Fall erwies sich frischer Orangensaft als wirksamer. (Med. J. Austral. 26. I. 145—50. 28/1. 1939. Melbourne, Children's Hosp.) SCHWAIBOLD.

Gilbert Dalldorf, *Die Pathologie des Vitamin-C-Mangelzustandes.* Übersichtsbericht. (J. Amer. med. Ass. 111. 1376—79. 8/10. 1938. Valhalla, N. Y., Grasslands Hosp.) SCHWAIBOLD.

Carl Th. Decker, *Klinische Beobachtungen bei der Verwendung von Citrin.* Bei Patienten mit Nierenschädigungen konnte eine Wrkg. des Citrins nicht beobachtet werden. Bei hämorrhag. Diathesen wurde ein Absinken der Blutungszeit u. ein Anstieg der Blutplättchen herbeigeführt, wobei die Wrkg. des Citrins unter dem Einfluß des Cebions voll zur Geltung zu kommen scheint. Nebenerscheinung wurden weder bei oraler noch bei intravenöser Zufuhr beobachtet. (Münch. med. Wschr. 86. 292—93. 24/2. 1939. Würzburg, Univ., Med. u. Nervenklinik.) SCHWAIBOLD.

M. M. O. Barrie, *Die Wirkung des Vitamin-E-Mangels auf die Ratte.* (Vgl. C. 1939. I. 1794.) In Unters. an zahlreichen Tieren wurde bei einem Teil derselben eine mit Toxämie verbundene Trächtigkeit festgestellt, u. zwar bei Tieren mit unvollständigem E-Mangel. Die dabei beobachteten patholog. Veränderungen werden beschrieben. Diese Schwangerschaftstoxämie wird offenbar durch die Resorption von foetaler Substanz verursacht. (J. Obstetr. Gynaecol. Brit. Empire 46. 49—60. Febr. 1939. London, British Drug Houses Ltd.) SCHWAIBOLD.

D. W. Kent-Jones und A. J. Amos, *Die wissenschaftliche Ernährung von Tieren. Eigenschaften und relative Werte von Futterstoffen, und ausgeglichene Futtergemische.* I. Übersichtsbericht: Allg. Ziele, allg. Bedürfnisse, Proteine oder Albuminoide, Kohlenhydrate u. Fette, Mineralstoffe, Vitamine, W., Verdaulichkeit, Auswertung von Futterstoffen. (Food 8. 180—82. Febr. 1939.) SCHWAIBOLD.

J. Marek, O. Wellmann und L. Urbányi, *Veränderungen des Ferkelblutes unter dem Einfluß eines Futters von verschiedener mineralstofflicher Zusammensetzung.* Fütterungsverss. mit einem auch in der Praxis üblichen, wenig Vitamin D enthaltenden Grundfutter mit gruppenweise verschied. Mineralzusätzen ergaben das Bestehen einer Abhängigkeit des Ca-, Mg- u. anorgan. P-Geh. des Ferkelblutes von der chem. Zus. des Futters. Die Vers.-Ergebnisse liefern eine Grundlage dafür, daß gegebenenfalls aus dem Ergebnis der Blutunters. auf die Art der Zus. der Nahrung geschlossen werden kann. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 257. 246—54. 10/2. 1939. Budapest, Univ. Zootechn. Inst.) SCHWAIBOLD.

David M. Greenberg und Elma V. Tufts, *Über Magnesiumtetanie.* Die dem Mg-Mangel in der Nahrung folgende Tetanie wurde bei Ratten näher untersucht. Bei einem Geh. von 1 mg-% Mg im Futter treten Konvulsionen etwa 10—14 Tage nach Beginn der Fütterung auf, Überlebensdauer 21—30 Tage, bei mehr als 5 mg-% Mg treten diese Erscheinungen nicht mehr auf, vorausgesetzt, daß die Ca-Zufuhr nicht die Norm übersteigt. Erhöhter Ca- u. erniedrigter Vitamin-G-Geh. der Nahrung begünstigt den Ausbruch der Tetanie. Typ. sind die bei Mg-Mangel meist vor dem Ausbruch der Kon-

vulsionen auftretenden Rötungen der Haut, die auf der Vasodilatation der Capillaren beruhen. — Der Sitz der durch Mg-Mangel hervorgerufenen Schädigung ist das Mittelhirn. Die Mg-Mangeltiere haben eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Pikrotoxin, Curare verhindert den Ausbruch der Krämpfe nicht. (Amer. J. Physiol. 121. 416—23. 1938. Berkeley, Univ. of California, Med. School, Div. of Biochem.) WADEHN.

D. M. Greenberg, S. P. Lucia und Elma V. Tufts, *Die Wirkung des Magnesiummangels auf die Nierenfunktion.* (Vgl. vorst. Ref.) Werden Ratten längere Zeit bei einer Mg-Mangelernährung (2 mg-%) gehalten, so treten Nierenschädigungen auf, die an eine Nephrose erinnern. Die Menge der Blutproteine sinkt ab, so daß sich schließlich Ödeme entwickeln. Die degenerativen Erscheinungen in den Nieren beginnen mit Schädigungen der Tubuli, denen später Kalkinlagerungen in der cortico-medullären Zone, in den Pyramiden u. zuletzt in der Rinde folgen. (Amer. J. Physiol. 121. 424—30. 1938. California, Univ., Med. School.) WADEHN.

Ludwig Aschoff, *Für welche Bestandteile in der Galle ist die Leber als Sekretionsorgan oder als Exkretionsorgan zu deuten?* Nach dem Stand der heutigen Forschung wird die Leber für Gallensäuren als Sekretionsorgan, für Cholesterin als Sekretions- u. Exkretionsorgan u. für den Gallenfarbstoff als Exkretionsorgan betrachtet. (Forsch. u. Fortschr. 15. 26—27. 10/1. 1939. Freiburg, Univ.) WOLZ

M. Ostrouch, *Über die Pepsinausscheidung durch die Hauptzellen der Magendrüsen.* Die Phenazinfarbstoffe, *Neutralrot, Janusgrün u. Safranin*, die mit proteolyt. Enzymen Verb. bilden, färben in Paraffin- u. Gefrierschnitten der Magenschleimhaut nur die Hauptzellen. Schwach färben sie auch die Kerne aller Zellen, sowie die Schleimpfropfe des Epithels, die jedoch deutlich Metachromasie zeigen. Im Cytoplasma der Hauptzellen färbt sich ein Netzwerk mit hellen Zwischenräumen. Das Cytoplasma aller anderen Zellen färbt sich überhaupt nicht. Die Sekretgranula, die im frischen Material sichtbar sind, aber durch die gewöhnliche Fixierung zerstört werden, können als *Pepsinogen* nachgewiesen werden, wenn durch schonende Fixierung mit *RENAUDScher Fl.* für ihre Erhaltung gesorgt wird. In den Hauptzellen ist dann nach Färbung mit Safranin das Sekret in Form intensiv roter, runder Körner erkennbar. Diese an der Magenschleimhaut von Hund u. Kaninchen gemachten Befunde sind ein direkter histolog. Beweis für die Bldg. des *Pepsins* in den Hauptzellen; sie bestätigen damit die Ergebnisse von *LINDERSTRÖM-LANG, HOLTER u. OHLSEN* (C. 1934. II. 1144. 1935. I. 422). (Sprawozdania Posiedzeń Towarzystwa naukowego warszawskiego. Cl. IV 30. 281—86. 1937. Warschau, PILSUDSKI-Univ.) NAFZIGER.

Ralph E. Dolkart, K. K. Jones und Clarence F. G. Brown, *Chemische Faktoren, die die Bildung der Gallensteine betreffen.* Ketocholansäure besitzt bei oraler Verabreichung eine merkliche cholenter. Wirkung. *Tox. Eigg.*, soweit sie Leber oder Kreislauf betreffen, scheint die Ketocholansäure nicht zu besitzen. Galle, aus der Hundegallenblase entnommen, wirkt so stark lösend auf menschliche *Gallensteine* (Cholesterinsteine), daß es nicht gelang, die Auflsg.-Geschwindigkeit für diese Gallensteine in der Hundegallenblase zu beeinflussen. Bei der Fraktionierung der Galle aus Gallenblasen von Hund, Schaf (Tiere ohne Gallensteinbildung.) u. von Rind, Schwein (Tiere mit Gallensteinbildung.) ließ sich das gallensteinlösende Prinzip aus der verseifbaren oder Fettsäurefraktion isolieren. In Hunde-, Schafgalle ist die verseifbare Fraktion verhältnismäßig groß, in Rinder-, Schweinegalle dagegen klein. Beim Menschen ist das Verhältnis von verseifbarer zu unverseifbarer (Cholesterin) Gallenfraktion außerordentlich zugunsten der letzteren verschoben. Abschließend wird die Bedeutung dieser Befunde für die Cholesterinlöslichkeit besprochen. (Arch. intern. Med. 62. 618—35. Okt. 1938. Chicago.) MAHN.

Amandus Hahn, H. Gerstenberger und I. Isensee, *Über den Kohlenhydratstoffwechsel in Leberbrei.* (Vgl. C. 1931. I. 1784.) In Leberbrei erfolgt der Glykogenabbau prakt. vollständig ohne Bldg. von Milchsäure (diastat.). Als Ursache hierfür wurde gefunden, daß hier die fermentative Aufspaltung von Glycerinsäure-Phosphorsäure in Brenztraubensäure u. Phosphorsäure nur geringfügig erfolgt; bei Zusatz von Glycerinphosphorsäure u. Brenztraubensäure zu Leberbrei tritt jedoch Dismutation ein. (Z. Biol. 99 [N. F. 81]. 414—19. 1939. München, Univ., Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

H. P. G. Seckel, *Der Einfluß verschiedener physiologischer Substanzen auf die Glykogenolyse in überlebenden Rattenlebern. Methoden; Einfluß von gallensauren Salzen.* Der Einfl. gallensaurer Salze auf die diastat. Wirksamkeit der Warmblüterleber wird untersucht, indem Rattenleberschnitte in Pufferlsg. bei 37° aufbewahrt werden u. die Abnahme des Glykogengeh. innerhalb von 60 Min. geprüft wird, wobei einem Teil

der Verss. steigende Mengen von glykocholsaurem u. taurocholsaurem Na zugesetzt werden. Bei Zugabe kleiner Mengen gallensaurer Salze (0,01—0,2%) findet man dann gegenüber den Kontrollen höhere Glykogenwerte, d. h., eine Hemmung der Glykogenase um 10—40%. Höhere Konz. von gallensauren Salzen (0,3—1,0%) dagegen steigern die Glykogenaseaktivität um 10—70%. Ursachen u. Bedeutung dieser doppelten Wrkg. gallensaurer Salze werden diskutiert. (Endocrinology 23. 751—59. Dez. 1938. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Pediatrics.) BOHLE.

H. P. G. Seckel, *Der Einfluß verschiedener physiologischer Substanzen auf die Glykogenolyse in überlebenden Rattenlebern. Einfluß von Insulin in vitro.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Glykogenolyse in überlebenden Leberschnitten wird durch Insulin gehemmt. Die maximale Hemmung (um etwa 40%) tritt bei Zugabe von 4 Einheiten Insulin pro ccm auf, kleinere u. größere Insulindosen wirken schwächer. (Endocrinology 23. 760—66. Dez. 1938. Chicago, Ill., Univ., Dept. of Pediatrics.) BOHLE.

Fridtjof Erben, *Einblicke in den Kohlenhydratstoffwechsel durch das Studium der Glykogenose.* Zusammenfassende Besprechung der Ergebnisse der Unterss. an bisher bekannt gewordenen Fällen u. Beschreibung der eingehenden eigenen Unterss. an zwei neuen Fällen, die ergaben, daß die Vielgestaltigkeit der dyshormonalen Erscheinungen bei Glykogenose gegen eine hormonale Genese des Grundleidens sprechen; bes. erscheint das Bestehen eines Hyperinsulinismus, sowie eine hypophysäre Genese unwahrscheinlich. Langdauernde Präphysonbehandlung hatte eine deutliche Wrkg. auf das Wachstum, nicht jedoch auf die Stoffwechselstörung. Bzgl. zahlreicher weiterer Unters.-Ergebnisse vgl. das Original. (Z. klin. Med. 134. 31—70. 1938. Königsberg, Univ., Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

Erwin Brand, George F. Cahill und Beatrice Kassell, *Cystinurie.* VIII. *Der Stoffwechsel des kristallisierten Eialbumins.* (VII. vgl. C. 1938. II. 1079.) In Übereinstimmung mit den Verss. über den Stoffwechsel des Caseins u. Lactalbumins (C. 1938. II. 1078) zeigte sich nach der Verabreichung von kryst. *Eialbumin* (I) an einen Cystinuriker, daß das in I enthaltene *Cystin* u. *Methionin* qualitativ u. quantitativ genau so verwertet wird, als wenn die freien Aminosäuren aufgenommen worden wären. (J. biol. Chemistry 125. 415—22. Okt. 1938.) BERSIN.

Beatrice Kassell, George F. Cahill und Erwin Brand, *Cystinurie.* IX. *Der Stoffwechsel von Lactalbumin und reduziertem Lactalbumin.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Ein in Anlehnung an ANSON u. MISSKY mittels *Thioglykolsäure* red. *Lactalbumin* führte nach Verabreichung an einen Cystinuriker zu einer beträchtlichen Erhöhung der *Cystin* (I)-Exkretion; die Menge an anorgan. Sulfat war nur wenig erhöht. Dagegen ruft nichtred. *Lactalbumin* in Übereinstimmung mit früheren Verss. (C. 1938. II. 1078) eine starke Sulfatexkretion u. eine nur wenig erhöhte I-Abgabe hervor. Das in der Nahrung enthaltene I wird im Stoffwechsel kaum oder gar nicht zu *Cystein* reduziert. (J. biol. Chemistry 125. 423—33. Okt. 1938.) BERSIN.

Bernard Cavanagh und Henry Stanley Raper, *Die Untersuchung des Überganges von Fettsäuren der Nahrung in Lipine und Glyceride des Körpers unter Verwendung von Deuterium als Indicator.* Fett mit 4—5 Atom-% Deuterium (hergestellt durch partielle Deuterierung von Leinsamenöl mit Pd-Schwarz als Katalysator) wird an Ratten verfüttert; die Verteilung der durch Deuterium indizierten Fettsäuren in der Lipin- u. der Glyceridfraktion von Leber, Eingeweiden, Gehirn u. Blut wird 6, 10 u. 24 Stdn. nach der Verfütterung bestimmt. Nach 6 Stdn. war Deuterium in den Plasma- u. Leberglyceriden u. den Leberlipinen in beträchtlicher Menge nachweisbar, während die Lipoidfraktion der Eingeweide u. des Plasmas viel weniger u. Hirn u. Fettgewebe nur Spuren von Deuterium enthielten. Der D-Geh. der Leberglyceride nimmt in 24 Stdn. rascher ab als der der Leberlipine. In der Lipoidfraktion der Eingeweide u. des Hirnes waren zwischen 6 u. 24 Stdn. keine merklichen Unterschiede im D-Geh. nachweisbar. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Leberlipine eine sehr beträchtliche Rolle beim Fettstoffwechsel spielen können. — Der D-Geh. der einzelnen Proben wurde aus der D. ihres Verbrennungswassers bestimmt. (Biochemical J. 33. 17—21. Jan. 1939. Manchester, Univ., Dep. of phys. Chem. and Physiol.) REITZ.

T. P. Feng, *Untersuchungen über die neuromuskuläre Überleitung.* X. *Die Wirkungen des Guanidins.* Guanidin hat ebenso wie Barium u. Eserin eine spezif. Einw. auf die neuromuskuläre Verbindung. Der mit Guanidin behandelte Muskel antwortet auf einen einzelnen dem Nerven gesetzten Reiz mit einem kurzen Tetanus, dem kurze Zuckungen folgen. Der neuromuskuläre Block, der durch Curare, Atropin, Eserin, Natriumsalz u. durch Ermüdung entstanden ist, kann durch Guanidin rasch behoben

werden. — Die Wrkg. des Guanidins auf die Überleitung Nerv-Muskel wird ausführlich besprochen. (Chin. J. Physiol. 13. 119—38. 15/3. 1938. Peking [Peiping], Union Medic. Coll., Dep. of Physiol.) WADEHN.

S. Morris, Nutrition et lactation. Coll. actualités scientifiques et industrielles Nr. 756. Paris: Hermann et Cie. (130 S.) 25 fr.

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

I. A. Obergard, *Wege der Arzneimittellkunde*. Nach einem geschichtlichen Überblick über die Entdeckung u. Auffindung verschied. Arzneimittel werden die Möglichkeiten einer theoret. Voraussetzung von neuen Arzneimitteln diskutiert. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologischeschik Nauk] 45. Nr. 2. 217—26. 1937. Moskau, Inst. f. experiment. Med.) KLEVER.

Knud O. Møller, *Ziele und Wege der Pharmakologie*. (Nord. med. Tidsskr. 15. 561—66. 9/4. 1938. Kopenhagen, Univ., Pharmakol. Inst.) ZIFF.

R. Jäger und F. Jäger, *Die Hautoberflächenstruktur, ihre Methodik und ihre Bedeutung für die Rk. der Haut auf zu erwartende schädigende Einflüsse*. Mit Hilfe der Fluoreszenzanalyse, Raumbildmikrometh. u. anderer näher beschriebener opt. Methoden ist in rascher Unters. die Eignung oder Nichteignung eines Arbeiters für hautgefährdende Arbeiten festzustellen. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 9. 276 bis 287. 1938. Wittenberg-Lutherstadt.) WADEHN.

Emil Bürgi, *Über die Permeabilität der Haut für Gase und Salze von Mineralquellen*. Vf. stellt fest, daß in reinem W. gelöste Kohlensäure bei Konz. von 0,3—1,32% die Haut durchdringt; bei geringeren Konz. nicht. Die Penetration ist allerdings schwächer, wenn das bei den Verss. benutzte Gefäß offen ist. Werden zur Lsg. der Kohlensäure Salzlgg. verwandt, so nimmt die Durchlässigkeit der Haut für Kohlensäure mit steigender Salzkonz. ab. NaCl u. NaJ dringen erst bei Konz. von 10—27% durch die Haut. Die Permeabilität der Haut für Schwefelwasserstoff ist bei schwachen Lsgg. (0,056 bis 0,08%) relativ größer als bei stärkeren Konz. (0,2—0,818%). (Arch. med. Hydrology 16. 35—37. April 1938. Bern.) JUZA.

F. Biskupski, *Die Wirkung des Alkohols auf die Permeabilität der Froschhaut*. Die Permeabilität der Froschhaut wurde mit Hilfe der Polarisationskapazität bestimmt. Geringe A.-Konz. (2—3%) verursachten in den ersten Stdn. der Einw. eine reversible Permeabilitätsvermehrung, mittlere Konz. (5—6%) verminderten die Permeabilität reversibel, u. Konz. von 20—30% steigerten sie irreversibel. Die reversible Durchlässigkeitssteigerung bei kleinen A.-Konz. geht parallel mit einer Erhöhung der elektr. Erregbarkeit. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 240. 287—88. 28/3. 1938. Leipzig, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

Sonia Cotelle und A. Lacassagne, *Ungleichmäßige Permeabilität verschiedener Organe gegenüber Polonium*. Parenteral zugeführtes Polonium passiert bei Mäusen u. Kaninchen die Milchdrüsen u. Nieren leicht, die Darmschleimhaut wenig u. die Placenta gar nicht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 248—50. 1938. Paris, Inst. du radium, Labor. Curie et Labor. de l'Inst. Pasteur.) ZIFF.

P. Nicolesco und D. Héresco, *Die Resorption des Jods aus den Schlammextrakten der Sonden von Gavora*. Schlammextrakte aus den Sonden von Gavora enthalten fein verteiltes Jod, gelöst in einer fettähnlichen Substanz. Die Jodresorption der Haut aus den Extrakten ist besser als aus jodhaltigen Mineralwässern. Die Resorption wird begünstigt durch die hyperaemisierende Wrkg. der Extrakte. (Bull. Acad. Méd. Roumanie 5(3). 355—60. 1938. Jassy, Faculté de médecine, Clinique Médicale. [Orig.: franz.]) ZIFF.

Leon C. Chesley und Felix H. Vann, *Die Wirkung von Natriumlactat auf das Kohlensäurebindungsvermögen bei Toxämien der Schwangerschaft*. Für die Behandlung von Acidose in der Schwangerschaft zeigt Natriumlactat gewisse Vorzüge vor Natriumbicarbonat. Intravenöse Natriumlactatzufuhr steigert das Kohlensäurebindungsvermögen u. wird von toxäm. Kranken ebenso gut im Stoffwechsel verwertet wie von Gesunden. Das Ansteigen des Blutharnsäuregeh. u. die Abnahme der Körpertemp. u. der Pulsfrequenz sind vorübergehend u. keine Gegenanzeigen für die Natriumlactatbehandlung. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. 36. 660—65. Okt. 1938. Jersey City, N. J., Margaret Hague Maternity Hosp., Dep. of Biochemistry.) ZIFF.

H. W. Hering, *Gaswechseluntersuchungen über die spezifisch-dynamische Wirkung der Brenztraubensäure*. In Gaswechselverss. an Ratten wurde eine deutliche spezif.

dynam. Wrkg. der Brenztraubensäure festgestellt, die größer war als diejenige des Alanins. Vf. nimmt daher an, daß die N-freien Desaminierungsprodd. für das Entstehen der spezif.-dynam. Wrkg. von Bedeutung sind. (J. exp. Medicine 104. 504—10. 10/11. 1938. Würzburg, Univ., Med. u. Nervenkl. u. Nervenkl.) SCHWAIBOLD.

Theodore J. C. von Storch, *Komplikationen nach Anwendung von Ergotamin-tartrat*. Bei Ergotamin-tartratbehandlung kommen Nebenerscheinungen vor allem bei Überdosierung vor. Bei richtiger Indikationsstellung u. richtiger Gabengröße lassen sie sich sowohl bei der Behandlung der Migräne als auch in der Geburtshilfe vermeiden. (J. Amer. med. Ass. 111. 293—300. 23/7. 1938. Boston, City Hospital, Neurological Unit and Harvard medical School, Dep. of Neurology.) ZIFF.

Léon Binet und M. Burstein, *Über die bronchokonstriktorische Wirkung von Cholin-derivaten*. Carbamylcholin wirkt an der isolierten Hundelunge u. am Meerschweinchen stark u. anhaltend bronchokonstriktorisch. Methyl- u. Propionylcholin sind ohne Wirkung. Acetylcholin wirkt flüchtig bronchokonstriktorisch. Methylacetylcholin zeigt starke bronchokonstriktor. Wirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 294—96. 1938. Paris, Faculté de médecine, Chaire de physiologie.) ZIFF.

Armine Alley und B. P. Babkin, *Die Hinderung der Wirkung von Histamin und Pilocarpin auf die Magensekretion durch Fett*. Subcutane Injektion von Histamin-phosphat ruft bei Hunden mit PAVLOW- u. mit ARMOUR-Magensäcken eine starke Magensaftsekretion hervor, trotz der hemmenden Wrkg. vorher zugeführten Fettes. Subcutane Injektion von Pilocarpinchlorhydrat verursacht unter diesen Bedingungen ebenfalls eine Magensaftsekretion in gleichem Umfange wie Pilocarpin allein. Aber bei Fettfütterung ist die pept. Kraft des Magensaftes deutlich gemindert. Die hemmende Wrkg. des Fettes auf die Magensaftsekretion tritt bei ARMOUR-Hunden deutlicher in Erscheinung als bei PAVLOW-Hunden. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 61. 99—108. 31/1. 1939. Montreal, Can., Mc Gill-Univ., Physiol. Abt.) GEHRKE.

C. I. Urechia, *Über einige humorale Veränderungen nach Injektionen von Luminal und Bienengift (Apicosan)*. Bei Hunden führt intravenöse Injektion von 1 g Luminalnatrium zu einer Abnahme des Blutzuckergehaltes. Chlorid-, Cholesterin-, Harnstoff- u. Glutathion-Geh. des Blutes zeigen prakt. keine Veränderung. Intravenöse Injektion von Apicosan bewirkt bei Kaninchen u. Hund Senkung des Blutzuckerspiegels. Bei gesunden Personen u. Rheumatikern werden der Blutzuckerspiegel, der Cholesterin- u. Kaliumgeh. des Blutes herabgesetzt. Harnstoff-, Glutathion- u. Chlorid-Geh. des Blutes zeigen keine Veränderung. (Bull. Acad. Méd. Roumanie 4 (2). 688—92. 1937. Klausenburg [Cluj], Faculté de médecine, Clinique Psychiatrique. [Orig.: franz.]) ZIFF.

M. Pijoan und J. G. Gibson, *Über die Geschwindigkeit des Verschwindens intravenös zugeführter Glucose beim Menschen*. 50 ccm einer 50%ig. Glucosebest. wurden einer Vers.-Person intravenös injiziert. 4 Min. später — bei der ersten Glucosebest. — waren bereits 87,5% Glucose aus dem Plasma verschwunden; nach 36 Min. 89,3%. Der Respirationsquotient stieg nur unwesentlich an. Es wurden weiter geringe Schwankungen des Plasmavol. festgestellt. (Amer. J. Physiol. 121. 534—36. 1938. Boston, Mass., Peter Bent Brigham Hosp., Surgic. and Med. Clin.) WADEHN.

Fernand Mercier und Jean Delphaut, *Wirkung der Glykoside von Adonis vernalis bei zisternaler Zufuhr*. Die beiden Glykoside aus Adonis vernalis, Adonivernosid u. Adonidosid zeigen bei intracisternaler Zufuhr am Hunde neutrope Wirkungen. Vasomotoren- u. Atemzentrum werden zunächst erregt, später gelähmt. Adonivernosid ist wirksamer als Adonidosid. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 319—22. 1938. Marseille, Faculté de médecine et de pharmacie, Labor. de pharmacodynamie et matière médicale.) ZIFF.

Shizuo Kobayashi, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Nicotins auf den Kohlenhydrathaushalt*. Durch Erregung des Zentralnervensyst. u. vor allem durch direkte Wrkg. auf die Nebennieren führt Nicotininjektion bei Kaninchen zu Hyperglykämie. Bei fortdauernder Nicotinbehandlung geht die Hyperglykämie wieder zurück u. kann in Hypoglykämie umschlagen. Bei akuter Vergiftung zeigen Leber u. Nebenniere Gewichtszunahme u. Glykogen- bzw. Adrenalin-schwund. Bei chron. Vergiftung nehmen Lebergewicht u. Glykogengeh. zu, das Nebennierengewicht ab u. der Adrenalingeh. der Nebennieren manchmal zu. Injektion von Nicotin bewirkt Adrenalinämie, welche bei wiederholter Zufuhr verschwindet. Hyperglykämie, Adrenalinämie u. Abnahme des Adrenalingeh. in den Nebennieren gehen parallel. (Japan. J. med. Sci. IV. 11. 11—46. März 1938. Taihoku, Kaiserl. Univ., Pharmakol. Inst. [Orig.: dtsh.]) ZIFF.

Egbert H. Fell, *Röntgenstudien über die Opiumwirkung auf den menschlichen Magen-Darmtrakt*. Kurzer Bericht über die Unterss. an drei gesunden jungen Männern über die Opiumwrkg. auf den Verdauungstrakt. Die vorgelegten Röntgenaufnahmen zeigen die Einzelheiten der obstipierenden Wirkung. (Radiology 31. 348—53. Sept. 1938. Chicago.)

SCHAEFER.

Hans Ludvig Kottmeier, *Über moderne Scicalealkaloide und deren Anwendung in der Geburtshilfe*. Übersicht. (Nord. med. Tidskr. 15. 1052—58. 2/7. 1938. Lund.) ZIFF.

H. Kreitmair und **O. Wolfes**, *Über Apotropin, ein wenig bekanntes Belladonnaalkaloid*. Apotropin wirkt am isolierten Kaninchendünndarm 5-mal stärker als Atropin. Der Angriffspunkt ist die glatte Muskulatur selbst. Pupillenweite, Akkommodation u. Speichelsekretion werden kaum beeinflusst. Durch Wrkg. auf Großhirn u. Rückenmark führt Apotropin zu Erregungszuständen; es wirkt in dieser Hinsicht stärker u. andersartig als Atropin u. Hyocyamin. Apotropin wird durch Gewebsfermente leichter abgebaut als durch Verdauungsfermente. Es wirkt deshalb per os stärker als subcutan. (Klin. Wschr. 17. 1547—50. 29/10. 1938. Darmstadt, Chem. Fabrik E. Merck, Labor. f. Pharmakologie u. Alkaloidforsch.)

ZIFF.

F. Duensing, *Über die Wirkung des Apotropins beim Menschen und seine Anwendung in der Behandlung der chronischen Encephalitis*. Bericht über günstige klin. Wirkungen von Apotropin bei Encephalitikern. (Klin. Wschr. 17. 1550—54. 29/10. 1938. Göttingen, Univ., Nervenklinik.)

ZIFF.

Victor Johnson, **Anton J. Carlson**, **Nathaniel Kleitman** und **Paul Bergstrom**, *Die Wirkung von Guajacgummi auf den tierischen Organismus*. (Vgl. C. 1938. II. 3418.) In eingehenden Verss. (Mensch, Hund, Katze, Ratte) wurde festgestellt, daß dieses Prod. in nicht allzu großen Mengen keine störende Wrkg. bei Zufuhr per os ausübt. Die Verdaulichkeit von Fett in vitro wurde durch Zusätze davon nicht beeinflusst, ebensowenig die Fettverdauung in vivo. Guajacgummi wird kaum resorbiert u. fast vollständig wieder ausgeschieden. Blutbild u. Körpergewicht werden auch bei jahrelanger Zufuhr dieses Prod. nicht beeinflusst, ebensowenig die Nierentätigkeit. Wachstum, Fruchtbarkeit u. Lebensdauer von drei Rattengenerationen wurden durch das 100-fache der Menge Guajacgummi, die zur Verhinderung von Fettranzigkeit notwendig ist, nicht beeinflusst. (Food Res. 3. 555—74. Nov./Dez. 1938. Chicago, Univ., Physiol. Labor.)

SCHWAIBOLD.

W. D. Wyschegorodzewa, *Über den Mechanismus der physiologischen Wirkung von Histolysaten*. Beobachtungen über die Wirkung von Histolysaten auf den Gasstoffwechsel bei endokrinen Erkrankungen. Die Unters. an 46 Vers.-Personen mit endokrinen Störungen zeigte, daß alle Organolysate einen Einfl. auf die Oxydationsprozesse ausüben, daß die Lysate der Geschlechtsdrüsen jedoch die stärkste Wrkg. zeigen. Eine Erhöhung des Gaswechsels wurde sowohl bei gesunden, als auch bei den kranken Vers.-Personen beobachtet, bes. deutlich war die Wrkg. bei BASEDOW-Kranken. (Therap. Arch. [russ.: Terapewtitscheski Archiv] 15. Nr. 1. 164—75. 1937.)

KLEVER.

Tumoru Kuramoto, *Untersuchungen über das Schicksal des intravenös eingeführten Hühnereiwisses*. II. Mitt. *Über den Einfluß der Röntgen- und Ultraviolettstrahlen beziehungsweise der Puffer- und Traubenzuckerlösungsinjektionen auf die Verweildauer des Hühnereiwisses in der Blutbahn*. Bei mittleren u. kleineren Dosen von Röntgenbestrahlung wurde die Verweildauer verkürzt (Kaninchen), ebenso bei solchen von UV-Bestrahlung. Injektion einer alkal. Pufferlg. ($pH = 8,2$) bewirkte ebenfalls eine Verkürzung, ebenso auch eine konzentriertere (40%) Traubenzuckerlösung. Durch diese Einww. wird demnach das reticuloendotheliale Syst. angeregt. (Okayama-Igakai-Zasshi [Mitt. med. Ges. Okayama] 50. 2150—51. Nov. 1938. Okayama, Med. Fak., Med. Klinik. [Nach dtsh. Ausz. ref.]

SCHWAIBOLD.

A. Rabbeno und **F. Cavalli**, *Über die kombinierte Wirkung von Lokalanästhetica*. Die Beziehungen zwischen Konz. u. der minimalen Zeit bis zum Eintritt der Anästhesie an der Froshhaut werden durch die Gleichung einer gleichseitigen Hyperbel dargestellt. Danach lassen sich die Anästhetica in 3 Typen einteilen. Sie werden zu je 2 kombiniert, indem stets isomolare Mischungen verwendet wurden u. das prozentuale Verhältnis der einzelnen Komponenten, wie auch von Reihe zu Reihe die mol. Konz. variiert wurde. In diesen bin. Gemischen von Stoffen des gleichen Typs findet man sowohl Summations- wie Potenzierungs- wie Abschwächungswirkungen. So erzielt man bei Mischungen von Percain-Cocain völlige Aufhebung der anästhet. Wirkung. Eine scheinbare Abschwächung der Wrkg. zeigt das Paar Tutocain-Alipin. Unter den besten Bedingungen beträgt die maximale Potenzierung bei dem Paar Percain-Cocain

das 23-fache, bei Tutocain-Stovain das 5,6-fache, bei Alipin-Tutocain das 57-fache. Bei Kombination von Anästheticis verschied. Typs beobachtet man Summations- u. Potenzierungserscheinungen. Beim Paar Percain-Tutocain beträgt der anästhet. Effekt unter optimalen Bedingungen das 33-fache der Summenwirkung. (Vgl. dazu C. 1938. II. 2146.) (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 61. 11—42. 31/1. 1939. Genau, Univ., Pharmakol. Inst.)

GEHRKE.

Karl Abel, *Die intramuskuläre Anwendung des Evipan-Natriums bei großen Eingriffen*. Wegen der guten Ergebnisse wird vom Vf. nur noch die intramuskuläre Anwendung des Evipan u. Lokalanästhesie nach vorheriger intravenöser Scopolamin-Eukodal-Ephetoninjektion angewendet. (Fortschr. d. Therap. 15. 105—09. Febr. 1939. Quierschid/Saar, Knappschafts-Krankenhaus.)

KANITZ.

Rudolf v. Hoch, *Möglichkeiten der Eunarconvollnarkose in der Geburtshilfe und Gynäkologie*. Die Eunarconvollnarkose ist für die Geburtshilfe u. Gynäkologie eine wertvolle Bereicherung, aber nicht die Meth. der Wahl. (Zbl. Gynäkol. 62. 2431—33. 29/10. 1938. Berlin, Oskar-Ziethen-Krankenhaus, Geburtsh.-gynäkol. Abt.)

ZIPP.

I. P. Wodkow und **N. A. Asstapow**, *Über einige Bedingungen des alkoholischen Schlafes*. Die Vers. an Katzen, Hunden u. Kaninchen zeigten, daß die Einw. des A. auf die Eiweißstoffe des Gehirns am stärksten bei niedrigen pH-Werten erfolgt. Der Abzug von Cerebrospinalfl. führt außer zu der pH-Veränderung im Gebiet des Gehirns auch im Nervensyst. zu gewissen komplizierten Prozessen, die bei den verschied. Tierarten verschied. ablaufen. Bei einigen wird dadurch die Wrkg. des A. verstärkt, bei anderen wird trotz der Erniedrigung des pH-Wertes keine alkoh. Trunkenheit beobachtet. (Arch. Sei. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] 45. Nr. 2. 59—68. 1937. Moskau, Inst. f. experiment. Med.)

KLEVER.

Erik Jacobsen, **Poul Bähnsen** und **Arthur Wollstein**, *Die Wirkung von β -Phenylisopropylaminsulfat auf normale Personen (Mecodrin „Mco“)*. Nach peroraler Zufuhr von 10 mg β -Phenylisopropylaminsulfat bei Frauen u. 20 mg bei Männern wurden bei n. Personen Verschwinden des Müdigkeitsgefühls, gehobene Stimmung u. Schlaflosigkeit beobachtet. Ein Teil der Vers.-Personen bekam Herzklopfen, Hitzegefühl, Schweißausbruch, Trockenheit im Munde, Appetitlosigkeit u. Händezittern. Rk.-Zeit u. Genauigkeit gewisser manueller Verrichtungen wurden nicht beeinflußt. (Nord. med. Tidskr. 16. 1209—16. 30/7. 1938. Kopenhagen, Medicinalco, Biol. Labor.)

ZIPP.

Sven Berggren und **Lennart Söderberg**, *Phenylisopropylamin (Benzedrin, Mecodrin)*. *Pharmakologische Wirkung und klinische Anwendung*. (Vgl. C. 1938. H. 2785.) Übersicht. (Nord. med. Tidskr. 16. 1216—18. 30/7. 1938.)

ZIPP.

M. Dressler, *Benzedrin in der Behandlung des postencephalitischen Parkinsonismus*. Klin. Bericht über günstige Wrkg. des Benzedrins bei postencephalit. Parkinsonismus. (Schweiz. med. Wschr. 68. 1031—32. 3/9. 1938. Zürich, Univ., Medizin. Poliklinik.)

ZIPP.

Eldon M. Boyd, *Die Wirkung von Benzedrin auf die Ciliabewegung*. In Konz. von 0,05—0,1% in W. wirkten folgende sympathomimet. Mittel schwächend auf die Ciliabewegung, u. zwar abnehmend in der Reihenfolge: Benzedrin, Benzedrinsulfat, Ephedrinhydrochlorid, Metasynephrin. (Amer. J. med. Sci. 196. 44—46. 1938. Kingston, Ontario, Queen's Univ.)

WADEHN.

Hilding Ekerfors, *Ein neues Mittel gegen Seekrankheit*. β -Phenylisopropylamin wirkt allein u. vor allem in Kombination mit Chloreton u. Papaverin günstig bei Seekrankheit. (Nord. med. Tidskr. 16. 1531—35. 1/10. 1938. Upsala, Pharmakol. Inst.)

ZIPP.

J. Balansard und **J. Delphaut**, *Über die diuretische Wirkung von Ruscus aculeatus*. Extrakte aus Ruscus aculeatus führen bei subcutaner Injektion an Hunden zu renaler Mehrausscheidung von W., Phosphaten, Chloriden u. Harnstoff. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 308—10. 1938. Marseille, Faculté de médecine et de pharmacie, Labor. de pharmacodynamie et matière médicale.)

ZIPP.

F. Chrometzka, *Die diuretische Wirkung peroral gegebenen Salyrgans*. Die zweckmäßigste Form der peroralen Salyrgantherapie ist die Stoßtherapie, wobei gleichzeitige Strophantin- oder Digitalisbehandlung Voraussetzung ist. (Fortschr. d. Therap. 15. 87—94. Febr. 1939. Kiel, Univ., Med. Klinik.)

KANITZ.

Samuel Charles Miller, **William H. Greenhut** und **Rudolph H. Pelzer**, *Wasserstoffsuperoxyd und Natriumperborat*. Ein Vergleich ihrer irritierenden Wirkungen auf die Mundhöhle. Vf. stellt bei 181 Personen fest, daß in 6,8% der Fälle der Gebrauch von H_2O_2 u. in 21,1% der Fälle jener von Natriumperborat eine Hyperkeratose der

Zunge verursacht. Bei beiden Desinfizien zeigt sich eine ähnliche Wrkg. auf das Zahnfleisch. Dieses zeigt dann häufig ein tieferes Rot oder eine Verblässung. Allerdings verursachen Alkohol u. Tabak ähnliche Wirkungen, aber diese Faktoren wurden im Vers. ausgeschlossen. Vf. geht dann noch auf patholog. Einzelheiten zweier Fälle von *Lingua filiceosa chromatica* ein. (J. Amer. dental Ass. dental Cosmos 25. 1957—73. Dez. 1938. New York City.) OESTERLIN.

M. L. Kuhs und **A. L. Tatum**, *Spezifische Beziehungen zwischen Arsenikalien und Trypanosomen*. Von einer Reihe von organ. Arsenverbb. waren diejenigen mit aliphat. Seitenkette u. Säurecharakter bei Ratten gegen Infektionen mit *Trypanosoma Lewisi*, diejenigen mit bas. Seitenkette gegen Infektionen mit *Trypanosoma equiperdum* wirksam. Auf *Trypanosoma Lewisi* wirkten 3-wertige Arsenverbb. stärker als 5-wertige. Verschiebung der aliphat. Seitenkette war mit ausgeprägter Verstärkung der Wrkg. verbunden. Therapeut. wirksame Verbb. wurden in vitro stärker von Trypanosomen gebunden als nicht wirksame. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 61. 451—58. Dez. 1937. Madison, Wis., Univ., Dep. of Pharmacol.) ZIFF.

Franklin F. Snyder und **Harold Speert**, *Der plazentare Durchgang von Neoarsphenamin in Beziehung zum Schwangerschaftsstadium*. Bei Injektion von Neoarsphenamin bei trächtigen Kaninchen wurde nach einer Stde. im Fötus Arsen erst bei Erreichen der Lebensfähigkeit, nach 24 Stdn. etwa zu Beginn der zweiten Hälfte der Trächtigkeit gefunden. Die Plazenta enthielt mehr Arsen als der Fötus, der kindliche Teil der Plazenta mehr als der mütterliche. Die Arsenkonz. im Fötus ist kurz vor der Geburt etwa ebenso groß wie der Arsengeh. des mütterlichen Gewebes bei antisypthilit. Behandlung. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. 36. 579—86. Okt. 1938. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Obstetrics.) ZIFF.

V. Genner, *Mapharsid (Mapharsen)*. Mapharsid, eine leicht wasserlös. dreiwertige Arsenverb., entsteht bei der Oxydation von Salvarsan u. ist wahrscheinlich bei Salvarsan- u. Neosalvarsanbehandlung wirksam. In seiner klin. Wrkg. steht es Salvarsan u. Neosalvarsan nahe. Seine Anwendung wird empfohlen bei Intoleranz gegen Salvarsan oder Neosalvarsan. (Nord. med. Tidskr. 16. 1527—31. 1/10. 1938. København.) ZIFF.

Van Alstyne Cornell und **Girsch David Astrachan**, *Mapharsen in der Behandlung kongenitaler Syphilis*. Mapharsen besitzt eine geringe Toxizität für Kinder. Das Präp. ist, intravenös, u. intramuskulär angewendet, sehr geeignet für die Behandlung älterer kongenitaler Syphilis, es erweist sich jedoch bei intramuskulärer Injektion nach dem bisherigen Ergebnis auch brauchbar für frische kongenitale Syphilis. (Arch. Dermatol. Syphilology 38. 943—48. Dez. 1938. New York, Welfare Island, Metropolitan Hosp., Dep. Dermat. a. Syphil.) MAHN.

Vonkennel und **Kimmig**, *Arsenbestimmungen im Liquor nach Verabreichung organischer Arsenpräparate*. (Vgl. C: 1937. II. 3624.) Die Unterss. über den As-Geh. im Liquor von Meningitisfällen, die mit Solvarsin behandelt wurden, ergaben folgendes Resultat. Sind die Grenzflächen zwischen Blut u. Liquor u. die Quellgebiete des Liquors intakt, dann tritt nach Verabreichung des Solvarsins kein As in die Cerebrospinalfl. über, ist dagegen wie in den Meningitisfällen diese Schranke erkrankt, so läßt sich As im Liquor nachweisen, wobei Schnelligkeit u. M. des durchtretenden As der Schrankenschädigung parallel geht. (Klin. Wschr. 17. 1840—42. 24/12. 1938. Kiel, Univ.-Hautklin.) MAHN.

Torald Sollmann, **H. N. Cole** und **Katharine Henderson**, *Über kombinierte Wismutbehandlung*. Öllösl. Bi-Präpp., wie Wismutsubsaliicylat, werden nur langsam resorbiert; der Bi-Spiegel des Blutes ist also immer niedrig, die Wrkg. länger anhaltend, aber nicht intensiv. Wasserlös. Bi-Präpp., wie Jodobismutol oder Sobisminol (eine Wismuthydroxyd-Natriumverb. mit Trisopropylamin u. Propylenglykol) werden rasch resorbiert u. rasch ausgeschieden. Der Bi-Spiegel ist nur kurze Zeit im Blute gesteigert. Vf. untersuchen nun die Bi-Ausscheidung durch die Nieren bei kombinierter Anwendung von beiden Präparatengruppen. Sie kommen auf Grund ihrer Resultate zu dem Ergebnis, daß eine solche geeignete Kombination zur Syphilisbehandlung zweckmäßiger ist. (J. Amer. med. Ass. 111. 2175—79. 10/12. 1938. Cleveland.) OESTERLIN.

Gerhard Leimbach, *Erfahrungen über die Mandelsäurebehandlung von Coli-Infektionen der Harnwege und der Prostata*. Bei richtiger Anwendung stellt die Mandelsäure ein wertvolles Mittel gegen komplizierte und vor allem unkomplizierte Harn-

weginfektionen dar. Nierenschädigungen oder nachteilige Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. (Fortschr. d. Therap. 15. 94—100. Febr. 1939. Koblenz, Städt. Krankenh. Chir. Abt.) KANITZ.

Gerhard Domagk, *Die Chemotherapie der bakteriellen Infektionen*. Kurzer, zusammenfassender Bericht über die vom Vf. mit METZSCH u. KLARER aufgefundenen Sulfonamide. Es wird auf Zusammenhänge zwischen Konst. u. Wrkg. hingewiesen. — Den Sulfonamidderiv. kommt nach den neuesten Forschungsergebnissen auch eine gewisse Bedeutung für die Behandlung von Viruserkrankungen zu. (Chemiker-Ztg. 63. 70—71. 28/1. 1939. Münster, Univ.) HEIMHOLD.

B. M. Das Gupta und **R. N. Chopra**, *Studien zur Wirkung synthetischer Mittel bei Affenmalaria. Sulfonamidderivate*. Vff. stellen fest, daß Prontosil sol. nur in großen Dosen, intravenös, bei mit Plasm. knowlesi infizierten Affen eine heilende Wrkg. entfalten kann. Und nur bei mehrfacher Applikation. Eine günstige Wrkg. bei der Humanmalaria ist demnach nicht zu erwarten. (Indian med. Gaz. 73. 665—67. Nov. 1938. Calcutta, School of trop. Med.) OESTERLIN.

Harold J. White und **James M. Parker**, *Die baktericide Wirkung von Sulfanilamid auf β -hämolytische Streptokokken in vitro*. Die Verss. an 36 Stämmen β -hämolyt. Streptokokken aus menschlichem Infektionsmaterial ergaben, daß Sulfanilamid in Konz. von 20 mg-% die Kokken auf Pepton-Glucosenährboden u. auf Blutnährboden bei 40° abtötet. Diese baktericide Wrkg. des Präp. ist jedoch stark temperaturabhängig, denn schon eine Herabsetzung auf 37° mindert die Wrkg. erheblich. Allerdings spielt neben dem Temp.-Koeff. auch das Nährbodenmaterial eine Rolle. (J. Bacteriology 36. 481—98. Nov. 1938. Boston, Harvard Univ. Med. School u. City Hosp.) OESTER.

L. T. Coggeshall, *Der Ablauf der Plasmodium Knowlesi Malaria in Rhesusaffen bei Behandlung mit Sulfanilamid und die Möglichkeit der Reinfektion*. Von 9 Affen, die mit Plasm. knowlesi infiziert worden waren, erhielten 6 über 7 Tage je 0,3 g Sulfanilamid, 2 erhielten eine einmalige Dosis von 1,0 g u. 1 erhielt 2 Tage je 0,5 g. Alle Tiere wurden geheilt. Die Parasiten verschwanden nach 24—96 Stunden. Eine Blutübertragung nach dem negativen Blutbefund auf gesunde Tiere ist erfolglos. Auch führt eine Splenektomie nicht zu einem Recidiv. Daher ist völlige Ausheilung anzunehmen. Wurden die Tiere 26—91 Tage nach der Heilung reinfiziert, so traten nur bei den 3 splenektomierten Tieren Recidive auf, während die übrigen 6 gesund blieben. Die splenektomierten Affen starben an dem Recidiv. Danach ist anzunehmen, daß bei der Abheilung der Affenmalaria mit Sulfanilamid eine Immunität auftritt. (Amer. J. trop. Med. 18. 715—21. Nov. 1938. New York, Rockefeller Found., Intern. Health Div.) OESTERLIN.

M. Engelhardt und **O. Birkenmaier**, *Lähmungserscheinungen bei Tauben nach Verabreichung sulfonamidhaltiger Verbindungen und zusätzlicher Muskelarbeit*. (Vgl. C. 1939. I. 720.) (Klin. Wschr. 17. 1325—28. 17/9. 1938.) ZIFF.

Nils Alwall und **Georg Kahlson**, *Experimentelle Untersuchungen über Phthalylbisdiäthylamid als Analeptikum*. Phthalylbisdiäthylamid, ident. mit dem deutschen Präp. Neospiran, wirkt im Tiervers. zentralerregend auf Atem- u. Vasomotorenzentrum, zeigt eine geringere Weckwrkg. als Pentamethylentetrazol u. ist per os, subcutan, intramuskulär u. intravenös schnell wirksam. (Nord. med. Tidskr. 15. 533—36. 2/4. 1938. Lund, Pharmakol. Inst.) ZIFF.

Ja. A. Naumenko, *Der Einfluß des Acrichins auf das Herz- und Gefäßsystem*. Experimentelle Unterss. (an Hunden u. Fröschen) der Wrkg. von Acrichin (I) auf das Herz, das Gefäßsyst. u. den Blutdruck führte zu folgenden Ergebnissen: in Konz. von 1:1 000 000 u. höher wirkt I je nach Konz. auf das isolierte Froschherz stark hemmend; auf die peripheren Gefäße wirkt I gefäßerweiternd; bei intravenöser Eingabe führen I-Mengen bis 0,003 g pro 1 kg Tiergewicht zu keiner merklichen Beeinflussung des Blutdruckes; als minimale tox. Dosis kann 0,005 g je 1 kg Gewicht u. minimale letale Dosis 0,0025 g je 1 kg Gewicht angenommen werden. 0,025—0,05 g I bei Zufuhr per os sind ohne merklichen Einfl. auf den Blutdruck u. das allg. Befinden; 0,1 g u. höher sind ohne beträchtlichen Einfl. auf den Blutdruck, führen aber zur allg. Intoxikation; 0,2 g je 1 kg Gewicht wirken nicht schädigend auf Herz- u. Gefäßsyst. innerhalb 3 Stdn., führen aber zu schwerer allg. Vergiftung u. zum Tod. Intravenöse Gaben von I müssen mit bes. Vorsicht erfolgen; bei peroraler Gabe ist das therapeut. wirksame Gebiet bedeutend breiter. (Méd. exp. [ukrain.: Experimentalna Medicina] 1937. Nr. 3. 65—76. März 1937. Jekaterinburg [Dnepropetrowsk], Mediz. Inst.) V. FÜNER.

A. Gambigliani-Zoccoli, R. Giacchero, E. Zambelli und C. Reschia, *Milchsäure und Kreislaufinsuffizienz.* (Z. klin. Med. 135. 457—75. 20/1. 1939. — C. 1939. I. 178.)

GEHRKE.

José Daels, *Die Wirkung von Piperidinomethylbenzodioxan (F. 933), Diäthylmethylaminobenzodioxan (F. 883), Phenoxydimethylaminoäthan (L. 407) und Methoxyphenoxyäthanolaminoäthan (L. 416) auf den isolierten Uterus.* Die genannten Stoffe bewirken in kleinen Dosen eine Steigerung der Motilität des isolierten Uterus vom Meerschweinchen, Kaninchen, der Katze, des Hundes u. des Affen. In größeren Dosen verursachen sie sämtlich Tonussteigerung bis zur Kontraktur des Uterusmuskels. Piperidinomethylbenzodioxan vermindert oder unterdrückt die n. Hemmungswrkg. des Adrenalins auf den Uterus junger u. erwachsener Meerschweinchen u. erwachsener, nichtgravider Katzen. Es kann die stimulierende Wrkg. des Adrenalins auf den Uterus nichtträchtiger Kaninchen u. gravider Katzen umkehren. Diese adrenolyt. Wrkg. ist bei den anderen 3 Stoffen schwächer ausgebildet. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 61. 113—122. 31/1. 1939. Gent, Univ., Inst. f. Pharmakodynamie.)

GEHRKE.

K. Heyrowsky, *Ist das Ergobasin ein Wehenmittel?* Ergobasin eignet sich auch als Wehenmittel unter der Geburt. (Zbl. Gynäkol. 62. 2425—30. 29/10. 1938. Berlin-Pankow, Entbindungsanstalt „Maria Heimsuchung“.)

ZIPP.

M. J. R. Camp, *Potenzierung der Digitaliswirkung durch Epinephrin und Kalium.* Bei Hunden wurde die Herztätigkeit nach intravenöser Injektion von Digitalistinktur, Epinephrin u. n. KCl aufgezeichnet. Digitalis hat eine sensibilisierende Wrkg. auf das Herz. Epinephrin u. KCl lassen die typ. Digitaliswirkungen erheblich früher in Erscheinung treten, als dies nach Digitalis allein der Fall sein würde, wobei Epinephrin u. KCl völlig gleichartig wirken. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 61. 60. 31/1. 1939. Chicago, Univ. of Illinois, Pharmakolog. Dept.)

GEHRKE.

R. H. Dobbs, *Die Behandlung der Pylorus-Stenosis mit Eumydrin.* (Lancet 236. 12—16. 7/1. 1938. London, St. Johns Hospital.)

OESTERLIN.

David Lazarus, *Anwendung des Syntropans in der Behandlung von Dysmenorrhoea.* Vf. berichtet an Hand von 10 Beispielen über seine guten therapeut. Erfahrungen mit Syntropan bei der Behandlung von 75 Fällen verschied. Dysmenorrhoeaformen. (Med. Rec. 148. 453—54. 21/12. 1938. New York.)

MAHN.

Hans Symanski, *Die industrielle akute und chronische Kohlenoxydvergiftung.* Die chron. Kohlenoxydvergiftung ist als eine feststehende Tatsache anzusehen. Zur Diagnose gehört nicht nur eine gute Vorgeschichte, sondern wenn möglich Kohlenoxydanalysen der Luft in den Arbeitsräumen, der Nachw. einer Polyglobulie, eventuell auch Herzmuskel- oder Nervenstörungen. (Zacchia [Riv. Med. legale Assicuraz.] [2] 1. 221—38. 1937. Berlin, Univ., Inst. f. Berufskrankheiten.)

KANTZ.

Heinz Reploh, *Untersuchungen über die Beeinflussung der Schilddrüse durch Kohlenoxydinhalation.* Kaninchen u. Meerschweinchen wurden verschied. lange Zeit wechselnden Konz. von CO ausgesetzt. In allen Fällen zeigte das histolog. Bild eine Aktivierung der Schilddrüse, die bei akuten Vergiftungen zu einer Entleerung des Koll. führte, bei chron. Vergiftungen zur Proliferation des Epithels. Bei sehr langer Dauer der Einw. (35 Wochen bis 12 Monate, 6 Stdn. täglich 0,1—0,2% CO) war das histolog. Bild der Schilddrüse durch eine Vermehrung des Bindegewebes gekennzeichnet. (Arch. Hyg. Bakteriol. 120. 244—57. Juli/Aug. 1938. Münster, Univ., Hygien. Inst., Staatl. Forschungsabt. für Gewerbehygiene.)

WADEHN.

Chi-Shih Yang, Shi-Lu Chang und Liu Kusum, *Bleivergiftung. Mit besonderer Berücksichtigung einiger ungewöhnlicher Vergiftungsquellen.* Beschreibung einiger Bleivergiftungen durch ungewöhnliche Anlässe. Als Quellen wurden festgestellte Opiumpipen u. Weinkrüge aus bleihaltigem Zinn u. bleihaltige Zaubergegenstände u. Amulette. (Chin. med. J. 51. 945—50. Juni 1937. Changsha, Hsiang Ya Medical College, Dep. of Medecine.)

ZIPP.

Jean Fourcade, *Zinnverbindungen und Bleivergiftungen alimentären Ursprungs.* Die Verzinnung einer Schüssel, eines Bratrostes u. ein Zinnlöffel wurden auf Arsen- u. Bleigeh. untersucht. Arsen war weniger als 0,01% vorhanden. Die Verzinnung der Schüssel wies den n. Wert von 0,4% Blei auf. In den beiden anderen Zinnlegierungen waren 33,7 bzw. 13,1% Blei enthalten; diese Werte können zu Intoxikationen Anlaß geben. (Arch. Soc. Sci. méd. biol. Montpellier Languedoc méditerranéen 19. 220—22. Mai 1938. Montpellier, Faculté de médecine, Labor. de chimie biol. et toxicologie et labor. d'hygiène.)

ZIPP.

W. Laves, *Über eine kombinierte Schwefelsäure-Thallium- und Arsenvergiftung*. Ausführliche Beschreibung eines Mordversuches. (Zacchia [Riv. Med. legale Assicuraz.] [2] 1. 28—38. 1937. Graz, Univ., Inst. f. gerichtl. Medizin.) KANITZ.

P. B. Hofmann, *Über Abhängigkeit der pilotropen Wirkung und der Toxizität des Thalliums von der Diät*. Die Verss. an 248 Merinoschafen zeigten, daß die pilotrope u. tox. Wrkg. des Thalliums von der Ernährung des Vers.-Tieres abhängt. Bei trockener Ernährung (Heu) beträgt die epilator. Dosis 11—13 mg pro kg Tiergewicht, während bei Ernährung mit Grünfütter (frisches Steppengras) dieselbe 19—20 mg beträgt. Die gleiche Beobachtung konnte auch bei der Feststellung der tox. Wrkg. beobachtet werden (14—16 mg gegenüber 20 mg). (Nachr. Venerol. Dermatol. [russ.: Westnik Wenerologii i Dermatologii] 1937. 324—29.) KLEVER.

P. B. Hofmann, *Vergleich der epilatorischen und toxischen Wirkung verschiedener Verbindungen des einwertigen Thalliums*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Wrkg. folgender Thalliumverb. an Angorakaninchen untersucht: Thalliumalaun, arsnilsaures TI, Hexathalliummannit, Thalliumacetat, glycinsaures TI, anthranilsaures TI u. TI-Albuminat. Sowohl die anorgan. als auch die organ. Verb. des TI sind befähigt, eine Epilation hervorzurufen, wobei die epilator. Wrkg. von der Menge des in der Verb. befindlichen TI unabhängig von seiner chem. Struktur abhängt. Die minimale letale Dosis beträgt für alle untersuchten Verb. pro kg Tiergewicht 15,6—18 mg TI, eine Ausnahme machte nur das TI-Albuminat, bei dem eine letale Wrkg. bei diesen Dosierungen nicht beobachtet wurde. (Nachr. Venerol. Dermatol. [russ.: Westnik Wenerologii i Dermatologii] 1937. 330—32.) KLEVER.

Italo Simon, *Natriumsulfid gegen Sublimatvergiftung*. Verabreicht man Kaninchen 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HgCl₂-Lsg. u. $\frac{1}{2}$ Stdn. später 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na₂S-Lsg. oder 1 Stde. später 6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na₂S-Lsg., so bleiben die Tiere am Leben, während sie sterben, wenn man ihnen die kleine Na₂S-Dosis erst 1 Stde. nach der HgCl₂-Gabe verabreicht. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 67. 27—28. Jan. 1939. Pisa, Univ., Pharmakolog. Inst.) GEHRKE.

Paavo Maijala, *Todesfall durch Histamin*. Nach subcutaner Injektion von 0,8 mg Histaminphosphat zur Magenfunktionsprüfung trat bei einem 32-jährigen Patienten mit schwerer Aortenlues u. Veränderungen der Coronargefäße der Tod ein. (Nord. med. Tidskr. 16. 1287—89. 13/8. 1938. Helsingfors, Univ., Medizin. Poliklinik.) ZIFF.

G. W. Perwuschin, *Die Klinik von Plasmocidneurotozikosen*. Beschreibung von 24 Fällen der tox. Wrkg. von Plasmocid auf das Nervensyst., bes. bei Überdosierung u. länger dauernder Plasmocidbehandlung. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medicina] 15. 707—12. 1937. Astrachan, Med. Inst.) KLEVER.

E. A. Rovenstine, *Pikrotoxin als Gegengift bei akuten Vergiftungen mit Barbitursäurederivaten*. Bericht über 4 Vergiftungsfälle mit Barbituraten, die durch Behandlung mit Pikrotoxin günstig beeinflusst wurden. (Amer. J. med. Sci. 196. 46—50. 1936. New York, Univ., Coll. of Med., Div. of Surgery, Dep. of Anesthesia.) WADEHN.

Karl Evang, *Lungensilicose in einer norwegischen Stahlgießerei*. Bericht über Vorkommen von Lungensilicose in einer Eisengießerei durch Einatmen von Staub des Formsandes. Die chem. Analyse des Staubes ergab: SiO₂ 58,83%, TiO₂ 0,18%, Al₂O₃ 8,54%, Fe₂O₃ 4,76%, MgO 0,92%, CaO 0,6%, Na₂O 4,35%, K₂O 7,4%, SO₃ 7,55% u. H₂O 6,73%. (Nord. med. Tidskr. 16. 1085—92. 9/7. 1938. Oslo, Centralkontoret for Statens Arbeidstilsyn.) ZIFF.

Louis Tulipan, *Kosmetische Reizmittel*. Zusammenfassender Aufsatz über die Reizwrkg. der verschied. Kosmetica (Parfümdermatitis, Haarfarbstoffe, Reinigungsmittel, Tonica, Enthaarungs-, Desodorierungsmittel, Gesichtspuder, Creme, Bleichmittel, Rouge, Lippenstifte, Nägelpräpp.) u. ihre schädlichen Bestandteile (Blei, Quecksilber, Pyridin, denaturierter A., Isopropylalkohol, Arsenik, p-Phenylendiamin, K-Carbonat, Pyrogallol, Alkalisulfid, Th-Acetat, Salicylsäure, Phenol, Kupfer, NH₄-Carbonat, Na-Carbonat, Ag-Nitrat, Al-Salze, Chinin, Chinonverb., Aceton, Bakelit, Colocynth, Dimethylsulfat, Nitrobenzol, äther. u. synthet. Öle, Eier, Alaun, Talcum). (Arch. Dermatol. Syphilology 38. 906—17. Dez. 1938. New York.) MAHN.

Alfred Marchionini, *Physikalisch-chemisch nachweisbare Veränderungen der Kopfhare unter therapeutischer und kosmetischer Beeinflussung*. Therapeut. Maßnahmen können die Haarkeratine physikal.-chem. verschied. beeinflussen. Säuernde Heilmittel — Salicylöl, Salicyl-Resorcin-Spirituss, Azidermhaarwaasser — bewirken keine nennenswerte Veränderung. Alkalisierende Maßnahmen, wie beispielsweise Seifen-

waschungen, setzen die Reißfestigkeit stark herab u. führen zu schneller Überdehnung im Belastungsversuch. Bariumsulfid wirkt schädigend. Von kosmet. Maßnahmen sind die Dunkelfärbungen mit ansäuernden Hennalsgg. nahezu ohne Einfluß. Dagegen führt Haarbleichung durch vorhergehende Alkalibehandlung u. Wrkg. des H_2O_2 , ferner Dauerwellung durch hochgradige Erwärmung zu Abnahme der Dehnbarkeit u. Reißfestigkeit. (Dermatol. Wschr. 107. 1201—07. 8/10. 1938. Angora [Ankara], Staatl. Musterkrankenhaus, Dermatol. Abt.) ZIPF.

A. Beythien, *Über Lösungs- und Verdünnungsmittel für Bedarfsgegenstände*. Physiol. Eigg. von Bzl.-KW-stoffen, Terpentinöl, Chlor-KW-stoffen, Alkoholen, Estern usw. Beispiele für die Gefährlichkeit vieler flüchtiger Lösungsmittel. (Farben-Chemiker 9. 370—73. Nov. 1938.) SCHEIFELE.

F. Pharmazie. Desinfektion.

V. Bayerle, *Automatische Vorrichtung zur Filtration in der Pharmazie*. Bei der beschriebenen Vorr. sind die beiden Flaschen, die die zu filtrierende Lsg. u. das Filtrat aufnehmen, durch einen oben abgeschlossenen Trichter mit Zulaufrohr u. ein die Leerräume beider Flaschen verbindendes Rohr derart miteinander verbunden, daß aus der oberen Flasche stets ebensoviel Fl. dem Trichter zufließt, wie aus ihm abfließt; dadurch wird ununterbrochene u. völlig automat. Filtration erzielt. (Časopis českoslov. Lékárnictva 18. 225—26. Dez. 1938. Náchod, Apotheke zum schwarzen Roß.) R. K. MÜ.

Reber, *Blausäuregehalt von Leinsamen*. Zusammenstellung der Ergebnisse der einschlägigen Arbeiten. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 76. 229—30. 14/5. 1938.) PETSCH.

Richard H. Henriksen, *Bulgarische Belladonna*. Verschied. Präpp. aus bulgar. Belladonnawurzel (Weininfus, Tinkturen) wurden klin. bei postencephalit. Parkinsonismus miteinander verglichen. Ihre Wrkg. wird vom Geh. an Hyoscyamin bestimmt, sie bieten gegenüber Tinctura Stramonii keine Vorteile. (Pharmac. J. 141. ([4] 87). 522. 19/11. 1938. Epsom, West Parke Hospital.) HOTZEL.

István v. Novák, *Die Herstellung und Verwendung des Pulvers Ipecacuanhae standardisatus*. (P. I.). Die Ipecacuanhawurzel wird pulverisiert, homogenisiert u. über gebranntem Kalk 3×24 Stdn. lang getrocknet; dann wird ihr Geh. an Alkaloid bestimmt. Hierauf wird sie mit der berechneten Menge Milchzuckerpulver bis auf 2% Alkaloidgeh. verd., homogenisiert u. über gebranntem Kalk getrocknet. Das so eingestellte standardisierte Pulver wird in kleinen, mit Paraffin verschlossenen Flaschen über gebranntem Kalk aufbewahrt u. zur Herst. von Pulvergemischen, Dekokten u. Infusen verwendet. Die Filtrierung der letzten kann nur durch Absetzen durchgeführt werden. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője Ber. ung. pharmaz. Ges.] 15. 43—46. 15/1. 1939. Szeged, Ungarn, Univ., Pharmazeut.-Inst. u. Univ.-Apotheke. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

Aranka Stasiak, *Über den Einfluß der Pulverfeinheit auf den Wirkungswert des Fingerhutblattes*. Verss. mit aus verschied. feinen Digitalisblätterpulvern durch 48-std. Maceration mit 75 Vol.-%ig. A. bereiteten Tinkturen. Die Wrkg.-Werte wurden mit der zeitlosen Froschmeth. bestimmt. Ergebnisse: 1. Die verschied. feinen Pulver zeigen innerhalb der Fehlergrenzen des biol. Meßverf. den gleichen Wrkg.-Wert. 2. Die durchgesiebten, feineren Anteile des Pulvergemenges weisen um 13—25% höhere Werte auf. 3. Bei Herst. verschied. feiner Fingerhutblätterpulver ist die Droge immer im Ganzen auf die gewünschte Feinheit zu bringen. Nur die auf diese Weise hergestellten Pulver sind mit der Ausgangsdroge u. auch untereinander als gleichwertig zu betrachten. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. ung. pharmaz. Ges.] 15. 10—12. 15/1. 1939. Budapest, Kgl. ung. Reichsanstalt f. Hyg. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

István v. Novák, *Über die Veränderung im Morphingehalt des Opiums und der Tinct. Opii simpl. nach 10-jähriger Aufbewahrung*. Es wurde nach 10-jährigem Aufbewahren im Opium eine Verminderung, in der Tinct. opii simpl. aber eine Vermehrung des kristallwasserfreien Morphingeh. festgestellt. Im Morphingeh. der in einem Jenaer Kolben u. in einer Arzneiflasche aufbewahrten Tinktur konnte bereits nach 2 Jahren eine Vermehrung nachgewiesen werden; auch der Mekonsäuregeh. vermehrt sich mit der Zeit. Zwischen der SZ. u. dem Alter der Tinktur scheint ein Zusammenhang zu bestehen. Angaben über Dichte, Trockenrückstandgeh. u. SZ. von frischen u. alten Tinkturen im Original. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber.

ung. pharmaz. Ges.] 15. 13—17. 15/1. 1939. Szegedin [Szeged], Ungarn, Univ., Pharmazeut. Inst. u. Univ.-Apotheke. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] SAILER.

J. Balansard, *Über das Löslichkeits- und Fällungsverhalten einiger Saponine*. Vf. untersuchte eine Reihe bekannter Saponine in bezug auf Löslichkeit u. Fällbarkeit mit dem Ziel, zu einem allgemeinen Darst.-Verf. für Saponine aus Drogen zu gelangen. Während die Löslichkeit in W. u. A. fast überall gleich ist, ist das Verh. gegenüber den gebräuchlichen Fällungsmitteln verschieden. An Stelle der früheren Aufbereitungsverf., in denen je nach den Eigg. des Saponins bes. verfahren werden mußte, ferner bes. kleine Mengen Saponin von Ndd. absorbiert wurden u. sich manche Saponine in unreinem Zustand als fällbar, in reinem Zustand dagegen als unfällbar erwiesen (Beispiel: Saponin von *Polycias nodosa* fällt rein nicht mit Bleiacetat, als Rohsaponin wird es gefällt), schlägt Vf. folgendes verbessertes Verf. vor: Droge mit kochendem W. extrahieren; in Ggw. von Schleimstoffen mit A. fällen; in Ggw. von Tannin mit Kupferacetat versetzen; Ndd. gut mit W. u. A. waschen; die vereinigten Filtrate mit neutralem Bleiacetat versetzen; Nd. wiederum gut waschen, in verd. A. verteilen u. mit H_2S zerlegen. Damit wird durch Bleiacetat fällbares Saponin gewonnen. Das Filtrat von der Bleiacetatfällung wird mit Bleisubacetat gefällt u. der Nd. nicht mit H_2S , sondern mit H_2SO_4 in alkoh. Suspension zerlegt. Durch Bleisubacetat fällbare Saponine werden damit in dieser Fraktion frei. Die letzte Fraktion von Saponin wird im Filtrat der Bleisubacetatfällung mittels Bleihydroxyd gefällt, das durch Zusatz von Ammoniak zum Filtrat entsteht. (Bull. Pharmac. Sud-Est 43. 18—22. Jan. 1939. Marseille, Univ.) SCHIRM.

David I. Macht, *Heilmittel oder Gift? Allg. Betrachtungen über Stoffe, die je nach den Bedingungen, die erörtert werden, giftig oder heilend wirken*. (Sci. Monthly 47. 34—40. Juli 1938. Baltimore.) ROSSMANN.

Erik Källström, *Orientierung über einige neuere Arzneimittel*. Vortrag. Kurze Angaben über Zus. u. Eigg. neuerer Handelspräpp. folgender Gruppen: Verwandte des Adrenalins, des Atropins, des Prontosils, Analeptica, Anästhetica, Sb-, As-, Au-, J-, Hg- u. Digitalispräpp., Isatinderivv., Barbitursäuren, Mandelsäure. (Svensk farmac. Tidskr. 42. 581—89. 605—10. 625—30. 20/12. 1938.) E. MAYER.

E. A. Lum, *Die Diureid-Schlafmittel*. Übersicht über Herst., Eigg. u. Rkk. von *Barbiton* (*Barbital*, *Veronal*), *Phenobarbiton* (*Phenobarbital*, *Luminal*, *Gardenal*) u. *Nirvanol*. (Manufactur. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 10. 13—14. Jan. 1939.) HOTZEL.

Hollstein, *Lösen Zahnpasten Zahnstein? Vergleichende Verss. mit den Zahnpasten Biox-Ultra, Nivea, Solidox u. Solvolith*. (Dtsch. zahnärztl. Wschr. 41. 1207—09. 23/12. 1938. Frankfurt a. M., Gesundheitsamt.) BUSCH.

Virgilio Lucas, *Der mögliche Grund der Fehlresultate bei der Bestimmung von Glycerin*. Die Pharmakopöen der verschied. Länder schreiben verschied. Unters.-Methoden für Glycerin vor, Vf. geht auf die Methoden näher ein u. sucht eine Standardisierung anzustreben. (Rev. Ass. brasil Farmaceuticos 19. 252—54. 1938.) OESTERLIN.

M. Pesez, *Über einige neue Farbreaktionen von Barbitursäurederivaten*. IV. *Reaktion der Barbitursäuren mit dem Polymethylenring*. (Vgl. C. 1938. II. 2790.) Außer den l. c. angeführten Reagenzien verwendet Vf. noch Vanillin, Piperonal, Benzaldehyd, Furfurol, Phenol u. Resorcin in Lsg. von H_2SO_4 u. Resorcin + HCl zur Charakterisierung von Allylcyclopentenylbarbitursäure u. von Äthylcyclohexenylbarbitursäure. (J. Pharmac. Chim. [8] 28 (130). 379—86. 16/11. 1938.) PETSCH.

Antonio Angeletti, *Über die Bestimmung des Morphins im Opium*. In Abänderung der NH_3 -Ausfällungsmeth. von STUBER u. KLYATSCHKYNA (vgl. C. 1930. II. 1104) schlägt Vf. vor, das Alkaloid mit einer gesätt. Boraxlsg. zu fällen. Parallelverss. mit anderen Methoden zeigten gute Übereinstimmung u. gewisse Vorteile der Boraxfällung. (Ann. Chim. farmac. 1938. 37—46. Dez. Beil. zu Farmac. ital. Catania, Univ.) MITTENZ.

René Girard, *Über die mikrochemische Prüfung von Strophantussamen*. Kritik der Angaben des Codex über den Ausfall der Rk. von konz. Schwefelsäure auf Samenquerschnitten. *Hispidus* u. *Kombé* geben eine grüne Färbung, die nicht in Rot umschlägt, *Gratus* färbt sich rot. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 77. 23—25. 1939.) HOTZEL.

József Sós, *Über die biologische Standardisierung antiperniziöser Präparate*. Die durch GOTTLIBE (C. 1937. II. 1034) zur Standardisierung der Leberpräpp. empfohlene Saponin-Collargolanämie ist nach entsprechender Modifikation des Verf. (Einzelheiten im Original) eine spezif. Meth. zum Nachw. antiperniziöser Stoffe u. kann sowohl zur

Auswertung von Leber- als auch von wasserlös. Magenpräpp. verwendet werden. Die richtig anämisierten Tiere (Kaninchen) sind meistens 2—3 Monate lang für die Auswertung brauchbar. Jedes wirksame Präp. führt zu einer vorübergehenden Erhöhung der Erythrocytenzahl, deren Ausmaß u. Zeitdauer der Wirksamkeit bzw. der Wirkstoffmenge proportional ist. Nach Abklingen der Rk. kehrt beim richtig anämisierten Tier die Blutkörperzahl zum anfänglichen tiefen Wert zurück. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. ung. pharmaz. Ges.] 15. 18—28. 15/1. 1939. Fünfkirchen [Pécs], Ungarn, Univ., Pharmazeut. Inst. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

F. D. Timmermans, Köln-Rodenkirchen, *Verwendung von Zellstoffwatte*, die während der Herst. mit *Aktivkohle*, *Kieselgel* oder dgl. beladen wird, als *Verbandstoff* u. dergleichen. (Belg. P. 427 632 vom 16/4. 1938, Auszug veröff. 24/10. 1938. D. Prior. 16/4. 1937.) HEINZE.

Akt.-Ges. vorm. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, *Darstellung carbaminsaurer Ester von Cholinhalogeniden* (I), dad. gek., daß man 1. I suspendiert in indifferenten Fl. wie CHCl_3 oder Äthylenchlorid, in denen weder Ausgangs- noch Zwischen- u. Endstoffe lösl. sind, bei Anwesenheit oder Abwesenheit tert. Basen (Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin) mit COCl_2 behandelt u. die entstandenen Chlorameisensäureester (II) mit NH_3 bzw. Alkyl- oder Arylaminen oder deren Substitutionsprodd. wie p-Phenetidin umsetzt, 2. die intermediär gebildeten II vor der Weiterumsetzung abtrennt. — 35 (Teile) *Cholinchlorid* in 500 CHCl_3 werden mit 25 COCl_2 in ein klares Öl übergeführt, woraus der II als zähe M. erstarrt. Man leitet NH_3 -Gas ein u. vollendet die Rk. mit verd. wss. NH_3 -Lösung. Die neutrale wss. Lsg. wird im Vakuum zur Trockne gebracht u. das carbaminsaure I mit heißem A. gelöst u. filtriert. Beim Erkalten erhält man ein weißes Krystallpulver, F. 205—206°. (D. R. P. 671 461 Kl. 12 o vom 1/1. 1936, ausg. 9/2. 1939.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Euclid W. Bousquet**, Wilmington, Del., V. St. A., *Alkylierung von Resorcin*. Man alkyliert mit hochmol. prim. Alkoholen. Z. B. erhitzt man 110 g Resorcin, 158 g n-Decylalkohol u. 238 g ZnCl_2 10 Stdn. auf 150—160°. Es entsteht *Decylresorcin* (Kp. 173—190°). Man kann auch Gemische von Alkoholen benutzen, welche Decylalkohol als Hauptbestandteil enthalten. Die Verb. haben *antisept.* u. *germicide* Eigenschaften. (A. P. 2 146 007 vom 2/7. 1937, ausg. 7/2. 1939.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Aminobenzolsulfonsäureamidverbindung*. (Vgl. F. P. 816 988; C. 1937. II. 3628.) Aus 4-Aminobenzolsulfonsäureamid, z. B. 20,8 g seines Hydrochlorids, u. *Butoxyessigsäure* oder ihren funktionellen Abkömmlingen, z. B. 30 g ihres Anhydrids, erhält man, zweckmäßig in Ggw. von W., z. B. von 200 cem, sowie unter Erwärmen, z. B. auf dem W.-Bad, das *Butoxyacetylaminobenzol-4-sulfonsäureamid*, farblose Blätter, schwer lösl. in W., F. 157°. (Schwz. P. 199 315 vom 12/1. 1937, ausg. 1/11. 1938. D. Prior. 6/2. 1936.) DONAT.

Akt.-Ges. vorm. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, *Thymolazobenzolsulfonsäureamid* (I). Man diazotiert 4-Aminobenzol-1-sulfonsäureamidhydrochlorid in Ggw. von HCl u. kuppelt alkal. mit Thymol. Man erhält I, aus Isopropylalkohol umkryst., in orangeroten Krystallen vom F. 210—211°, die *baktericide* Eigg. besitzen. (Schwz. P. 199 674 vom 15/4. 1937, ausg. 16/11. 1938. Zus. zu Schwz. P. 190 547; C. 1938. I. 2917.) STARGARD.

Akt.-Ges. vorm. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, *Chlor-m-xylenolazobenzolsulfonsäureamid* (I). Man diazotiert 4-Aminobenzol-1-sulfonsäureamidhydrochlorid in Ggw. von HCl u. kuppelt alkal. mit Chlor-m-xylenol. Man erhält I als alkalilösl. braunrotes Pulver, das *baktericid* wirkt. (Schwz. P. 199 675 vom 15/4. 1937, ausg. 16/11. 1938. Zus. zu Schw. P. 190 547; C. 1938. I. 2917.) STARGARD.

Pola Fabbrica di Prodotti Chimici S. A., Melano, Schweiz, *Barbitursäureverbindungen*. In 5-Stellung substituierte Barbitursäuren werden mit einem Ca- oder Mg-Salz einer Gallensäure umgesetzt, z. B. 4,64 (Gewichtsteile) *Phenyläthyl-B.* (B. = Barbitursäure) mit 3,04 *Dehydrocholsäure* (I) in Ggw. von CaO; oder *N-Methyl-C,C-cyclohexenylmethyl-B.* mit *Oxycholsäure* u. CaO; oder *Diäthyl-B.* mit I u. MgO. — Die Prodd. sind wahrscheinlich Doppelverb.; sie besitzen eine größere therapeut. Breite als die freien Barbitursäuren. (E. P. 498 545 vom 16/11. 1937, ausg. 9/2. 1939.) DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Heraktive Glucoside* werden aus den nach dem Hauptpatent hergestellten Auszügen bzw. Glucosidgemischen

durch Anziehen mit Ä. erhalten. (E. P. 498 307 vom 5/7. 1937, ausg. 2/2. 1939. D. Prior. 3/7. 1936. Zus. zu E. P. 478 000; C. 1938. I. 3080.) HÖTZEL

* I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Anreicherung von Biotin gemäß Hauptpatent, dad. gek., daß 1. der Fällung mit Platinchloridwasserstoffsäure bzw. deren wasserlösl. Salzen solche biotinhaltigen Präpp. unterworfen werden, die einer vorherigen Veresterung unterzogen wurden, 2. biotinhaltige Präpp. von mehr als 50 000 000 SE. g (Saccharomyceseinheiten/g) verwendet werden. (D. R. P. 670 922 Kl. 12 p vom 8/7. 1937, ausg. 27/1. 1939. Zus. zu D. R. P. 670 098; C. 1939. I. 2458.) DONLE

A. H. T. Theorell und O. G. R. Norlin, Stockholm, Schweden, *Hochvirus Diphtheriesacchin* mit stark immunisierender Wrkg., dad. gek., daß das aus dem Diphtheriesacchin oder -toxin bei einem pH von 7 oder darunter ausgefallte Vaccin einer Reinigung mit organ. Fällungsmitteln unterworfen wird, z. B. fraktionierter Fällung mit ihnen. — Gegebenenfalls arbeitet man in Ggw. eines Elektrolyten, wie z. B. NaCl (Schwed. P. 93 776 vom 19/3. 1937, ausg. 14/12. 1938.) DREWS

Hynson, Westcott & Dunning Inc., übert. von: John C. Krantz jr., Baltimore, Md., V. St. A., *Diarrheisches Mittel*, bestehend aus Isomannit, F. 87°. Dosen von 10 g oral gegeben, steigern die Harnmenge um 20—50%. (A. P. 2 143 324 vom 7/7. 1938, ausg. 10/1. 1939.) HÖTZEL

Friedrich Karl Paulmann, Berlin-Friedenau, *Wurmigende Auszüge aus Cucurbitaceen*, dad. gek., daß man Samen, bes. vom Kürbis, 6—8 Tage keimen läßt, trocknet u. mit W. auszieht. (D. R. P. 660 977 Kl. 30h vom 21/9. 1935, ausg. 31/1. 1939.) HÖTZEL

Sol Snyder, Far Rockaway, N. Y., V. St. A., *Mittel gegen Heufieber und dergleichen*, bestehend aus einer Lsg. eines proteolyt. Enzyms u. eines gefäßverengenden Mittels. — Beispiel: Papain 2, Ephedrinhydrochlorid 1, Glycerin 5, Oxychinolinsulfat 0,05, W. 100. (A. P. 2 144 395 vom 6/7. 1938, ausg. 17/1. 1939.) HÖTZEL

Soc. Nobel Francaise, Paris, *Plastische Zahnersatzmasse aus Kondensationsprod. von Polyvinylalkohol mit Aldehyden*. Es können Füllstoffe, Farbstoffe u. dgl. zugesetzt werden. (Belg. P. 425 767 vom 14/1. 1938, Auszug veröff. 5/7. 1938. P. Prior. 15/1. 1937.) HEINZE

Amalgamated Dental Co. Ltd. und Sidney William Wilding, London, *Material für Zahnprothesen*, bestehend aus polymerisiertem Methacrylsäuremethylester 20, Styrol 7, Titanoxyd 0,1, Cadmiumrot 0,03 u. Benzoylperoxyd 0,03. Die Knetmasse M. wird in die Form gebracht u. mit der Form 30—40 Min. in W. gekocht, wobei sie erhärtet. (E. P. 498 877 vom 12/7. 1937, ausg. 9/2. 1939.) HÖTZEL

A. Hoffeld, Luxemburg, *Desinfektionsmittelgemisch für hygien. Zwecke* bestehend aus Weinsäure, Aluminiumlactat, Kaliumbifurat, Natriumbicarbonat, Natriumacetat, Magnesiumperoxyd, Hexamethylentetramin, Thymol, Triäthylmagnesium. Haltbar als Pulver oder in Tablettenform. (Belg. P. 427 421 vom 7/4. 1938, Auszug veröff. 14/10. 1938. Lux. Prior. 8/4. 1937.) HEINZE

Beutier, *Traité de chimie pharmaceutique*. Paris: Baillière et fils. (664 S.) 95 fr.

G. Analyse. Laboratorium.

Ja. B. Aschkinasi, *Kontinuierliches Dampfentwickler für das Laboratorium*. Gerät mit selbsttätigem W.-Zulauf. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawoščinskaja Laboratorija] 7. 1930. Okt. 1938.) SCHÖSER

—, *Apparat für die Darstellung von Bromwasserstoff aus Brom und Wasserstoff nach Prof. Dr. Stotta*. Der beschriebene App. besteht aus einem mit waagrechtlem Ansatzrohr versehenen Kolben, in dem Br₂ aus einem Hahntrichter bis zum Boden einfließt; das Gemisch von Br₂-Dampf u. im Trichterrohr zutretendem H₂ strömt durch ein an das waagrechtl. Ansatzstück anschließendes, in der Mitte eingeschnürtes Rohr mit Pt-Asbest. (Bel. Laboratorator 4. 127. Okt./Dez. 1938.) P. K. MÜLLER

—, *Regulärer Elektro-Luftbad*. Das beschriebene Luftbad ermöglicht die dauernde Einstellung einer beliebigen Temp. zwischen 50 u. 500° mittels eines durch einen verschiebbaren Magneten regulierbaren Kontaktthermometers. (Chemiker-Ztg. 63. 72. 23/1. 1939.) HEINHOLD

A. Klam, *Wirksame Vakuumfraktionierkolonnen*. VI. beschreibt drei Vakuumdest.-App. für präparative u. analyt. Zwecke für Einsätze von 5—500 g. Verwendet

werden sie bes. für Fettsäureester; sie sind aber auch für höhersd. Gemische von z. B. KW-stoffen, Alkoholen, Aminosäure- u. Dicarbonsäureestern geeignet. Die einzelnen Teile der Kolonne sind unabhängig voneinander elektr. heizbar u. in einen Hochvakuummantel aus Glas eingesetzt. Am Beispiel der Trennung eines Gemisches von 9,71 g Palmitinsäuremethylester u. 8,7 g einer Mischung, bestehend aus Stearin-, Öl- u. Elaidinsäuremethylester wird der Wrkg.-Grad einer Kolonne gezeigt. Auch mit den für größere Einsätze bestimmten App. werden befriedigende Ergebnisse erzielt. (Nature [London] 142. 616. 1/10. 1938. Oslo, Univ., Biol. Labor.) BERNSTORFF.

G. Kapsenberg, *Ein System von Apparaten für das selbsttätige Filtrieren, Auswaschen und Extrahieren*. Ausführliche Beschreibung u. Anleitung (Skizzen) zum Arbeiten mit einem Syst. von App. für das selbsttätige Filtrieren, Auswaschen u. Extrahieren. Sämtliche Ausführungsformen dieses App. beruhen auf demselben einfachen Grundprinzip: Ein mit Fl. gefülltes Gefäß ist durch ein Abflußrohr mit einem zweiten Gefäß luftdicht verbunden. Letzteres ist mit einer Filterunterlage versehen u. mündet unten in ein Rohr, das durch einen Hahn verschlossen werden kann. (Kolloid-Z. 86. 18—30. Jan. 1938. Groningen, Niederl., Reichsuniv., Hyg. Labor.) NEELS.

R. Scholder und G. Hendrich, *Der Verhalten von verschiedenem Filtermaterial gegenüber konzentrierten Laugen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1939. I. 1605 referierten Arbeit. (Kolloid-Z. 86. 16. Jan. 1939.) NEELS.

H. Brintzinger, *Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen chemische Angriffe beim analytischen Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten*. (Kolloid-Z. 86. 16—17. Jan. 1939. — C. 1939. I. 1605.) NEELS.

Antal Urmánczy, *Ein neues Viscosimeter*. Prinzip des Meßverfahrens: Auf der Oberfläche einer durch eine in waagerechter Ebene gedrehte Scheibe gerührten Fl. liegt ein ringförmiger Schwimmer, der sich um die vertikalen Rührerachsen frei drehen kann. Der Schwimmer wird durch die gleichmäßige Bewegung der Fl. mitgenommen u. dreht sich mit einer von der Viscosität der Fl. abhänglichen Geschwindigkeit. Das Verhältnis der Umdrehungszahlen ist ein Maß der Viscosität. Wenn die Rührscheibe z. B. 50 mm unter der Fl.-Oberfläche bei 25° mit einer Umdrehungszahl von 100 pro Min. gedreht wird, ist das Verhältnis der Umdrehungszahlen bei W. 6,50, bei Ricinusöl 780. (Magyar Chem. Folyóirat 44. 180—82. Nov./Dez. 1938. Budapest, Univ. f. techn. u. Wirtschaftswissenschaften. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

John C. Whitwell, *Ausströmungsgeschwindigkeiten aus Strömungsmessern für Gase. Richtige Temperatur- und Druckkorrekturen*. Vf. leitet aus bekannten Gleichungen Nomogramme ab für die Ermittlung der Ausströmungsgeschwindigkeiten aus Strömungsmessern von der Art der Venturiröhre, Düsengeräte oder Capillarrohre im Vgl. mit der Ablesung an Differentialmanometern. Die Anwendung der Nomogramme wird an experimentellen Beispielen erläutert. (Ind. Engng. Chem. 30. 1157—62. Okt. 1938. Princeton, N. J., Univ.) R. K. MÜLLER.

A. Boutaric, *Einige neuerdings in Chemie und Metallurgie angewandte physikalische Methoden*. Es werden verschied. Dilatometer, sowie ihre Verwendung bei der Unters. von Eisen u. Stahl, keram. Prodd., mineralog. Fragestellungen, Gelen u. Kunstharzen besprochen, sowie die Anwendung magnet. u. mechan. Messungen bei verschied. Temp., bes. auf Legierungen. (Ind. chimique 25. 579—84. Sept. 1938. Dijon.) H. SCHÜTZA.

Hermann Möller, *Anwendung von Röntgenverfahren auf chemische Aufgaben*. Es werden die Verf. der Röntgenspektroskopie in ihrer Anwendung auf chem.-analyt. Aufgaben, sowie bei Fragen der Feinstrukturunters. u. des Krystallaufbaues erörtert. (Arch. Eisenhüttenwes. 12. 285—92. Dez. 1938.) WERNER.

Roberto Intonti, *Fortschritte in der Emissionsspektalanalyse*. (Ist. Sanità pubbl., Rend. 1. 702—17. 1938. — C. 1939. I. 1808.) DESEKE.

Oscar Bergström Lourenço, *Die Spektalanalyse in der Münzkunde*. Die spektral-analyt. Meth. eignet sich als zerstörungsfreies Verf. bes. zur Unters. von Münzen. Vf. gibt als Anwendungsbeispiel Unterss. über den Ag- u. Cu-Geh. älterer Münzen. (Rev. brasil. Chim. 5. 61—62. Febr. 1938. São Paulo, Inst. f. technol. Forsch.) R. K. MÜ.

Armando Rodrigues Taborda, *Die Glaselektrode*. Zusammenfassende Darst.: Entw., Theorie, Zus. des Glases, Typen von Glaselektroden, Schaltungen, Anwendungen. (Rev. brasil. Chim. 5. 167—75. April 1938.) R. K. MÜLLER.

O. Tomiček und P. Filipovič, *Über die Verwendung von Hypohalogeniden in der Maßanalyse*. II. Hypochlorit und Hypobromit. (Chem. Listy Vědu Průmysl 32. 410 bis 415. 1938. — C. 1938. II. 3720.) ZINECKER.

W. S. Ssyrokovski und Ju. W. Klimenko, Vanadatometrie — eine neue Oxydationsmethode der Maßanalyse. Die Meth. gründet sich darauf, daß V^V zu V^{IV} red. wird, welches an der Luft beständig ist, u. überschüssiges V^V durch *N-Phenyl-anthranilsäure* als Indicator erkannt wird. Best. kleiner Mengen Mo: Die zu untersuchende Lsg. wird unter Ausschluß von O_2 mit 2%/ig. Zn-Amalgam reduziert. Das sich bildende Mo^{III} wird mit Fe^{III} -Lsg. zu Mo^{IV} oxydiert, wobei das Fe^{III} zu Fe^{II} red. wird. Das Gemisch von Mo^{IV} u. Fe^{II} wird dann mit einer eingestellten V^V -Lsg. unter Zusatz des Indicators bis zum Farbumschlag von Hellgrün nach Dunkelrotviolett titriert. — Best. von Mo neben V: Das Verf. beruht darauf, daß metall. Hg Mo^{VI} zu Mo^V u. V^V zu V^{IV} reduziert. Bei zu großer Acidität ($> 5-n$) läuft die Red. weiter bis zu Mo^{III} . — Best. von PO_4^{IV} : PO_4^{III} wird als Ammoniumphosphormolybdat gefällt, der Nd. in NH_3 gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert u. das Mo wie oben vanadatometr. bestimmt. — Best. von Fe bei Ggw. von V: Das wie üblich red. Fe wird mit Vanadat statt mit $KMnO_4$ titriert. — Best. von Cu: Cu^{II} wird mit Bi-Amalgam zu Cu^I red., dieses mit Fe^{III} wieder zu Cu^{II} oxydiert u. das Fe^{II} mit Vanadat titriert. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 1093—1100. Okt. 1938.) SCHÖBER.

J. H. N. van der Burg, Einige Versuche mit einer neuen Indicatorenkombination (Universalindicator). Folgende Zusammenstellung bewährte sich am besten: Thymolblau 5, Methylrot 25, Bromthymolblau 60, Phenolphthalein 60 mg, gelöst mit 75%/ig. A. auf 100 ccm, neutralisiert mit 0,01-n. NaOH auf Grün. Die Farben des ganzen ps zwischen 4—10 sind sehr deutlich Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo u. Violett. (Chem. Weekbl. 36. 101—02. 18/2. 1939. Soerabaja.) GROSZFELD.

P. A. Clifford, Einige Bemerkungen zur Stabilität von Dithizonlösungen. Die stabilsten Lsgg. von Dithizon in Chlf. wurden aus frischem Chlf. nach weiterer Reinigung nach BIDDLE (vgl. C. 1937. I. 1737) erhalten. Auch die Güte von CCl_4 als Dithizonlösungsmittel wurde durch das BIDDLE-Verf. verbessert. Aufbewahrung von CCl_4 -Lsgg. von Dithizon, kalt u. dunkel unter einer Schicht von wss. 0,1-mol. SO_2 -Lsg. erhält Dithizon fast unbegrenzt. Bereitung von beständigen Dithizonlsgg. in großer Menge beseitigt die Notwendigkeit öfterer Einstellung. (J. Ass. off agric. Chemists 21. 695—703. Nov. 1938. Washington, U.S. Food and Drug Administration.) GROSZFELD.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Hobart H. Willard und Lucien H. Greathouse, Die volumetrische Oxydation von Jodid und Bromid durch Perjodsäure. Vff. untersuchen die Verwendbarkeit von Na- u. K-Salzen der HJO_3 als Urtitersubstanzen für die Jodometrie durch Oxydation von J^I zu JO_3 mit einem Überschuß von Perjodat u. Rücktitration des letzteren mit Na_3AsO_3 . $K_2H_3JO_6$ in schwach alkal. Lsg. u. bes. $NaJO_4$ in schwefelsaurer Lsg. sind gut haltbar. Für die Rk. $3 K_2H_3JO_6 + KJ = 4 KJO_3 + 3 KOH + 3 H_2O$ wird der Einfl. von Temp., Perjodatüberschuß, Rk.-Zeit u. Verdünnung auf die Vollständigkeit der Oxydation untersucht. Für die Best. von J^I in Ggw. von Br^I oder Cl^I u. von Br^I allein werden Arbeitsvorschriften angegeben. Im letzteren Falle muß das gebildete Br_2 vor dem Zurücktitrieren des Perjodatüberschusses aus der Lsg. entfernt werden. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2869—72. Dez. 1938. Ann Arbor Mich., Univ., Chem. Labor.) BERNST.

B. S. Zywna und B. M. Dobkina, Colorimetrische Bestimmung von Arsen nach der Hypophosphitmethode. Die Meth. gründet sich auf die Red. von As-Verbb. zu metall. As durch Hypophosphit. Die Best. kann auch neben großen Mengen Sb erfolgen, da dieses nach Beobachtungen der Vff. nur durch festes Hypophosphit, nicht durch dessen Lsgg. red. wird. Die Ggw. von W stört ebenfalls nicht. Bei Ggw. von Mo schlagen Vff. vor, das As mit Fe^{III} in ammoniakal. Lsg. abzutrennen. Die Trennung von Hg erfolgt entweder durch Dest. oder durch Verflüchtigung des Hg in alkal. Schmelze. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 1116—20. Okt. 1938.) SCHÖBER.

A. K. Babko, Quantitative Mikroanalyse von Silicaten. Die Best. der SiO_2 erfolgt in einer Einwaage von 3—5 mg nach der Pyridin-Kieselsäuremolybdatmeth. (A. K. BABKO, C. 1937. II. 1857). In einer zweiten Einwaage von 10—15 mg werden die Kationen außer den Alkalien bestimmt; für letztere wird noch ein dritter Aufschluß von 8—10 mg gemacht, da die Löslichkeit der im Laufe der Analyse verwendeten Alkali enthaltenden Gefäße die Resultate fälschen würde. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 1121—24. Okt. 1938. Kiew, Staats-Univ.) SCHÖBER.

E. W. Koenig, Direkte Bestimmung von Natriumoxyd in Feldspat. Fällung als $(UO_2)_2ZnNa(CH_3COO)_9 \cdot 6 H_2O$ in $HClO_4$ -saurer Lösung. Aufschluß des feingepulverten

Feldspats mit $\text{HF} + \text{HClO}_4$. Die HClO_4 -Menge in der Fällungslsg. wird so bemessen, daß die durch Ausscheidung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ bewirkte Trübung gerade verhindert wird. Fällung bei 22°. Filtrieren durch Glasfrittziegel 1 G 4 (SCHOTT), Auswaschen zunächst mit der Reagenslg. u. schließlich mit A. u. Äthyläther. Trocknen bei 80°. — Unters. verschied. Faktoren (Fällungsvol. = 5 ccm mit etwa 10 mg Na_2O ; Reagenslg. 20 ccm; Absitzzeit 30 Min.). Die Best. erfolgt neben Al, Fe, Ti, P, Ca, Ba u. K. Li stört etwas. (J. Amer. ceram. Soc. 22. 24—31. Jan. 1939. Erwin, Tenn., Consolidated Feldspar Corp.)

NEELS.

Angelo Castiglioni, *Über die Bestimmung kleiner Mengen von Eisen in Quecksilber*. (Ann. Chim. applicata 28. 440—43. Okt. 1938. — C. 1939. I. 194.) SKALIKS.

W. A. Kasarinowa-Oknina, *Photocolorimetrische Methode zur Bestimmung von zweiwertigem Eisen in natürlichen Phosphaten*. Die von R. HILL (C. 1933. I. 270) gefundene Rk. von Fe^{II} mit α, α' -Dipyridyl wird zur Photocolorimetrierung angewandt u. der Einfl. von verschied. Kationen u. Anionen, u. a. F' u. PO_4''' , sowie von einigen organ. Säuren untersucht. Es wird gefunden, daß ihre Anwesenheit nicht stört. Die Intensität der Färbung ist nur im pH -Bereich von 3—8 proportional der $\text{Fe}(\text{II})$ -Menge. Um diesen Bereich einzuhalten, wird als Indicator Thymolblau vorgeschlagen, dessen Eigenfarbe nicht stört. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 1106—09. Okt. 1938.)

SCHOBER.

R. R. Gedike, *Zur Analyse von Berliner Blau*. Das nicht im Radikal gebundene Fe wird mit KOH abgetrennt u. das Filtrat, das das gebildete $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ enthält, mit KMnO_4 titriert. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 1203. Okt. 1938.)

SCHOBER.

G. I. Schelinski und A. M. Borljajenkowa, *Über die Bestimmung des gesamten Eisengehaltes von Berlinerblau*. Es wird gefunden, daß die gebräuchliche Meth. der Zerlegung durch Alkalien unbrauchbare Resultate liefert. Vff. schlagen vor, das Gesamt-Fe durch Verglühen u. nachherige Titration zu bestimmen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 1195—99. Okt. 1938.)

SCHOBER.

László v. Zombory, *Über gravimetrische Bleibestimmung in Form von normalem Orthophthalat*. Es wird bestätigt, daß wasserlösl. Bleisalze in alkoh. Lsg. (A.-Geh. mindestens $\frac{1}{3}$ Teil des Gesamtvol.) mit einer n. Alkaliorthophthalatlg. einen weißen, schuppigen Nd. geben, der in einem Jenaer Filtertiegel (1 G 4) abgesogen, mit 33%ig. A. gewaschen u. bei 110° getrocknet zur gravimetr. Best. des Pb-Geh. gut verwendbar ist. Umrechnungsfaktor 0,5581. — Ba u. Schwermetalle stören. (Magyar Chem. Folyóirat 44. 160—61. Nov./Dez. 1938. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.])

SAILER.

H. Etienne und A. de Rassenfosse, *Beitrag zum analytischen Studium der Platocyanide*. Vff. finden, daß die Analyse von Platocyaniden nach den verschiedensten Methoden Werte liefern, die mit den theoret. berechneten nur unvollkommen übereinstimmen. So führen die Zers. mit H_2SO_4 u. anschließende Best. von HCN u. Pt, die Umwandlung in ein schwerlösl. Salz, die Chlorierung u. darauffolgende Wägung des Pt, Glühen mit SiO_2 oder HgO , Schmelzen mit Na_2CO_3 u. S nicht zu brauchbaren Werten. Hingegen gibt die Fällung mit AgNO_3 u. Titration des überschüssigen AgNO_3 mit KSCN mit der Theorie übereinstimmende Resultate. (Bull. Soc. chim. Belgique 47. 818—22. Nov. 1938. Univ. de Liège.)

HELMS.

L. A. Iwanow und N. K. Rasumowski, *Nachweis von Cu-Vorkommen in Sandstein auf elektrochemischem Wege*. In zwei Borlöcher, zwischen denen ein Cu-Vork. vermutet wird, werden Elektroden bis unter den Grundwasserspiegel hinabgelassen. Als Anode kann ein beliebiger Cu-freier Leiter dienen, die Kathode besteht aus Pt u. befindet sich in einem durch eine Fe-Hülle geschützten Glasgefäß. Die Gefäße sind mit Öffnungen für das Eindringen des Grundwassers versehen. Die angelegte Spannung beträgt 100—150 V, die Stromstärke schwankt dabei zwischen 16 u. 400 m-Ampère. Bei den Vers. betrug der Abstand der Borlöcher 26—180 m u. die Vers.-Dauer 24 bis 36 Stunden. Der Cu-Geh. der festgestellten Vork. schwankte zwischen 0,7 u. 15%. (Non-ferrous Metals [russ.: Zwetnyje Metally] 12. Nr. 5/6. 14—18. Mai/Juni 1937.)

REINBACH.

F. H. Goldman und J. M. Dalla Valle, *Eine genaue Methode für die Bestimmung der Komponenten eines heterogenen Systems von Mineralteilchen*. Die Meth. der Best. der Mengenverhältnisse eines Mineralgemisches durch Ausmessung der von den verschied. Mineralen in einem 2-dimensionalen Schnitt eingenommenen Flächen ist nur exakt, wenn über die körperliche Form der Teilchen Angaben gemacht werden können. Vff. geben eine mathemat. Ableitung, nach der aus der Vermessung von lockeren Mineral-

aggregaten in der 2-dimensionalen Projektion die Form der verschied. Teilchen, ihre Zahl u. die Gewichts-% berechnet werden können. Die Ergebnisse der Messungen an verschied. Mineralaggregaten werden mitgeteilt. (Amer. Mineralogist 24. 40—47. Jan. 1939. U. S. Public Health Service.) V. ENGELHARDT.

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Henry Francis Holden, *Die Anwendung von Glaselektroden in biochemischen Laboratorien*. Vf. beschreibt die Vorteile von Glaselektroden bei der Best. der H^+ -Ionenkonz., falls geringe Materialmengen vorliegen. Es wird weiterhin eine elektr. Kammer für Blut- p_H -Bestimmungen aufgeführt. (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 16. 193—204. Sept. 1938. Melbourne, The Walter u. Eliza Hall Inst.) BAERTICH.

M. F. Mason, *Ein Bericht über die manometrische Bestimmung des Sauerstoffes*. Es wird eine Modifikation über die manometr. Mikrometh. von VAN SLYKE beschrieben. (J. Physiology 94. 550—52. 14/1. 1939. Cambridge, Physiol. Labor.) TORRES.

J. H. P. Jonxis, *Eine einfache colorimetrische Methode zur Bestimmung der Sauerstoffsättigung des Blutes*. Beschreibung der Meth., beruhend auf dem Unterschied in der Absorption von violett. Licht der Wellenlänge 536 $m\mu$ durch Hämoglobin u. Oxyhämoglobin unter Verwendung eines Eintauchcolorimeters. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 83. 876—80. 25/2. 1939. Groningen, Kinderziekenhuis.) GROSZFIELD.

S. Schilling-Siengalewicz und B. Puchowski, *Der Kohlenoxydnachweis im Blute mit Hilfe der Infrarotphotographie*. Diese Meth. des Nachw. von Kohlenoxyd ist sehr empfindlich u. übertrifft die spektroskop. u. manche chem. Unters., die auf Koagulation des Eiweißes beruhen. Dieser Nachw. wird weder durch Fäulnis, noch durch Austrocknung des Blutes beeinflusst. (Zacchia [Riv. Med. legale Assicuz.] [2] 1. 10—18. 1937. Wilna, Polen, Univ., Inst. f. gerichtl. Medizin.) KANTZ.

Rosalie Breuer und Walter E. Militzer, *Eine Mikromethode zur Bestimmung von Eisen im Blute*. Falls die Oxydation der Blutprobe zur Best. des Fe mittels $KMnO_4$ so durchgeführt wird, daß keine störenden Substanzen anwesend sind, u. der Überschuß an $KMnO_4$ durch H_2O_2 entfernt wird, so kann das Fe mit der Rhodanmeth. nach Stabilisierung der Farbe erkannt werden. Diese Stabilisierung kann für mehrere Stdn. durch starke Säuren, durch Aufheben der Lsgg. im Dunkeln, sowie durch Hinzufügen eines Oxydationsreagens zur Oxydation des gebildeten H_2S durchgeführt werden. Für die Best. ist 0,1 ccm Blut, der sogar auf 0,05 ccm herabgesetzt werden kann, erforderlich. (J. biol. Chemistry 126. 561—66. Dez. 1938. Lincoln, Univ. of Nebraska, Avery Lab. of Chem.) BAERTICH.

Bruno Botta, *Abänderung der Mikromethode zur Blutzuckerbestimmung nach Hagedorn-Jensen. Eneivweißung durch Cadmium*. Man benötigt folgende Lsgg.: 1. 4,5 g $CdSO_4$, 125 ccm $\frac{1}{4}$ -n. H_2SO_4 zu 1 l mit dest. Wasser. 2. 6,62%₀₀ig. $NaOH$ -Lösung. 3. 1,645 g $K_3Fe(CN)_6$, 22 g Na_2CO_3 zu 1 l mit dest. Wasser. 4. 10 g $ZnSO_4 + 7 H_2O$, 50 g $NaCl$ auf 200 ccm mit dest. Wasser. Bei Gebrauch fügt man dieser Lsg. je 100 ccm 2,5 g KJ zu. 5. 6%₀₀ig. Essigsäure. Ausführung: Man fügt 0,1 ccm Blut zu 5 ccm Lsg. 1 u. gibt 2 ccm Lsg. 2 zu. Nach Mischung erwärmt man 3 Min. auf dem W.-Bad. Man filtriert u. wäscht das Koagulat mit 7 ccm dest. Wasser. Nach Zugabe von 2 ccm Lsg. 3 erwärmt man 25 Min. auf dem W.-Bad. Nach Abkühlung versetzt man mit 3 ccm Lsg. 4, 2 ccm Lsg. 5 u. titriert nach Zusatz von Stärke mit $\frac{1}{200}$ -n. Hyposulfit. Die Meth. gibt sehr genaue Resultate, da durch die Cd -Fällung alle red. Stoffe, außer der Glucose, mit entfernt werden. (Biochim. Terap. sperim. 26. 6—18. 1939. Bologna, Univ., Patholog. Inst.) GEHRKE.

S. Berenstein, *Die Bestimmung des reduzierten Glutathions*. Vf. ändert die Best. von BINET u. WELLER — Extraktion des Blutes bzw. der Gewebe mit 10% Trichlor-essigsäure, genaue Neutralisation (*Bromthymolblau*) mit Soda u. quantitative Fällung des Glutathions (I) mit Cd -Lactat bei bestimmtem p_H ; Isolierung des Nd., Wieder-auflösen in 10%₀₀ig. H_3PO_4 , endlich Oxydation durch J u. Zurücktitration des überschüssigen J mit $Na_2S_2O_3$ — dahin ab, daß an Stelle der 10%₀₀ig. H_3PO_4 nur eine solche von 0,1%₀₀ verwendet wird. Weiterhin verläuft die Rk. mit J nach den Gleichungen: $2 GSH + J_2 = GSSG + 2 HJ$ u. dazu $GSH + 3 J_2 + 3 H_2O = GSO_3H + 6 HJ$, so daß der Geh. an I sich stark vermehrt; dies kann durch eine größere Konz. an J verhindert werden. (Schweiz. med. Wschr. 69. 57. 21/1. 1939. Lausanne.) BAERTICH.

C. J. Roos, *Quantitativer Nachweis des Urobilinogens im Blutplasma*. Mit dem vom Vf. beschriebenen Verf. gelingt es, das Urobilinogen (I) im Blutplasma u. Serum nach der Meth. von EHRLICH zu bestimmen. Das Plasma wird nach Ansäuern mit

Ä. oder mit Tetra extrahiert; Blut kann nicht als Ausgangsmaterial benutzt werden, da die Erythrocyten u. das Hämoglobin eine vollständige Extraktion verhindern. Im Plasma ist kein präformiertes Urobilin (II) nachzuweisen. Die Umsetzung des I in II wird durch Blut u. Plasma sehr gehemmt. Die klin. Ergebnisse zeigen, daß bei geringer Urobilinogenurie kein I im Plasma nachzuweisen ist. Einige Fälle von chron. Nephritis mit Urämie u. mit Herzdekompensation zeigen aber wohl eine Urobilinogenämie bei niedriger Urobilinogenurie. Bei allen Kranken mit viel I im Harn wurde I im Plasma gefunden, beim totalen Verschlüßikterus konnte im Plasma nie I nachgewiesen werden. (Acta med. scand. 96. 140—56. 1938. Rotterdam, Coolsingel, Krankenhaus.)

BAERTICH.

Jean Thiodet und Marcel Ribère, *Notwendigkeit einer Normalisierung der Definitionen und Methoden für die Bestimmung der Proteine des Blutserums*. (Bull. Soc. Chim. biol. 20. 495—97. April 1938.)

SCHUCHARDT.

Moises Grinstein, *Über die refraktometrische Methode von Robertson zur Bestimmung der Proteine im Blutserum*. Vf. untersucht die refraktometr. Globulin- u. Albuminbest. nach ROBERTSON u. vergleicht die erhaltenen Werte mit den auf gravimetr. Wege erhaltenen. Er findet eine für klin. Zwecke ausreichende Übereinstimmung. (An. Asoc. quim. argent. 26. 106—16. 1938. Cordoba, Facultad de Ciencias Méd.) OESTER.

John G. Gibson und Harry Blotner, *Die Bestimmung von Äthylalkohol in Blut und Harn mit dem photoelektrischen Colorimeter*. Mittels der Farbverminderung des $K_2Cr_2O_7$, das nach der Rk.:

$$3 C_2H_5OH + 2 K_2Cr_2O_7 + 8 H_2SO_4 = 3 CH_3COOH + 2 K_2SO_4 + 2 Cr_2(SO_4)_3 + 11 H_2O$$

verbraucht wird, die direkt colorimetr. gemessen wird, vereinfachen Vf. die Meth. dadurch, daß die Herst. zweier quantitativer Lsgg. ($KMnO_4$ u. Fe-Ammonsulfat) vermieden wird. Die erhaltenen Werte im Blut variieren zwischen 0 u. 6,5 mg-% u. im n. Harn zwischen 0 u. 2,4 mg-%. (J. biol. Chemistry 126. 551—59. Dez. 1938. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Med., Peter Bent Brigham Hosp., Med. Clin.) BAERTICH.

Ove Möller und E. M. P. Widmark, *Über den Einfluß des Obstkonsums auf den Gehalt des Blutes an flüchtigen, bichromatreduzierenden Bestandteilen*. Nach dem Verzehr von Äpfeln, Birnen, Apfelsinen, Bananen oder Weintrauben wurde der natürliche Geh. des Blutes an bichromatreduzierenden, flüchtigen Substanzen, wie sie nach WIDMARK bestimmt werden, in keinem Falle erhöht. (Skand. Arch. Physiol. 80. 324—27. 1938. Lund, Univ., Mediz. chem. Inst.)

KANITZ.

R. Fabre und E. Kahane, *Bestimmung des Alkohols im Speichel. Ihre Bedeutung in der gerichtlichen Medizin und Gewerbehygiene*. Die Best. des A. im Speichel erfolgte nach der Mikrometh. von NICLOUX, LE BRETON u. DONTCHEFF. Die Unters.-Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu. Der n. Speichel ist an reduzierenden flüchtigen Substanzen arm. Der Geh. des A. im Speichel u. Blut ist fast identisch. Der Genuß von Tabak beeinflußt nicht den Geh. des Speichels an reduzierenden flüchtigen Substanzen. Nach Aufnahme einer konz. A.-Dose tritt dieser bereits nach 10 Min. u. vollständig nach 20 Min. in den Speichel über. Die A.-Verteilungskurve/Zeit des Speichels geht der des Blutes parallel. Fäulnis verursacht zwar einen raschen u. bedeutenden Abbau des A. im Speichel, der aber durch Zusatz eines Pikrinsäurekrystalls verhindert werden kann. (J. Pharmac. Chim. [8] 27 (130). 426—37. 1/5. 1938. Paris.)

MAHN.

D. O. Shiels, *Eine rasche und einfache Methode zur Bestimmung von Blei in kleinen Urinmengen*. Es wird eine rasch auszuführende ($3/4$ —1 Stde.), einfache u. billige Best.-Meth. für Blei in kleinen Urinmengen (20 ccm) durch Dithizon beschrieben. Zur Best. wird der Urin geteilt, die eine Hälfte wird nach TAYLOR entbleit. Danach werden beide Teile in gleicher Weise behandelt. Zu den Urinlsgg. werden $10^0/10^0$ g. Essigsäure, 2 ccm $5^0/10^0$ g. $CaCl_2$ -Lsg. u. 5 ccm gesätt. Ammoniumoxalatlg. zugesetzt. Der ausgefallene Nd. wird abfiltriert. Von beiden Urinlsgg. werden 20 ccm abgetrennt u. mit je 20 ccm einer Lsg. von 1,3% KCN u. 1,0% Ammoniumcitrat versetzt. Die Urinlsgg. müssen klar u. gegen Lackmus schwach alkal. sein, im anderen Falle ist verd. Ammoniak zuzusetzen. Danach werden 1 oder 2 ccm einer Dithizon-Chlf.-Lsg. zugesetzt. Bei der bleihaltigen Urinlsg. färbt sich die Lsg. je nach dem Bleigehalt. Der Zusatz an Dithizonlsg. ist auf eine bläuliche Purpurfarbe abzustellen. Zur entbleiten Urinlsg. ist nun so viel einer bekannten Bleislsg. zuzusetzen, daß beide Urinlsgg. den gleichen Farbton aufweisen. Die Fehlergrenze beträgt ca. 6% u. eignet sich für einen Bleigeh. von 0,05—0,75 mg/l. Ist Wismut im Urin enthalten, so werden beide Urinproben vorher bei $pH = 3,5$ mit Dithizon-Chlf.-Lsg. extrahiert. Nach erscheidender Extraktion werden die Lsgg. wieder alkalisiert. Dann wird der Bleigeh. in üblicher Weise bestimmt.

Zum Nachw. von Wismut u. zweiwertigem Zinn wird der Oxalatnd. des zu entbleienden Urins in wenig heißer konz. HCl gelöst. Die Lsg. wird auf 1 ccm verd., in den Lsgg. wird Bi u. Sn nach den Tüpfelrk. von FRIGL bestimmt. (J. industrial Hyg. Toxicol. 20. 581—88. Nov. 1938. Melbourne, Austr., State Health Dep., Med. Off. Ind. Hyg.) MAHN.

Inciano Battistoni, *Mikrochemische Analysen zum Nachweis von Thalliumchlorid im Harn*. 1,5 l Harn, gesammelt nach peroraler TI-Gabe, wird unter Kochen zur Trockne gedampft, der Rückstand in warmem W. gelöst, mit 20%ig. HNO₃ schwach angesäuert. Nach mehrfacher Filtration versetzt man in der Kälte mit wenigen Tropfen konz. HCl, zentrifugiert längere Zeit, dekantiert die Fl. u. betrachtet die Fällung unter dem Mikroskop bei mittlerer Vergrößerung. Die Thalliumchloridkrystalle sind an ihrer kreuzförmigen Gestalt zu erkennen. Die Th-Ausscheidung ist so noch am 50. Tage nach der Einnahme nachweisbar. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 67. 22. Jan. 1939. Verona, Bürgerhospital.) GEEHKE.

E. C. Noyons, *Untersuchungen über die quantitative Bestimmung von Kreatinin und Kreatin. I. Bestimmung in Urin*. Um mit der Rk. von JAFFÉ zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, genügt nicht genaue Befolgung der Vorschrift, sondern auch die verwendeten Chemikalien müssen wie das Vgl.-Kreatinin auf ihre Reinheit geprüft werden. Handelskreatinin ist dafür nicht ohne weiteres geeignet. Mit Absorption von Kreatinin am Säureton wurden für Urin niedrigere Ergebnisse erhalten als bei Best. im Urin selbst. Noch viel niedriger sind die Ergebnisse bei Ausfällung des Kreatinins mit Phosphorwolframsäure, die prakt. allein Kreatinin fällt. Die Meth. mit 3,5-Dinitrobenzoesäure von LANGLEY u. ÉVANS ist zu sehr von Nebenumständen abhängig, um als klin. Schnellmeth. geeignet zu sein. (Chem. Weekbl. 36. 63—68. 4/2. 1939. Eindhoven, R. K. Binnen-Ziekenhuis.) GROSZFELD.

Konrad Dobriner und **C. P. Rhoads**, *Die quantitative Bestimmung von Uroporphyrin*. Die Meth. von ELLINGER u. DOJMI ist für die Best. von Porphyrin im Urin nicht geeignet, da die rote Farbe verschied. Verbb. im Urin zuzuschreiben ist. Es wird eine Meth. beschrieben, mittels deren Porphyrin aus Urin extrahiert u. bestimmt werden kann. (New England J. Med. 219. 1027—29. 29/12. 1938. New York, Rockefeller Inst. for Medical Research.) SCHUCHARDT.

Luis A. Cresta, *Die Bestimmung des Albumins im Harn. Eine vergleichende Studie*. Vf. untersucht die Fehlerquellen der Albuminbest. im Harn nach ESBACH u. nach PURDY. (Rev. Assoc. bioquím. argent. 3. Nr. 8. 11—19. Juli/Sept. 1938.) OESTER.

Somei To und **Chozen Ri**, *Die quantitative Bestimmung des Morphins im Urin von Opisten und Morphinisten und ihre Verwertung in der Praxis*. An einigen prakt. Beispielen wird gezeigt, daß das Verf. von TO u. RI sich zur laufenden Kontrolle der Morphinausscheidung im Harn von Opiumkranken eignet. Das in wss. Lsg. befindliche Morphin wird in einem Extraktionsapp. mit warmem Chlf. extrahiert u. nach GORDINs Alkaloidbest.-Meth. weiter behandelt. (Japan. J. med. Sci. IV. 11. 47—66. März 1938. Taihoku, Kaiserl. Univ., Pharmakol. Inst. [Orig.: dtseh.]) ZIPF.

C. G. Daubney und **L. C. Nickolls**, *Eine Untersuchung über die Methoden der toxikologischen Analyse des Darmes. II. Mitt. Die Extraktion der Alkaloide aus dem Darm*. (I. vgl. C. 1938. I. 2029.) Zur Extraktion von Alkaloiden aus Eingeweiden wird eine Meth. beschrieben, deren Prinzip darin besteht, daß aus dem zerschnittenen Gewebe zunächst das Eiweiß mit Ammonsulfat gefällt, das essigsäure Filtrat mehrmals bei 65—70° maceriert, danach mit NH₃ alkalisiert u. anschließend mit Chlf. extrahiert wird. Diese Meth. ist mit Ausnahme von Morphin für alle Alkaloide (z. B. Chinin, Strychnin, Cocain, Atropin, Aconitin) anwendbar. Zur Extraktion von Morphin wird A. zugesetzt u. das eiweißfreie Filtrat mit einer Chlf.-A.-Mischung extrahiert. Anschließend werden für einige spezielle Fälle kleinere method. Abänderungen mitgeteilt. Die nach dieser Meth. erhaltenen Resultate sind zufriedenstellend. (Analyst 63. 560—66. Aug. 1938. Hendon, London NW 9, Metropolitan Police Labor.) MAHN.

G. Vitte, *Der toxikologische Nachweis von Meta oder Metaldehyd (I)*. I wird aus dem Material mit Chlf. ausgezogen, nach Mikrosublimation mit konz. Schwefelsäure u. Guajacol versetzt, wobei eine blutrote Farbe entsteht. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 77. 12—23. 1939.) HOTZEL.

Taschenbuch der biologischen Untersuchungsmethoden. 2. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1939. 8°.

Wilhelm Prodingler, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. 2. umgearb. u. erw. Aufl. Stuttgart: Enke. 1939. (XVI, 204 S.) gr. 8° = Die chemische Analyse. Bd. 37. M. 17.—; Lw. M. 18.80.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Max Jungbluth, *Einiges zur Werkstofffrage im Heizungs- und Lüftungsbau*. Die Anwendungsmöglichkeiten von Gußeisen, Stahl, Cu, Rotguß, Messing, Leichtmetallen, keram. Materialien u. Preßstoffen werden erörtert. (Gesundheitsing. 62. 85—86. 18/2. 1939. Berlin.) SKALIKS.

P. C. Carman, *Die Wirkung von Filterhilfen*. Filterhilfen, wie Kieselgur oder CaCO_3 , sind nur wirksam, wenn sie in richtigem Mengenverhältnis angewandt werden. Ihre Wirkg. beruht auf der Erzeugung einer Struktur des Filterkuchens mit hoher Porosität, bei koll. Filtergut anscheinend auf einer Bindung der positiv geladenen koll. Teilchen an die negativ geladenen Teilchen der Filterhilfe; ein kleiner Zusatz von Metallhydroxyd wie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ erhöht die Durchlässigkeit der Kieselgur. Die Wirksamkeit der Filterhilfen zeigt sich am deutlichsten bei Filterkuchen von hoher Kompressibilität, da bei dem durch ihre Einw. starrer gewordenen Filterkuchen höhere Filtrierdrucke angewandt werden können. (Ind. Engng. Chem. 30. 1163—67. Okt. 1938. London, Univ. College.) R. K. MÜLLER.

H. E. La Bour, *Zentrifugalpumpen für die Verfahrensindustrien*. Überblick über die Entw. der Anwendung von Zentrifugalpumpen in der chem. Industrie; Werkstoffprobleme; einzelne Anwendungsbeispiele: Förderung von Fl., stetige Entfernung von Fl. aus Vakuumapp., Fl.-Aufgabe auf Filterpressen. (Ind. Engng. Chem. 30. 1105 bis 1109. Okt. 1938. Elkhart, Ind.) R. K. MÜLLER.

R. C. Ernst, D. B. Ardern, O. K. Schmied und F. M. Tiller, *Das Trocknen von technischen Feststoffen*. Die Trocknung von Preußischblau wird als Beispiel für die Trocknung gelatinöser Stoffe behandelt, die leicht am Trog haften bleiben. Die Trocknungsgeschwindigkeit geht hier beim Trocknen an der Luft vor der Periode abnehmender Geschwindigkeit nahezu auf null zurück, was damit erklärt wird, daß in diesem Bereich die Capillarkräfte im Feststoff für die Trocknung maßgebend sind. Weniger ausgeprägt ist diese Erscheinung, wenn gleichzeitig niedrigeres Vakuum (46 mm Hg) u. niedrigere Temp. (120°) angewandt werden. Bei höherer Temp. (130°) u. höherem Vakuum (66 mm Hg) tritt die Nullperiode nicht auf. Derartige Feststoffe werden am besten in Trockenschränken oder in einem rotierenden App. getrocknet. (Ind. Engng. Chem. 30. 1119—22. Okt. 1938. Louisville, Ky., Univ.) R. K. MÜLLER.

R. C. Ernst, J. W. Ridgway und F. M. Tiller, *Praktische Vakuumtrocknung*. Vff. untersuchen den Verlauf der Trocknung von Feststoffen im Vakuum von 46, 56 u. 66 mm Hg unter Beobachtung der Temp. im Dampfraum, im Filterkuchen u. an der Wandung. Die Temp. hat größeren Einfl. auf die Trocknungsgeschwindigkeit als der Grad des Vakuums: bei Steigerung der Temp. von 120 auf 130° wird die Periode konstanter Trocknungsgeschwindigkeit rascher erreicht als beim Übergang von 66 auf 46 mm Hg. (Ind. Engng. Chem. 30. 1122—25. Okt. 1938. Louisville, Ky., Univ.) R. K. MÜLLER.

E. M. Natansohn, USSR, *Organosole aus Metallen*. Eine wss. Lsg. von Metallsalzen, z. B. des Pt, Ag, Bi, Sn, Pb u. Fe, wird mit einem in W. schwer oder nicht lösl. organ. Lösungsm., wie Bzl., Toluol oder Xylol, versetzt u. der Elektrolyse unterworfen. Die Elektrolyse wird bei etwa 15—20° u. einer Stromdichte von etwa 1 Amp./qcm in der Weise durchgeführt, daß bei fest angeordneter Anode die Kathode period. so weit herausgezogen wird, daß der mit dem schwammigen Metall bedeckte Teil von dem organ. Lösungsm. umspült wird. Hierbei dispergiert sich das Metall im organ. Lösungsmittel. (Russ. P. 53 852 vom 22/11. 1937, ausg. 30/9. 1938.) RICHTER.

Dow Chemical Co., Midland, Mich., V. St. A., *Entfeuchten von Gasen*. Die feuchten Gase werden mit einer wss. Lsg. einer Mischung von LiBr mit einem oder mehreren der Salze LiCl , CaCl_2 u. CaBr_2 in einem solchen Verhältnis in Berührung gebracht, daß die gesätt. Lsg. einen geringeren Dampfdruck als den der gesätt. LiBr-Lsg. bei gleicher Temp. aufweist, während die Konz. der Lsg. so gewählt wird, daß der W.-Dampf der Lsg. geringer ist als der Partialdruck des W.-Dampfes im Gas. (E. P. 495 734 vom 6/9. 1937, ausg. 15/12. 1938.) E. WOLFF.

III. Elektrotechnik.

K. Arndt, 50 Jahre elektrolytische Wasserzersetzer. (Elektrotechn. Z. 60. 189—94. 16/2. 1939. Berlin.) SKALIKS.

W. Uytterhoeven und **G. Zecher**, Niederdruck-Quecksilberentladung in lumineszierenden Röhren. Säulenentladungen in Hg von niedrigem Druck eignen sich wegen der starken ultravioletten Resonanzlinie 2537 bes. gut zur Erzeugung der Lumineszenz von Zinksilicat u. anderen Phosphoren. Es werden der Vorgang der Lichterzeugung in diesem Prozeß sowie die verschied. Faktoren besprochen, die den Wrkg.-Grad bestimmen. Ferner werden die Anwendungen der Phosphore zur Verbesserung des Wrkg.-Grades u. der Farbe u. zur Unterdrückung des Flimmerns bei Wechselstromentladungen behandelt. (Philips' techn. Rdsch. 3. 277—83. Sept. 1938. Eindhoven, Holland, N. V. Philips Gloeil. Fabr.) KOLLATH.

Louise Wilderman geb. von Nordeck, Monaco, Herstellung poröser Hartgummscheider mit hoher Perkolationsgeschwindigkeit, dad. gek., daß die Scheider mit stark verd. Na₂SiO₃-Lsg. gefüllt u. dann mit Säure behandelt werden. Solche Scheider können in trockenem Zustande in die Sammler eingesetzt werden, wobei trotzdem in sehr kurzer Zeit ein äußerst niedriger Widerstandswert erreicht wird. (D. R. P. 671 308 Kl. 21 b vom 8/12. 1929, ausg. 4/2. 1939.) POLLACK.

Zentral-Radiolaboratorium, Leningrad, Herstellung einer Vielzellentafel für speichernde Bildfängerröhren mit Kathodenstrahlabtastung, dad. gek., daß eine auf die Oberfläche eines Dielektrikums aufgebrachte Ag-Schicht durch Halogen lichtempfindlich gemacht u. nach photograph. Abb. eines Mosaiks entwickelt u. fixiert wird. (D. R. P. 666 043 Kl. 21 a¹ vom 25/10. 1934, ausg. 8/10. 1938. Russ. Prior. 9/1. 1934.) ROEDER.

Comp. des Lampes, Frankreich, Leuchtschirm. Zum Befestigen der Leuchtmasse auf der Glaswand verwendet man eine Suspension von koll. Si in einem flüchtigen Lösungsm., wie Alkohol. Hierzu wird z. B. zunächst die Si-Emulsion aufgebracht, dann das Leuchtpulver aufgestreut u. das Lösungsm. verdampft. (F. P. 836 870 vom 20/4. 1938, ausg. 27/1. 1939. E. Prior. 20/4. 1937.) GROTE.

Soc. pour l'Etude et l'Exploitation des Matières Luminescentes, Frankreich, Fluoreszenzschirm für Leuchtröhren. Zum Befestigen des Leuchtstoffes auf der Glaswand wird diese in zwei Zeiten erhitzt, einmal bis zu einer Temp. unterhalb des F. des Glases, sodann plötzlich bis mindestens zum Schmelzpunkt. Beide Erhitzungsvorgänge können gleichzeitig oder getrennt erfolgen, u. zwar mittels eines elektr. Widerstandes oder mittels Heizgasen. (F. P. 836 583 vom 13/4. 1938, ausg. 20/1. 1939. Oe. Prior. 15/4. 1937.) GROTE.

S. A. Invex, **Gustav Zeiler** und **Fritz Münzel**, Schweiz, Leuchtmassen. Man führt Kondensationen oder Polymerisationen, welche Harze liefern, in Ggw. von Oxydationsmitteln aus. Z. B. kondensiert man 100 g 10%ig. Pyrogallol, 200 g 35%ig. CH₂O, 200 g 40%ig. KOH u. 200—300 g 30%ig. H₂O₂. Die anfangs auftretende Chemilumineszenz nimmt rasch ab. Dann werden wochenlang dunkle Strahlen ausgesendet. Bei der Behandlung von Holzöl mit Benzoylperoxyd werden während der Verharzung sichtbare Strahlen hervorgerufen. Ähnliche Vorgänge spielen sich ab, wenn man Glycerintrioctadecensäureester oder Geraniol mit Luft im geschlossenen Glasrohr behandelt. — Die Strahlen haben ähnliche Eigg. wie weiche Röntgenstrahlen u. wirken auf katalyt. Vorgänge beschleunigend oder hemmend. (F. P. 836 321 vom 7/4. 1938, ausg. 16/1. 1939.) NOUVEL.

IV. Wasser. Abwasser.

Erwin Marquardt, Baustoff- und Werkstofffragen in der Wasserversorgung. Die Anwendung der Bau- u. Werkstoffe im Hinblick auf Heim- u. Austauschstoffe wird für die einzelnen Teilgebiete der W.-Versorgung besprochen. (Gesundheitsing. 62. 99—106. 16/2. 1939. Berlin, Techn. Hochschule.) SKALIKS.

O. Wasser, Die Werke der Lyoner Wassergesellschaft in der nordöstlichen Banneville des Pariser Bezirks. Beschreibung von neueren offenen u. geschlossenen Enteisungsanlagen für Trinkwasser. (Eau 31. 125—29. Nov. 1938.) MANZ.

Paul Weir, Die Verwendung von Ton bei Flockung und Geruchs- und Geschmacksverbesserung. Zusatz von durchschnittlich 2,4 g/cbm Ton neben 7,8 g/cbm Alaun

beschwerte Flockung unter Aufnahme öligen Beigeschmacks, so daß Pulverkohlezusatz auf 1 mg/l vermindert werden konnte; die Tonflockung nimmt etwas Cl auf, wodurch das Keimwachstum im Schlamm zurückgedrängt wird. (J. Amer. Water Works Ass. 30. 1528—39. Sept. 1938. Atlanta, Geo., Water Works.) MANZ.

H. G. Turner, *Gute Wirkung von Anthrazit als Filtermaterial*. Hinweis auf die Eignung von Anthrazit als Ersatz für Kies in Sandfiltern. (Engng. Contract Rec. 52. Nr. 5. 16—18. 1/2. 1939. State College, Pa.) MANZ.

Bernhard Kneer, *Die Reinigung von eisen- und manganhaltigem, huminsäurem Betriebswasser in der Textilindustrie*. Es werden die bekannten mechan. u. chem. Verff. der Enteisung u. Entmanganung besprochen. (Kleppzigs Text.-Z. 42. 87—89. 8/2. 1939.) MANZ.

R. B. Adams, *Mangan- und Eisenbeläge auf Sand und Kohleschichten*. Während 8-monatiger stärkerer Kalkung zur Abscheidung des Mn nahm Kies von 0,55 mm Körnung 256 g, Kohle von 0,70 mm Körnung 124 g Belag je Liter auf, der im wesentlichen aus CaCO₃ bestand u. mit dem Übergang zu saurer Flockung bei Kohle völlig, bei Kies zu $\frac{3}{4}$ wieder in Lsg. ging; der Geh. an Fe- u. Mn-Oxyd u. bes. an SiO₂ war höher auf dem Kies als auf der Kohle. (Water Works Engng. 91. 1537—40; Water Works Sewerage 85. 1043—46; J. Amer. Water Works Ass. 30. 1836—46. 1938. Wilksburg, Pa., Pennsylvania Water Comp.) MANZ.

Peter Ley, *Einzigartige Enteisungsanlage*. Brunnenwasser mit 1,4 mg/l. Fe wird in geschlossener zweistufiger Anlage durch Belüftung, Filterung über Lava, Sand u. Calcit enteisend u. partiell entsäuert. (J. Amer. Water Works Ass. 30. 1493—1506. Sept. 1938. Jamaica, N. Y.) MANZ.

J. A. Jensen, *Wasserenthärtung in Minneapolis*. Mississippiflußwasser wird bei Rohwasserfärbung unter 75 mg/l auf 4,2° Resthärte gekalkt unter gleichzeitiger Verminderung der Färbung auf 10 mg/l, bei stärkerer Rohwasserfärbung erst mit Alaun auf 75 mg/l Färbung vorgeflockt, dann gekalkt, schließlich recarbonisiert u. gefiltert. (J. Amer. Water Works Ass. 30. 1547—68. Sept. 1938. Minneapolis, Minn. Water Works.) MANZ.

Walther Riedel, *Korrosion und Wassersteinbildung im Kühlwasserkreislauf von Verbrennungsmotoren*. Es wird Wrkg. u. Bewahrung von Kühlwasserschutzstoffen, Antikarol (Wasserglas), GAV Hydrochrom (CrO₃), Kohydrol (Koll.-Graphit), Mobilmetallprotektor (emulgierendes Mineralöl) u. Akorol (K₂Cr₂O₇, K₂CrO₄, NaClO₃, NaClO₄) zur Verhinderung von Korrosion u. Wassersteinbildg. in Kühlerkreisläufen besprochen. (Automobiltechn. Z. 42. 57—61. 15/2. 1939. Berlin, Techn. Hochschule.) MANZ.

Ludwig Werner Haase, *Korrosions- und Werkstofffragen auf dem Gebiete des Warmwassers und der Heizung*. Zusammenfassende Besprechung über die Fortschritte seit der C. 1936. I. 1075 referierten Veröffentlichung u. über Fragen der Zukunft: Verwendung von Cu, Bedeutung des Kaltwassers, chem. Aufbereitungsverff. (Desoxygenverf., Phosphatverf., kolloidchem. Verff.), Elektroschutzverf., Magnoverf., Korrosionsverhütung von der Werkstoffseite her (Porzellan-, Mipolam-, Kunstharz-, Kuprema-, Heikarohre, Plattierung), Chemie der Heizung (Heizkörper, Chromsäurezusatz zum W. der Warmwasserheizung). (Gesundheitsing. 62. 86—95. 18/2. 1939. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) SKALIKS.

Edward W. Moore, *Berechnung der Chemikalienzusätze zur Verhinderung von Korrosion*. Es wird die Berechnung des Kalkzusatzes zur Einstellung der CaCO₃-Sättigung mit Hilfe der vereinfachten Formel von LANGELEI erlăutert. (J. New England Water Works Ass. 52. 311—17. Sept. 1938. Cambridge, Mass., Harvard Graduate School of Engineering.) MANZ.

C. T. Butterfield und Elisie Wattie, *Studien über Abwasserreinigung*. VIII. Beobachtungen über die Wirkung von Änderungen der anfänglichen Keimzahl und der Verteilung der Schlammflocken auf den Verlauf der Oxydation von organischen Stoffen durch Bakterien in Reinkultur. (VII. vgl. C. 1933. II. 2305.) Die Geschwindigkeit der Oxydation von Nährstoffen hängt in den ersten Stdn. der Bebrütung von der Zahl der zu Beginn vorhandenen Keime u. von dem Verteilungsgrade der Keime bzw. Schlammflocken ab u. steigt mit der Keimzahl. (Sewage Works J. 10. 815—38. Publ. Health Rep. 53. 1912—34. Okt. 1938. Cincinnati, O., U. S. Public Health Service, Stream Pollution Investigations.) MANZ.

J. M. Wishart, *Die Arbeit der Chemiker und Biologen bei der Abwasserreinigung und -beseitigung*. Überblick über die Entw. der chem. u. biolog. Abwasserreinigung

unter Berücksichtigung der Verhältnisse in England. (Munic. Engng. sanit. Rec. munic. Motor 103. 166—68. 16/2. 1939.) MANZ.

J. Nixon, *Chemische Reinigung von Abwasser*. Überblick. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1937. Teil I. 140—49.) MANZ.

Karl Imhoff, *Chemische Abwasserreinigung in Deutschland*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 3134 referierten Arbeit. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1937. Teil II. 218—19.) MANZ.

J. H. Garner, *Chemische Methoden der Abwasserreinigung: Praxis in England*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 3135 referierten Arbeit. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1937. Teil II. 185—200.) MANZ.

Harry H. Hendon, *Neuzeitliche chemische Reinigung von Abwasser in den Vereinigten Staaten*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 3438 referierten Arbeit. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1937. Teil II. 201—17.) MANZ.

Harry W. Gehm, *Chemische Flockung von Abwasser*. X. Wirkung der nicht absetzbaren Stoffe auf den Bedarf an Flockungsmittel. (IX. vgl. C. 1938. II. 3965.) Die nicht absetzbaren Stoffe in häuslichem Abwasser haben auf den Bedarf an Eisensalz zur Flockung keinen Einfluß. (Sewage Works J. 10. 939—44. Nov. 1938. New Brunswick, N. J., N. J. Agricultural Expt. Station.) MANZ.

William T. Lockett, *Beitrag zum Schrifttum des Belebtschlammverfahrens*. Überblick über die Verbesserung der Belebtschlammreinigung nach Betriebsdaten der Mogden-Kläranlage der West Middlesex Main Drainage Works mit Beimischung von 50% Rücklaufschlamm. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1937. Teil II. 88 bis 112.) MANZ.

C. Lumb und **J. Hirst**, *Erfahrungen mit Entwässerung von Humus und Belebtschlamm*. $\frac{1}{2}$ -std. Behandlung mit Dampf von 10,5 kg/qcm zerstört die koll. Eigg. u. vermindert den W.-Geh., wobei die Hauptmenge der organ. N-Verbb. in Lsg. geht; die anfallenden Kochwässer werden durch Filterung u. Beimischung in den Einlauf unschädlich gemacht. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1937. Teil I. 3—25.) MANZ.

Le Roy W. Van Kleeck, *Vakuumfiltration von Schlamm*. Betriebserfahrungen aus 4 Anlagen in Connecticut hinsichtlich Saugfilter; die Schlammkuchen enthalten 60—74% W., in der Trockensubstanz 6,5% Fett, 2% Fe u. bei Kalkung bis zu 15% Ca(OH)₂. (Sewage Works J. 10. 949—74. Nov. 1938. Connecticut State, Department of Health.) MANZ.

H. A. Trebler, **R. P. Ernsberger** und **C. T. Roland**, *Beseitigung von Molkereiabfällen und Abwasserbeseitigung*. Abfälle sind weitgehendst zu vermindern u. getrennt zu behandeln; als Reinigungsverf. kommt Behandlung auf hintereinandergeschalteten Tropfkörpern oder Behandlung mit Chemikalien in Betracht. (Sewage Works J. 10. 868—89. Sept. 1938. Baltimore, Md.-Wellington, O., Sealtest Inc. Research Laboratories.) MANZ.

Henry J. Miles und **Ralph Porges**, *Reinigung von Schwefelfarbenablängen durch das Belebtschlammverfahren*. II. Weitere Studien über die günstigsten Betriebsbedingungen. (I. vgl. C. 1938. II. 3966.) Nach Verss. in größerem Maßstab werden Farbstoffe bei 6 Stdn. Belüftungsdauer mit 2500—3000 mg/l Schlamm zerstört. (Sewage Works J. 10. 856—67. Sept. 1938. Washington, D. C. Textile Foundation.) MANZ.

Ivan F. Harlow, **Thomas J. Powers** und **Ralph B. Ehlers**, *Die Phenolabwasserreinigungsanlage der Dow Chemical Company*. Das gemischte Abwasser wird vorgeklärt, auf Tropfkörpern aus Hochofenschlacke von 3 m Schichthöhe mit 14,5 cbm/qm/Tag nachbehandelt; der Phenolgeh. wird von 12,2 mg/l in 1,68 m Tiefe auf 1,9 mg/l, in 2 m Tiefe auf 1,3, in 2,97 m Tiefe auf 0,41 mg/l vermindert. (Sewage Works J. 10. 1043—59. Nov. 1938.) MANZ.

Richard Schmidt, *Was ist bei der Entnahme und Untersuchung von Wasserproben zu beachten?* Zusammenstellung von Vorschriften für einwandfreie Probenahme für bakteriolog. u. chem. Unters. von W.-Proben u. Besprechung des zweckmäßigen Umfangs der Untersuchung. (Gas- u. Wasserfach 82. 135—38. 25/2. 1939. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) MANZ.

Heinrich Thiele und **Manfred Pehrs**, *Kritik der hygienischen Untersuchungsmethoden des Trinkwassers auf Grund eines größeren Analysenmaterials aus Schleswig-Holstein*. Mangelhafte Beschaffenheit eines Trinkwassers war nur in einem Drittel der Fälle an dem Ausfall der chem. u. bakteriolog. Unters. erkenntlich; zur sicheren Beurteilung ist umfassende Bewertung der geolog., mineralog., chem. u. bakteriolog.

Daten neben Ortsbesichtigung erforderlich. (Arch. Hyg. Bakteriologie. 121. 143—57. Dez. 1938. Kiel, Univ.) MANZ.

Szilárd Papp, *Schnellbestimmung der Härte und des Sulfatgehaltes von Brunnen- und Grundwässern*. Eine annähernde u. schnelle Best. der Härte von Brunnenwässern kann an Ort u. Stelle mit einer 0,078-n. methylalkoh., Phenolphthalein enthaltenden K-Palmitatlg. erfolgen: Zu 100 cem W. wird aus einem Meßzylinder Palmitatlg. bis zur roten Färbung zugegeben. Die Zahl der verbrauchten cem der Palmitatlg. gibt mit 2 multipliziert die Härte des W. in deutschen Härtegraden an. — Zur annähernden Schnellbest. von Sulfat werden zur obigen austitrierten Fl. aus einem Meßzylinder 20 cem 0,078-n. BaCl₂-Lsg. zugegeben; nach gutem Umrühren wird nach 5 Min. das im Überschuß gebliebene BaCl₂ mit 0,078-n. K-Palmitatlg. zurücktitriert. Die Zahl der verbrauchten cem an Palmitatlg. von 20 subtrahiert u. die Differenz mit 30 multipliziert ergibt den Sulfatgeh. von 1 l W., ausgedrückt in mg SO₃. (Magyar Chem. Polyóirat 44. 162—65. Nov./Dez. 1938. Budapest, Kgl. ung. Reichsanstalt f. Hygiene. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

J. M. Wishart, *Photoelektrischer Apparat für die Messung der Trübung in Abwässern und Abläufen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 961 referierten Arbeit. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1937. Teil II. 115—28.) MANZ.

British Non-Ferrous Metals Research Association, Sydney Gross Paine, London, und **Thomas Howard Rogers**, Harrow, England, *Verhinderung der zerstörenden Wirkung von H₂S-haltigem Wasser in Zementbehältern, Zementrohren oder dergleichen durch Zusatz von Acriflavin (3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid) oder Proflavin (3,6-Diaminoacridiniumsulfat) in einer Menge von 1: 50 000 bis 1: 1 500 000*. (E. P. 497 829 vom 19/3. 1937, ausg. 26/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

United Water Softeners Ltd., London, *Enthärten von Wasser unter Gewinnung eines W., das frei von Mineralsäuren ist u. keine oder nur eine sehr geringe Alkalität besitzt*. Das W. wird zunächst durch einen *Wasserstoffionenaustauscher (I)* geleitet, der mit einer ungenügenden Menge Säure nur unvollständig regeneriert worden ist. Dabei werden die Carbonate oder Bicarbonate entfernt, während die Sulfate oder Chloride oder die Salze von anderen starken Säuren in dem W. bleiben. Darauf wird die in dem W. gelöste CO₂ durch Einblasen von Luft entfernt u. das W. neutralisiert, sofern es schwach sauer ist. Schließlich wird es durch einen Basenaustauschenthärter geleitet. — Z. B. wird ein mit H₂SO₄ teilweise regenerierter I aus mit H₂SO₄ behandeltem Torf, Lignin- oder Kohlematerial benutzt. (E. P. 497 943 vom 29/6. 1937, ausg. 26/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

Joseph Crosfield & Sons Ltd., R. Furness und L. Andersen, Warrington, England, *Herstellung von basenaustauschenden Stoffen*. Sulfitalblauge wird mit Mineralsäuren, die nicht zu stark oxydieren, zur Entfernung von Celluloserückständen behandelt. Die gereinigte Ablauge wird mit einer Säure in der Wärme behandelt u. dann durch Entwässern verfestigt. Der erhaltene Stoff dient zum *Enthärten von Wasser*. (Belg. P. 426 189 vom 4/2. 1938, Auszug veröff. 18/8. 1938. E. Prior. 9/2. 1937.) MÖLLERING.

Bran & Lübke, Deutschland, *Verhinderung der Abscheidung der Härtebildner und der Korrosion in Warmwasserbereitem durch Zusatz einer Lsg. von CrO₃ im Überschuß*, wobei die in dem W. enthaltenen Erdalkalien in die Polychromate übergeführt werden. (E. P. 835 828 vom 28/3. 1938, ausg. 4/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

John Schaaf, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Filtrieren von Abwässern unter Verwendung von granuliertem Filtermaterial, wie Sand, Steingrieß, gekörnter Kohle oder anderem brennbarem Material, das bes. dann benutzt wird, wenn es darauf ankommt, den Abwasserrückstand abzubrennen*. Das Filtermaterial befindet sich auf einer drehbaren, in den W.-Strom geneigten Siebscheibe, die in mehrere segmentartige Felder unterteilt ist. Während des Umlaufs der Filterscheibe wird das Filtermaterial oberflächlich oder gänzlich entfernt u. erneuert. — Zeichnung. (A. P. 2 142 737 vom 17/7. 1936, ausg. 3/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

Hellmut Fischer, *Gewinnung von Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor durch Elektrolyse*.

Für die W.-Zers. ist heute das Diaphragmaverf. vorherrschend, welches in der bipolaren Form mit 1,4—2 V Nennspannung (bevorz. 1,25 V) arbeitet, während

die Unipolarzellen 2,2—2,5 V benötigen. Bei den Filterpressenzellen hat sich Buna als Dichtungsmaterial bewährt. Die Reinheit der Gase aus modernen Anlagen beträgt 99,9% für H₂ u. 99—99,7% für O₂. Bei der Alkalielektrolyse arbeiten Diaphragma u. Hg-Zellen nebeneinander, wobei die letzteren wegen der Cl-freien Lauge u. wegen der hohen erreichbaren Laugenkonz. beibehalten werden. Von den Diaphragmazellen ist die Zelle mit horizontal liegendem Diaphragma an Haltbarkeit überlegen, in ihr konnte auch neuerdings die ACHESON-Graphitelektrode durch deutschen Graphit ersetzt werden. Die Klemmspannungen der Vertikalzellen liegen zwischen 3,25 u. 3,75 V, die der Horizontalzellen zwischen 3,4 u. 4,6 V, während die Hg-Zellen 4,2—5 V Klemmspannung haben. Der Reinheitsgrad des elektrolyt. Cl beträgt 95—98,5%. (Chem. Fabrik 12. 69—74. 1/2. 1939.)

ADENSTEDT.

W. E. Posznikow, T. J. Kunin und A. W. Boganow, *Über die Erhöhung der Leistungsfähigkeit der mechanischen Öfen für die Pyritröstung*. Vff. untersuchen die Möglichkeiten der Intensivierung des Betriebes von mechan. Kiesröstöfen durch Änderung der Temp., Verminderung der Wärmeverluste, Änderung des Neigungswinkels der Zahnräder u. der Umdrehungszahl u. Ersatz des gewöhnlichen Gußeisens durch zunderfeste Werkstoffe, die die Anwendung höherer Temp. ermöglichen. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 14. 276—84. Febr. 1937.)

R. K. MÜLLER.

K. Poljakow und A. Wassiljew, *Bleifreie Turmsysteme*. Vff. berichten über günstige Erfahrungen beim Ersatz von Pb durch Gußeisen in Berieselungskühlern u. erörtern die allg. Möglichkeiten des Ersatzes von Pb durch Fe in verschied. Teilen von H₂SO₄-Turmsystemen. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 14. 284—88. Febr. 1937.)

R. K. MÜLLER.

Mototarō Matsui und Raisaku Kiyoura, *Untersuchungen zur Kontaktschwefelsäurefabrikation*. X. *Beobachtungen der Aktivierungstemperaturen von Vanadinoxyd als Katalysator*. (VIII./IX. vgl. C. 1939. I. 210.) Vff. untersuchen die Umsetzung eines Gemisches von 3 (%) SO₂, 20,4 O₂, u. 76,6 N₂ an verschied. V₂O₅-Katalysatoren, deren Aktivierungstemp. sich zu 400, 425, 450, 500 u. 550° ergeben. Mit steigender Aktivierungstemp. nimmt die Aktivität ab. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 41. 123B. Mai 1938. [Nach engl. Ausz. ref.]

R. K. MÜLLER.

Mototarō Matsui, Raisaku Kiyoura und Eiiti Iwanaga, *Untersuchungen zur Kontaktschwefelsäurefabrikation*. XI. *Untersuchung der Glühtemperatur des Vanadinoxydkatalysators*. (X. vgl. vorst. Ref.) Der F. von KVO₃ wird zu 515° bestimmt, durch Ggw. der 5,25-fachen Menge SiO₂-Gel wird er auf 465° herabgedrückt. Das Gemisch KVO₃ + SiO₂-Gel zeigt bei der SO₂-Oxydation bessere Wrkg., wenn es auf 380° geglüht ist, als wenn es auf 500° geglüht ist. Die Glühtemp. soll also nicht über den F. des KVO₃ hinausgehen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 41. 123B—25B. Mai 1938. Tokyo, Univ., Coll. of Technology. [Nach engl. Ausz. ref.]

R. K. MÜ.

D. A. Epstein und M. M. Wiktorow, *Die Neutralisation von Salpetersäure durch Ammoniak unter Atmosphärendruck*. Vff. versuchen die optimalen Bedingungen für die Darst. einer 79—83%ig. Lsg. von NH₄NO₃ mit Verlusten von nur 0,8—0,9% an gebundenem N zu ermitteln. Die auf Zers. von NH₄NO₃ zurückführenden Verluste nehmen mit steigendem Säuregeh. der Lsg. u. mit steigender Temp. (z. B. 20 → 60°) zu. Verluste entstehen auch durch Entweichen von nicht umgesetztem NH₃. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 14. 249—51. Febr. 1937.)

R. K. MÜLLER.

L. Je. Berlin, *Verarbeitung von Inderboraten zu Borsäure nach der Schwefelsäuremethode*. Das Rohmaterial entspricht etwa der Formel CaMgB₅O₁₁ · 6 H₂O. Da das Ca bei dem Aufschluß mit H₂SO₄ größtenteils ungelöst bleibt, handelt es sich im wesentlichen um die Trennung von MgSO₄ u. Borsäure. Das Verf. benutzt die Tatsache, daß die Löslichkeit von H₃BO₃ mit steigender Temp. rascher zunimmt als die von MgSO₄. Die optimalen Bedingungen sind folgende: H₂SO₄-Konz. 8—12%; Temp. nicht niedriger als 80°; Zeit der Zerlegungsrk. nicht weniger als 15 Minuten. Die Mutterlauge kann dazu verwendet werden, die H₂SO₄ bis zur Ausgangskonz. zu verdünnen, solange ihr Geh. an MgO nicht höher als 9% ist. Verss. im halbtechn. Maßstab ergaben, daß infolge der Wärmeentw. der Rk. äußere Wärmezufuhr unnötig ist. Die Ausbeuten, an überhaupt vorhandenem B gemessen, betragen 75,6—86,5%. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 15. Nr. 10. 12—16. Okt. 1938.)

SCHOBER.

David Brownlie, *Fabrikation von Wasserstoff in großem Maßstab*. Vf. gibt eine Zusammenstellung aller für die H₂-Gewinnung in Frage kommenden Verff. u. behandelt

eingehender die großtechn. H₂-Herst. aus Wassergas, aus Kokereigas, aus Erdgasen u. durch Elektrolyse. (Ind. Engng. Chem. **30**. 1139—46. Okt. 1938. London.) R. K. MÜ.

Dessaux Fils, Frankreich, *Herstellung von Alkalipolysilicaten* durch Einw. von mehr oder weniger wasserlös. *Estern* [z. B. *Äthylacetat* (I)] auf eine *Alkalisilicatlösung*. *Polysilicate von Schwermetallen* (II) können durch doppelte Umsetzung von *Schwermetallsalzen* mit *Alkalipolysilicaten* gewonnen werden. Z. B. 1 (kg) *Natriumsilicat* (D. 1,32) u. 1,5 W. werden zu einer Emulsion von 0,05 I u. 0,05 W. gegeben. Man erhält ein koll. *Natriumpolysilicat*. Durch anschließende doppelte Umsetzung mit Salzen des *Al*, *Ag*, *Bi*, *Mn*, *Hg*, *Ti*, *Zn* werden koll. II erhalten. Aus diesen werden durch Behandlung mit *Natriumhydrosulfid* (III) in Lsg. die entsprechenden *Silicate* in fein verteilter Form hergestellt. Z. B. 1 (Teil) *Wismutpentasilicat* u. 10 W. werden mit einer 10%ig. Lsg. von III versetzt. Die entsprechenden *Hg*- u. *Ag*-Salze werden in gleicher Weise gewonnen. (F. PP. **836 782** vom 8/10. 1937, ausg. 25/1. 1939, u. **836 793** vom 9/10. 1937, ausg. 25/1. 1939.) HEINZE.

L. Champy, Antwerpen, *Beschleunigung chemischer Umsetzungen*. Lsgg. werden mit akt. Gasen allein, im Überschuß oder im Gemisch mit neutralen Gasen zerstäubt. Das Verf. eignet sich zur Herst. von *Na-Carbonat*. (Belg. P. **427 307** vom 1/4. 1938, Auszug veröff. 24/10. 1938.) DONAT.

Philadelphia Quartz Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Chester L. Baker**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Trockenes Natriumsesquisilicat* in reiner, frei fließender Form aus *Natriumsilicatlsgg.* (I) u. *NaOH* (II). Z. B. 1000 (Teile) I (enthaltend 8,9% *Na₂O* u. 28,5% *SiO₂*) werden mit 271 II (enthaltend 76% *Na₂O*) eingedampft, bis nur noch 1016 Lsg. vorliegen. Nach Abkühlung auf 65—80° werden 205 II in kleinen Portionen u. dann 50 *Na₂HSiO₄ · 5 H₂O* zugegeben u. unter Rühren abgekühlt. Die ganze M. erstarrt sodann zu *Na₂HSiO₄ · 5 H₂O*. (A. P. **2 145 749** vom 12/11. 1934, ausg. 31/1. 1939.) HEINZE.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Krüger, *Wichtige deutsche Emailrohstoffe als Ausgangsmaterialien zur Einsparung devisenbelasteter Auslandsstoffe*. Umfassende Übersicht über die Verwendung u. Herst. des Emails. Besprechung neuerer Arbeiten, der Unters.-Verff. u. der Ersatzmöglichkeiten ausländ. Rohstoffe: Flußmittel, Trübungsmittel, bes. *SnO₂* durch fluorid- u. antimonhaltige Präpp. (Leukopan C). Einfl. verschied. Faktoren auf die Güte des Emails. Mitt. eigener Betriebsvers.-Ergebnisse u. -Versätze. (Sprechsaal Keram., Glas, Email **72**. 2—6. 18—22. 33—37. 45—50. 1939. Thale a. Harz.) NEELS.

Richard Aldinger, *Die Auftragsfähigkeit des Emailschlickers*. Kurze Angaben über die Methoden zur Best. der Auftragsfähigkeit, der Auslaufzeit u. des Raumgewichts des Schlickers. — Genaue Überwachung des Schmelz- u. Mahlbetriebes sind zwecklos, wenn der W.-Geh. der Granalien nicht berücksichtigt wird, was in dem vom Vf. angeführten Beispiel zu erheblichen Schwankungen im W.-Geh. des Schlickers (24 bis 30% W.) führt. (Glashütte **69**. 71—73. 30/1. 1939. Chemnitz.) NEELS.

A. I. Andrews und W. W. Coffeen, *Vergleich der Zugfestigkeiten von Eisenblechgrundemails*. Zugfestigkeitsprüfungen an Eisenblechgrundemails mit wechselnden Gehh. an Quarz, Feldspat u. Borax ergaben nur geringe Unterschiede. Quarz u. Feldspate bewirken eine schwache Zunahme, Borax eine geringe Erniedrigung der Zugfestigkeit. Die Vff. schließen daraus, daß, innerhalb der durch die Verarbeitbarkeit gegebenen Grenzen, Schwankungen im Geh. der genannten Stoffe das Abblättern, Reißen u. die Bldg. von Fischschuppen nicht beeinflussen. Die Zugfestigkeiten wurden nach der von GOODING, GEHLHOFF u. THOMAS, SCHWALBE, BADGER u. SILVERMANN angegebenen Fadenmeth. durchgeführt. Die Emails wurden zunächst gefrittet, gemahlen, in kleinen Anteilen in Pt-Tiegeln geschmolzen u. aus diesen Schmelzen die Emailfäden gezogen. (J. Amer. ceram. Soc. **22**. 11—15. Jan. 1939. Urbana, Ill., Univ. Keram. Abt.) NEELS.

—, *Über das Laufen von Glasurschlickern*. Um das „Laufen“ von Glasurschlickern zu vermeiden, werden Stellmittel (anorgan. Verb., Pflanzenextrakte) zugesetzt. Die Ursache des „Laufens“ wird durch Alkalien bedingt. Durch überstarke Mahlung u. durch lange dauerndes Stehen geht Alkali in Lsg., das dann zur Verflüssigung der Schlicker führt. Es handelt sich also um eine Verflüssigung durch kleine Alkalimengen (Elektrolyte). (Keram. Rdsch. Kunstkeram. **46**. 581. 14/12. 1938.) PLATZMANN.

F. W. Preston, *Der Begriff der „Streifung“ und gewisse andere in der Glastechnologie gebräuchliche Begriffe*. „Streifung“ als Sammel- bzw. Oberbegriff für Schleifspuren, Schlieren, Fäden usw. (Bull. Amer. ceram. Soc. 18. 12—20. Jan. 1939. Butler, Penn.) SCHÜTZ.

Ikutaro Sawai und Ikuzo Kubo, *Untersuchungen über zweiphasige Gläser*. I. *Eine Methode zur Bestimmung thermischer Eigenschaften des Glases*. Inhaltlich ident. mit C. 1937. II. 645. (Mem. Coll. Engng., Kyoto Imp., Univ. 10. 1—5. April 1937. Kyoto, Japan, Univ., Inst. f. Chem. Technol. [Orig.: dtsh.]) SCHÜTZ.

Ikutaro Sawai und Ikuzo Kubo, *Untersuchungen über zweiphasige Gläser*. II. *Über das Kupfer-Rubinglas*. (I. vgl. vorst. Ref.) Inhaltlich ident. mit C. 1938. I. 2234. (Mem. Coll. Engng., Kyoto Imp., Univ. 10. 6—9. April 1937. [Orig.: dtsh.]) SCHÜTZ.

Ikutaro Sawai und Shukichi Inoue, *Spezifisches Gewicht der ternären Gläser CaO-Na₂O-SiO₂ bei hoher Temperatur*. II. III. (I. vgl. C. 1937. II. 4085.) Die Temp.-Funktion der D. läßt sich nicht durch eine Gerade, wie in I. (l. c.) angenommen wurde, wiedergeben. Entglasungen bedingen abnormen Kurvenverlauf. Bei konstantem SiO₂-Geh., ebenso bei konstantem Na₂O-Geh., steigt die D. mit steigendem CaO-Geh. unabhängig von der Temperatur. Bei niedrigerem CaO-Geh. u. niedriger Temp. steigt die D. mit steigendem Na₂O-Gehalt. Bei höherer Temp., oberhalb der Erweichung, fallen die Werte mit zunehmender Menge von CaO oder Na₂O. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 41. 337B—39B. Okt. 1938. Kyoto, Kaiserl. Univ., Inst. f. Chem. Techn. u. Inst. f. Chem. Unters. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) SCHÜTZ.

P. H. Prausnitz, *Die Jenaer Gerätegläser und daraus hergestellte neue Apparate für die Destillation, Rührung, pH-Bestimmung und Filtration*. Nach Betrachtung der Eig. von Gerätegläsern werden einige bei der Firma SCHOTT & GEN. entwickelte Glasapp. beschrieben. (Chemiker-Ztg. 63. 109—12. 11/2. 1939. Jena, Glaswerk Schott & Gen.) SCHÜTZ.

G. Körn, *Selenblasen im Topasglas*. Selenblasen lassen sich durch Zugabe von 2 kg Flußspat zum Gemenge unter Zugabe von 1 kg Sand u. Verringerung des Kalkgeh. (bei Kalkspat werden 2,5 kg weniger zugegeben) ohne Änderung des Farbtons zum Verschwinden bringen. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. 47. 66—67. 15/2. 1939.) SCHÜTZ.

Ernst Rexer, *Festigkeit gespannter „Glasstäbe“*. Als „Glasstäbe“ werden hier Glasfäden von ca. 1,4 mm Durchmesser bis zu wenigen μ herunter bezeichnet. Der starke Anstieg der red. Zerreißfestigkeit mit abnehmendem Fadendurchmesser entspricht einer starken Abnahme der D. der inneren Kerbstellen, diese ist bedingt durch die Ziehstruktur der Fäden. Eine Vorspannung steigert die Festigkeit. Durch darauf folgendes Abätzen der Oberfläche ergibt sich noch eine weitere Steigerung der Festigkeit. (Z. techn. Physik 20. 4—13. 1939. Halle/Saale, Univ., Inst. für theoret. Physik.) SCHÜTZ.

W. Hofert, *Der zeitgemäße Baustoff „Guglas“*. Allg. Übersicht über die große Vielseitigkeit von Gudrahtglas. (Diamant 61. 11—12. 11/1. 1939.) SCHÜTZ.

Étienne-Martin und Seif el Nasr, *Experimentelle Untersuchung der Durchlöcherungen der „Triplex“ und „Securit“-Gläser durch verschiedene Geschosse von Feuerwaffen*. Es wird über die Zersplitterung von Schutzscheiben berichtet. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 19. 3—19. Jan. 1939. Lyon-Caire.) MANZ

F. H. Zschacke, *Über einen eigenartigen Fall von Fleckenbildung bei einer Verglasung in Seidentonmalerei*. Die Flecken (Verwitterungserscheinungen) waren bedingt durch mangelhafte Mahlfineinheit der Farbkörper u. zu niedrige Brenntemperatur. (Diamant 61. 21—22. 31—34. 1. 2. 1939.) SCHÜTZ.

F. Sieper, *Rohrleitungen aus Glas*. (Kolloid-Z. 86. 60—62. Jan. 1939. — C. 1939. I. 1824.) NEELS.

Shin-ichi Suzuki, *Untersuchungen über Titanverbindungen*. III. (II. vgl. C. 1938. II. 4107.) Unters. des Brennverh. feldspathaltigen Titanporzellans u. dessen spez. elektr. Widerstand bei hohen Temp., Verlustwinkel u. DE. bei Hochfrequenz. Betrachtungen über den Einfl. der chem. Zus. u. der Brenntemp. auf verschied. Eig. der Porzellanmasse. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 46. 640. Dez. 1938. Tokio, Techn. Hochsch., Vers.-Anstalt f. Baumaterial. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) NEELS.

Shin-ichi Suzuki, *Untersuchungen über Titanverbindungen*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Für fallende Alkali- (5,22—1,18%) u. SiO₂-Mengen (61,7—33,4%) werden steigende Mengen TiO₂ (10,39—42,62%) in Porzellanmassen eingeführt u. der elektr. Charakter

bestimmt. Messungsmeth., Geräte u. Elektroden werden besprochen. Der tang δ ist am niedrigsten für hohen Ti-Geh., die DE. steigt u. nimmt ab mit steigenden bzw. fallenden tang δ -Werten. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 47. 12. Jan. 1939. [Nach dtsh. Ausz. ref.] NEELS.

H. Whittaker, *Der Einfluß der Teilchengröße auf die Plastizität von Kaolinit*. Ein Kentucky-Ball clay u. ein Georgia-Kaolin wurde mit Hilfe des ATTERBERG-Verf., der Spülmeth. u. der Superzentrifuge von SHARPLES in sieben prakt. monodisperso Fraktionen (Best. der Korngrößenverteilung durch Kombination der Methoden von CASAGRANDE, NORTON u. SPEIL) zerlegt, u. diese auf Plastizität, Trockenschwindung u. Trockenfestigkeit untersucht. Unter der Annahme quadrat. Plättchen für die Kaolinitellen wurde für die einzelnen Fraktionen mit Hilfe einer Näherungsformel die Oberfläche von je 100 g berechnet. Plastizität, Trockenschwindung u. -festigkeit (letztere im allgemeinen) nahmen zu mit abnehmender Teilchengröße. Nach Erreichung eines Höchstwertes nahm die Trockenfestigkeit wieder ab. Der Kaolinit zeigte unter den gegebenen Bedingungen erst plast. Eigg. bei einer Oberfläche $> 180 \cdot 10^4$ qcm/100 g Kaolin u. den OSBORNE-REYNOLDS-Packungseffekt bei einer Teilchengröße $> 2 \mu$. Die Dicke der W.-Haut (berechnet mit Hilfe der Schwindung) bei optimaler Plastizität lag größenordnungsmäßig bei 90 Å. Beim Austausch der Basen durch Wasserstoff fand eine Zunahme der Plastizität u. eine Abnahme der Trockenfestigkeit statt. (J. Amer. ceram. Soc. 22. 16—23. Jan. 1939. Trenton, N. J., Trenton Potteries.) NEELS.

J. F. Hyslop, *Über die Eigenschaften feuerfester Materialien*. Kurze Beschreibung der wichtigsten Eigenschaften. (Metal Treatment 4. 150—52. 1938.) SEIDEL.

A. D. Fedossejew, *Feuerfeste Tone des arktischen Sibiriens*. 2 Tone aus dem Omsker Gebiet werden analysiert u. ihre keram. Eigg. festgestellt. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ognepory] 6. 1553—54. Okt. 1938. Leningrad, Inst. für feuerfeste Massen.) SCHOBER.

Samuel H. Dolbear, *Magnesit*. (Vgl. C. 1938. I. 1422.) Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht (bis 1937) über Magnesit u. metall. Mg. (Mineral Ind. 46. 399—404. 1937.) HAEVECKER.

Seiji Kondo und Hiroshi Yoshida, *Über den Elastizitätsmodul von Magnesitsteinen*. X. *Eine neue Methode zur Bestimmung der Abschreckfestigkeit*. (IX. vgl. C. 1939. I. 2270.) Zur Unters. gelangten mehrere im Handel befindliche Magnesitziegel sowie auch von den Vff. angefertigte. Die Zerfallsneigung (S) wird ausgedrückt durch die Formel $S = 100(E_1 - E_2)/E_1$, wobei E_1 den Elastizitätsmodul bei Zimmertemp. nach einmaligem Erhitzen auf 1000° u. langsamem Abkühlen darstellt u. E_2 den Elastizitätsmodul bei Zimmertemp. nach 5-maligem plötzlichen Erhitzen auf 900° (10 Min. halten) u. darauffolgendem Abschrecken. Wird der Anteil an Feinstem konstant gehalten, so bleibt der Einfl. der Korngröße des Groben gering. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 46. 642. Dez. 1938. Tokio, Techn. Hochschule, Keram. Abt. [Nach engl. Ausz. ref.] NEELS.

Seiji Kondo und Hiroshi Yoshida, *Über den Elastizitätsmodul von Magnesitsteinen*. XI. *Einfluß der Brenntemperatur auf die thermische Widerstandsfähigkeit*. (X. vgl. vorst. Ref.) Feinkörnige sowie grobkörnige Unters.-Proben wurden auf verschied. hohe Temp. gebrannt. Die Abschreckfestigkeit sank mit steigender Verglasung, u. zwar sprunghaft beim feinkörnigen u. stufenweise beim grobkörnigen Probekörper. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 46. 643—44. Dez. 1938. [Nach engl. Ausz. ref.] NEELS.

Seiji Kondo und Hiroshi Yoshida, *Über den Elastizitätsmodul von Magnesitsteinen*. XII. *Einfluß der Menge an Feinstem und des Formungsdrucks auf die Abschreckfestigkeit*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Je größer die Menge an Feinstem, desto niedriger die Abschreckfestigkeit. Steigender Verformungsdruck wirkt ebenfalls erniedrigend. Bei stark veräimertem Material wird die Abschreckfestigkeit feinkörniger Steine durch erhöhten Verformungsdruck gesteigert. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 47. 15. Jan. 1939. [Nach engl. Ausz. ref.] NEELS.

Seiji Kondo und Hiroshi Yoshida, *Über den Elastizitätsmodul von Magnesitsteinen*. XIII. *Eine Methode zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit ungebrannter und bei gewöhnlichen und höheren Temperaturen gebrannter Magnesitsteine*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Die Magnesitmassen wurden mit Lsgg. von Dextrin, MgCl₂ bzw. MgSO₄ angemacht u. bei einem Druck von 1000 kg/qcm verformt. Die Druckfestigkeit ungebrannter Proben wurde durch eine Zunahme des Feuchtigkeitsgeh. sprunghaft erniedrigt. Die MgSO₄-Lsg. setzte die Festigkeit auch bei höheren Temp. herauf.

während $MgCl_2$ u. vor allem Dextrin sich weniger günstig verhielten. Die $MgSO_4$ -haltigen Proben könnten sogar ungebrannt verwendet werden. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 47. 17. Jan. 1939. [Nach engl. Ausz. ref.])

A. Clausset, *Über die feuerfesten Stoffe für Hochöfen*. Die Ursachen der Zerstörung des Ofenfutters in den einzelnen Zonen des Hochofens werden aufgezeigt u. daran anschließend die für diesen Verwendungszweck wichtigen Eigg. herausgestellt. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ. [8] 15 (82). 29—32. Jan. 1939. Andenne, Etablissement Timsonet, Pastor-Bertrand et Gillet Réunis.)

NEELS.

SEIDEL.

J. L. Mowschewitsch, *Feuerfeste Massen aus Quarzglas für Martinsöfenauskleidung*. Es wird das Verh. eines Quarzglasziegels beschrieben, der während 68 Tagen in der Auskleidung eines MARTIN-Ofens angebracht war. Vorherige Schmelzvers. mit Kegeln aus demselben Material ergaben $1750-1770^\circ$ als F., Beginn der Verformung unter Belastung bei 1660° u. F. 1750° für ein 100% ig zu Cristobalit entglastes Quarzglas. Der Quarzglasziegel wies keinerlei tiefergreifende Veränderung auf; an der Oberfläche befand sich eine $0,5$ mm dicke Schicht von brauner Farbe. Etwa die Hälfte war in Cristobalit übergegangen ohne Zerstörung der Struktur. Es wird darauf hingewiesen, welche Bedeutung die Verminderung der Porosität für die Qualität von Dinassteinen hat. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 6. 1555. Okt. 1938. Charkow, Inst. für feuerfeste Massen.)

SCHOBER.

Josef Robitschek und Félix Singer, *Die Isolation der Gewölbe der Siemens-Martinöfen*. Die Befürchtungen, daß bei Anwendung feuerfester Stoffe zu Isolationszwecken in SIEMENS-MARTIN-Öfen die Gewölbe infolge der hohen Temp. vorzeitig zerstört würden, haben sich in der Praxis nicht bestätigt, im Gegenteil haben die auf theoret. Grundlagen beruhenden Verss. gezeigt, daß bei Anwendung der Isolation die Lebensdauer der Gewölbe verlängert wird, u. die Praxis hat diese Verss. bestätigt. Es wurde außerdem eine Brennstoffersparnis von $10-20\%$ erreicht. (Rev. univ. Mines, Métallurg. Trav. publ. [8] 15 (82). 21—29. Jan. 1939. Bras, Tschechoslowakei, u. South Croynod, Surrey, England.)

SEIDEL.

F. Ferrari, *Für die Verallgemeinerung des Ferrarizementes*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 1852 referierten Arbeit. (Cemento armato. Ind. Cemento 36. 11—15. 1939. Livorno, Ardenza.)

GOTTFRIED.

W. Nicol Baird, *Beobachtungen über den undurchlässigen Mörtel „Gunite“*. Beschreibung der Zus. u. der Anwendung von Spritzmörtel zu Ausbesserungszwecken. (Gas J. 225 (91). 361—62. 8/2. 1939.)

SEIDEL.

R. Grün, *Schwinden von Mörtel und Beton*. An Portland-, Eisenportland- u. Hochofenzementen wurde die Abhängigkeit des Schwindmaßes von Mörtel u. Beton von verschied. Faktoren durch Verss. festgestellt: Einfl. der Zementart, der Höhe des Zementzusatzes u. der Mahlfineinheit auf Mörtel- u. Betonschwindung, Bedeutung der Temp.-Unterschiede, des W.-Zusatzes, des Zuschlages, der Lagerung. Verss. zur Klärung der Risseblgd. befriedigten noch nicht. Die Tatsache, daß stark schwindende Zemente in der Straßendecke zu recht brauchbaren, nicht reißenenden Betonen führen, ist einmal auf die mangelhafte Parallele zwischen Mörtel- u. Betonschwindung zurückzuführen u. zweitens auf plast. Verformung, die zum Unterbleiben der Ribldg. durch Aufhebung der Spannungen führt. (Betonstraße 14. 2—8. 30—34. Febr. 1939. Düsseldorf, Forsch.-Inst. d. Hüttenzementindustrie.)

SEIDEL.

Samuel H. Dolbear, *Glimmer*. (Vgl. C. 1938. I. 1430.) Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht (bis 1937). (Mineral Ind. 46. 421—26. 1937.)

HAEVECKER.

—, *Die Glimmerindustrie*. Bericht über die Herst. des Glimmers in den Hauptproduktionsländern, seine Vorbereitung, Fabrikation, Verwendung, Verteilung u. Wirtschaftsziffern. (U. S. Tariff Comm. Rep. Ser. II Nr. 130. 154 Seiten. 1938.)

HAEV.

Charles H. Behre jr., *Schiefer*. (Vgl. C. 1938. I. 1640.) Weltwirtschaftsbericht (bis 1937), technolog. Entwicklung. (Mineral Ind. 46. 541—47. 1937.)

HAEVECKER.

N. O. Seldin und S. T. Baljuk, *Bestimmung von Eisenoxyd in feuerfesten Materialien*. Um die bei kleinen Fe-Mengen erhebliche Störung der Fe-Best. durch gelöstes Pt zu vermeiden, schlagen Vff. vor, den Aufschluß mit NaOH im Ag-Tiegel vorzunehmen. Sie geben folgende Arbeitsvorschrift an: 10 ccm 50% ig. NaOH werden entwässert u. auf das abgekühlte Hydroxyd die Substanz aufgestreut. Zum besseren Untersinken wird eine 1% ig. alkoh. NaOH-Lsg. dazugegeben. Nach dem Verdampfen des A. wird die Schmelze $2-3$ Min. auf Rotglut erhitzt. Die Fe-Best. erfolgt dann nach den üblichen

Methoden. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 6. 1552. Okt. 1938. Charkow, Inst. für feuerfeste Massen.)

H. Hein, *Das Calciumcarbonattitrierverfahren zur Untersuchung von Rohmehlen*. Die bei der Titration von Rohmehlen verwendete NaOH muß CO₂-frei sein, wenn genaue Ergebnisse erzielt werden sollen. Ist dies nicht der Fall, so muß während der Titration durch wiederholtes Kochen die durch die NaOH hinzugetretene CO₂-Menge entfernt werden. Der Vf. zeigt an einer Reihe von Bestimmungen den Vorteil seines doppelten Kochverf. gegenüber dem sonstigen üblichen Verf., nach dem nur einmal nach Zusatz der überschüssigen HCl gekocht wird. — Die anwesende CaCl₂-Menge beeinflusst das Ergebnis nicht. Ebenso tritt keine Verflüchtigung von HCl ein. — Vf. schlägt vor, das Rohmehl kurz vor der Einwaage zu trocknen, um die Unsicherheit durch etwaige Schwankungen im Feuchtigkeitsgeh. auszuschalten. (Tonind.-Ztg. 63. 59—61. 19/1. 1939. Bogotá, Kolumbien.)

NEELS.
—, *Über die Probenahme von Straßenböden und die Prüfung von Mischungen dieser Böden mit Zement*. Richtlinien bei der Probenahme von Böden vor der Herst. einer Straße, die durch Mischen von Zement mit dem vorhandenen Boden erstellt wird. Angabe der Prüfmethode, denen der Boden zwecks Prüfung auf Eignung unterworfen werden soll. (Concrete 47. Nr. 2. 5—6. Febr. 1939.)

SEIDEL.
—, *Einfache Betriebskontrolle für Bleioxyde*. Zur Best. des Reinheitsgrades von Mennige u. Bleiglätte werden anstatt der chem. Analyse einfache Bleisilicatproben erschmolzen, deren Aussehen u. Verh. mit dem der Silicate schon verwendeter Bleioxyde verglichen wird. Zur Feststellung der Kornfeinheit werden nach einem einfachen Verf. die Rüttelgewichte ermittelt. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. 46. 593. 21/12. 1938.)

NEELS.

Soc. De Produits Chimiques Des Terres Rares, Frankreich, *Trüben von Emails mit Cerverbindungen*. Der Mühlenbeschickung wird als Trübungsmittel ein Gemisch von Ce-Verbb. u. Al₂O₃ zugegeben, z. B. 0,5—1,2 g-Mol Al₂O₃ auf 1 CeO₂. Al₂O₃ wird vor seiner Verwendung auf über 1000° erhitzt. Beispiel: Einer n. Fritte werden zur Mühle 2% Trübungsmittelgemisch u. 5 Ton zugegeben. (F. P. 836 651 vom 15/4. 1938, ausg. 24/1. 1939.)

MARKHOFF.

Württembergische Metallwarenfabrik, Geislingen, Steige, *Herstellung metallischer Craqueléverzierungen auf Glas, Glasuren und Emailüberzügen*, dad. gek., daß die auf der zu verzierenden Fläche erzeugten, als Capillaren wirkenden Haarrisse elektr. leitend gemacht werden, worauf auf diese leitend gemachten Haarrisse ein starker Metallnd. auf galvan. Wege erzeugt wird, der stegartig aus der Glasfläche herausragt. Das Leitendmachen erfolgt durch Eintauchen der Teile in eine koll. Metall- oder Graphitlg., durch Tränken der Capillaren mit Metallsalzlsg., die red. werden, oder durch Verspiegelung der ganzen Oberfläche u. Abreiben der Fläche, wobei das Ag in den Capillaren haften bleibt. Die von den Metallstegen umgebenen Flächen werden mit einer Glasur oder Email gefüllt. (D. R. P. 670 702 Kl. 48a vom 1/6. 1937, ausg. 23/1. 1939.)

MARKHOFF.
Leon Nußbaum und Steffi Zambra, Wien, *Glas mit konstanter Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen*, bestehend aus H₃PO₄ u. SrO oder BeO oder ThO₂ oder ZrO₂ oder MgO, wobei H₃PO₄ im Überschuß vorhanden ist. Beispiel: 25—20 (%) SrO u. 75—80 P₂O₅ oder 30—25 MgO u. 70—75 P₂O₅. Es kann auch SiO₂ zugesetzt werden. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 155 129 Kl. 32 c vom 28/12. 1933, ausg. 25/11. 1938.)

VIER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Löffler**, Berlin-Dahlem), *Regelung des Anlaufens von Selen-Rubin-gläsern*. Durch den Zusatz von Alkalisulfiden, Alkalirhodaniden oder Zinkrhodanid kann die Entw. der Rubinfarbe beim sogenannten Einwärmen beschleunigt, durch Zusatz von Zinksulfid, Eisensulfid oder Arsensulfid gehemmt werden. Auch der Zusatz von Erdalkalisulfiden, Zinnsulfid oder Antimonsulfid wirkt regelnd auf das Anlaufen. Die Sulfide können in der Glasschmelze aus Sulfaten oder Sulfiten durch Red.-Mittel, z. B. Kohle, erzeugt werden. Beispiel: Einem Glassatz von 71 (%) SiO₂, 10 Na₂O, 6 K₂O, 6 ZnO, 5 CaO, 2 Na₂B₄O₇, werden 100 kg Sand, 1,25 kg CdSe u. 0,125 kg ZnS zugefügt. Zur weiteren Beschleunigung des Anlaufens können Halogenide zugesetzt werden. (D. R. P. 668 593 Kl. 32 b vom 19/12. 1936, ausg. 9/12. 1938.)

VIER.

Norbert Samuel Garbisch, V. St. A., *Aufarbeiten von Rückständen, die vom Klar-schleifen oder Polieren von Glas stammen*. Die Rückstände werden mit W. gewaschen u. davon durch Absitzenlassen u. Dekantieren getrennt. Hierauf werden sie mit 5%/ig.

NaOH-Lsg. oder 10%ig. Na₂CO₃-Lsg. behandelt. Nach Waschen mit W. werden die Rückstände mit 5%ig. wss. HCl behandelt, mit W. gewaschen u. filtriert. Schließlich werden sie bei 760—980° getrocknet. Analyse des Rückstandes vor der Behandlung: 90,00 (%) SiO₂, 0,50 Al₂O₃, 1,00 Fe₂O₃, 4,00 CaO, Spuren MgO, 4,00 Alkali, nach der Behandlung: 93,50 SiO₂, 0,14 Al₂O₃, 0,03 Fe₂O₃, 0,64 CaO, Spuren MgO, 0,67 Alkali. (F. P. 833 677 vom 11/2. 1938, ausg. 27/10. 1938. A. Prior. 13/4. 1937.) VIER.

Brandversuche mit belasteten Eisenbetonteilen. Ausgeführt im staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem in d. J. 1936 bis 1938. T. 2. Berlin: Ernst u. Sohn. 1939. 4° = Deutscher Ausschuß f. Eisenbeton. H. 92. 2. Säulen v. Alfred Schulze u. Wedler. (40 S.) M. 4.90.

Holzhaltige Leichtbauplatten. 3. Neubearb. Aufl. v. Franz Kollmann, E. Mörath u. W. Zeller. Berlin: VDI-Verl. [in Komm.] 1938. (99 S.) 8° = Mitt. d. Fachausschusses f. Holzfragen beim Verein dt. Ingenieure u. Dt. Forstverein. H. Nr. 7. M. 3.—.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Julian Tokarski, Polnische Phosphorrohstoffe. Unterss. an poln. Phosphoriten ergaben, daß sie mit zunehmendem Alter reicher an CaF₂ u. ärmer an CaCO₃ sind. Häufig trifft man eine chem. Verb. von Apatit mit CaCO₃, die bis zu 35,24% P₂O₅ enthalten kann. Sie ist tier. Ursprungs u. kommt mit anderen Mineralien (vor allem Kalkstein) gemischt vor. Durch Anreicherung gelangt man zu Konzentraten mit 13—30% P₂O₅, die auf Superphosphat (14,5% P₂O₅) u. Phosphatmehl (18% P₂O₅) verarbeitet werden. Beschreibung der Phosphoritwerk. von Niezwicki u. Rachowie. (Przeegląd chemiczny 2. 100—02. Febr. 1938. Lemberg, Mineralog. Inst.) POHL.

Z. Zieliński, Verfahren zur Gewinnung von assimilierbarer Phosphorsäure und P₂O₅ aus einheimischen Phosphoriten auf elektrothermischem Wege. Für poln. Rohstoffe eignen sich folgende Verff.: Verschmelzung von Phosphoriten mit SiO₂ u. C im Elektrofen bei 1190—2300°. Dabei gewinnt man P, der sich durch Oxydation in P₂O₅ umwandeln läßt. Als Nachteil des Verf. gilt der Abfall P-haltiger, sehr korrodierender Schlacken. Für die Gewinnung von H₃PO₄ gibt es 2 Verff.: 1. Verschmelzung von Phosphoriten mit Sand, Soda u. Salz — ergibt ein lösl. Na-Ca-Phosphat mit 12 bis 15% P₂O₅, das aber den poln. Handelsnormen nicht entspricht; 2. Verschmelzung der Phosphorite (100 kg) mit Kalk (10—14 kg) u. Salz (7 kg) — ergibt ein Prod. von der Formel 3 CaO · P₂O₅ · 2 CaO · SiO₂ mit 12% lösl. H₃PO₄. Eine Zusammenziehung beider Verff., d. h. die Verschmelzung von 100 kg 16%ig. Phosphorit mit 20 kg 40%ig. P₂O₅, 14 kg Kalk, 8 kg Soda u. 15 kg Salz ergibt den handelsüblichen 16%ig. Phosphatdünger. (Przeegląd chemiczny 2. 114—15. Febr. 1938.) POHL.

Gabriel Bertrand, Untersuchungen über das Vorkommen und die Verteilung von Bor in den Kalisalzlagern des Elsaß. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 1113 referierten Arbeit. (Ann. Inst. Pasteur 60. 215—20. Febr. 1938.) MANZ.

S. S. Jarussowa und M. I. Mamina, Über die lokale Einbringung von kleinen Kalkgaben. Auf sauren Böden stellt sich die Wirksamkeit von kleinen Kalkgaben, die nur etwa 1/2 der hydrolyt. Bodenacidität entsprechen, sehr hoch, wenn der Kalk auf dem NPK-Fond gegeben wird. Eine Ersparung an Kalk ohne Minderung der Mehrerträge kann durch seine „lokale“ Einbringung in den Boden erzielt werden. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 7. Nr. 5. 56—06. Mai 1938.) GORDIENKO.

F. Giesecke und M. Sterz, Ein Beitrag zur Kalkstickstoffumsetzung im Boden. Ammonifikations- u. Nitrifikationsverss. mit Kalkstickstoff u. Ammonsulfat an Böden, die durch ihren Geh. an abschlembaren Teilchen, W.-Kapazität, Austauschacidität, hydrolyt. Acidität, CaCO₃, C, C:N-Verhältnis, NH₃-N, NO₃-N, Sorptionsfähigkeit u. pH näher definiert werden u. hierin erhebliche Unterschiede aufweisen. Eine eindeutige Beziehung zwischen Umsetzungsgeschwindigkeit u. den physikal. Bodenkonzstanten ließ sich nicht ermitteln. Die Umsetzungen des Kalkstickstoffs führen nicht bis zur Nitratbildung bei stark saurer Rk., da hierdurch die Lebenstätigkeit der nitrifizierenden Bakterien unterbunden wird; ebenso bei Mangel an feinerdigen Bestandteilen, wodurch eine Anhäufung von freiem NH₃ eintreten kann, die eine Schädigung bzw. Abtötung von Nitrobakter bewirkt. Eine Schädigung der nitrifizierenden Bakterien kann auch durch Cyanamid erfolgen, welches von koll.-armen u. in biol. Hinsicht untätigen Böden nicht schnell genug in Harnstoff-N umgesetzt werden kann. (Boden-

kunde u. Pflanzenernährg. 12. (57.) 10—32. 1939. Berlin, Univ., Inst. f. Pflanzenernährungslehre u. Bodenbiologie.) SCHULTZE.

F. F. Matzkow, *Über die Kopfdüngung der Pflanzen mit Ascheelementen und Stickstoff unter Ausschluß des Wurzelsystems*. Gerste, Sonnenblumen, Futter- u. Zuckerrüben wurden im Stadium der Entw. einiger Blätter mit Nährsg. von verschied. Konz. [Nitrate bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ u. a.] bespritzt. Die beiden erstgenannten Kulturen ergaben keine nennenswerte Ertragssteigerung, Futter- u. Zuckerrüben reagierten dagegen auf diese Düngungsart ziemlich stark. Bei weiteren 40 Feldvers. mit Zuckerrüben in verschied. Betrieben wurde durch diese Meth. in 1 Falle eine Ertragssteigerung von über 150 dz/ha erzielt, in 4 Fällen eine solche von über 100 dz/ha, in weiteren 4 von über 50 dz/ha, in 10 von über 30 dz/ha, in 8 von über 20 dz/ha u. in 10 von über u. unter 10 dz/ha. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialisticheskogo Semledelija] 7. Nr. 5. 38—47. Mai 1938. Charkow, Landw. Inst., Lehrstuhl f. Pflanzenphysiologie.) GORDIENKO.

E. Rauterberg und H. Looßmann, *Beziehungen zwischen der Ernährung und der chemischen Zusammensetzung der Pflanzen*. Gefäßverss. mit Hafer, Raygras, Knaulgras u. Rotklee bei steigenden Kaligaben. Der prozentuale Anteil des Eiweißstickstoffes am Gesamtstickstoff nimmt mit steigenden Kaligaben zu, ebenso die Verdaulichkeit der Eiweißstoffe. Dagegen nimmt bei den organ. Nichteiweißstoffen der relative Anteil an Aminosäurestickstoff ab. Der Geh. an Ammoniak- u. Nitratstickstoff war bei den Kalimangelpflanzen am größten. Vf. schließt hieraus, daß niemals ein einziger Nährstoff für die Bldg. organ. Verb., sondern mehrere Nährstoffe gemeinsam verantwortlich sind. (Forschungsdienst Sond.-H. 11. 203—10. 1938. Berlin.) SCHULTZE.

L. Schmitt, *Einfluß der Steirmehldüngung auf die Qualität der Kulturpflanzen*. Ergebnisse von seit 1936 durchgeführten Steirmehldüngungsverss.: Auf Grund zahlreicher Qualitätsunterss. an ausgedehnten Feld- u. Gefäßverss. stammenden Kartoffeln, Gerste, Grünfutter, Heu, Grummet, Roggen u. Hafer (Geschmack, Lagerfähigkeit, Geh. an Stärke, Mineralstoffen, Eiweiß u. Vitaminen) ist zu sagen, daß bisher von den geprüften Steirmehlen so gut wie kein qualitätsfördernder Einfl. ausgegangen ist. — Die heute übliche Düngungsweise ließ nie eine ungünstige Wrkg., sondern meist einen günstigen Einfl. auf die Güte der genannten Früchte erkennen. 11 Tabellen. (Forschungsdienst Sond. H. 11. 210—18. 1938. Darmstadt.) PANGRITZ.

V. G. Sprague und L. F. Graber, *Die Verwertung von Wasser durch Alfalfa (Medicago sativa) und Blaugras (Poa pratensis) in Beziehung zu Verteilungsmaßnahmen*. Der W.-Geh. steigt mit fortschreitendem Wachstum, bei wöchentlichem Schnitt bleibt er annähernd konstant. N-Düngung führt zur Erhöhung des W.-Bedarfes. (J. Amer. Soc. Agron. 30. 986—97. Dez. 1938. Madison, Wis.) GRIMME.

K. Entres, *Düngungsprobleme in der Ostmark*. Verss. beweisen, daß die Erträge der Ostmark durch sachgemäße Düngung erhöht werden können. Weiter kann durch intensive Grünlandwirtschaft u. Gewinnung von Neuland eine Erhöhung der Viehhaltung u. Milchleistung erfolgen. (Forschungsdienst Sond.-H. 11. 137—46. 1938. Wien.) SCHULTZE.

W. Schulze, *Düngung und Erzeugungsschlacht*. Für eine weitere Leistungssteigerung in der Erzeugungsschlacht sind Bodenunterss. u. Düngungsverss. nach einheitlichen Richtlinien unbedingt notwendig. (Forschungsdienst Sond.-H. 11. 132 bis 137. 1938.) SCHULTZE.

E. John Russell, *Düngungsversuche mit Zuckerrüben. Ergebnisse der Rothamsted-Versuchsstation*. Die Wrkg. von Ammonsulfat, Phosphat u. Kali bzw. ihre wechselseitige Beeinflussung auf den Zucker- u. Rübenertag wurde während der Jahre 1933 bis 1937 verfolgt. In Tabellen sind die Ergebnisse wiedergegeben. (Brit. Sugar Beet Rev. 12. 109—10. Dez. 1938.) A. WOLF.

Ray F. Dawson, *Stickstoffernährung und Nicotinaufbau im Tabak*. Da die Nicotinbldg. in der Tabakpflanze von der Art der Düngemittel abhängig ist, wurde der Einfl. von Ammonium-, Nitrat- u. Harnstickstoff auf den Nicotingeh. der Tabakblätter bestimmt. Die Pflanzen wurden in Sandkulturen mit ständig zufließenden Nährsgg. gezogen. Die Verss. wurden in ungünstiger Jahreszeit, zum Teil bei künstlicher Belichtung durchgeführt, wodurch die Kohlenhydratbldg. stark gehemmt war. Den Nährsgg. wurde der Nitratstickstoff in Form von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, der Ammonstickstoff in Form von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zugefügt. Zur Unters. gelangten türk. Tabakpflanzen im Reifestadium, unreife Havannapflanzen sowie Connecticut Broadleaf-Tabakpflanzen während ihrer stärksten Wachstumsperiode. Ein Unterschied in der Nicotinbldg. zeigte sich

lediglich im ersten Wachstumsstadium der Pflanzen, wo der Ammoniumstickstoff die Nicotinbildg. im Vgl. zum Nitrat- u. Harnstickstoff stark begünstigt hatte. In der vorgeschrittenen Wachstumsperiode war kein Unterschied in der Nicotinbildg. zu beobachten. Das Wachstum der Pflanzen wurde durch Nitratstickstoff begünstigt, auch zeigten die Tabakblätter lichtere grüne Farbe als die der mit Ammoniumstickstoff ernährten Pflanzen. Die mit Harnstickstoff ernährten Tabakpflanzen zeigten, obwohl sie im Wachstum stark zurückgeblieben waren, denselben perzentualen Nicotiningeh. wie die mit Ammoniumstickstoff gezogenen Pflanzen. Ein Vgl. zwischen konz. u. verd. Stickstofflsgg. zeigte keinen Einfl. auf das Wachstum oder das Trockengewicht der Pflanzen, wohl aber auf die Nicotinbildg., die durch vermehrte Stickstoffzuführung begünstigt wurde. (Bot. Gaz. 100. 336—46. Dez. 1938. New Haven, Conn., Yale University.) MOLINARI.

H. J. Atkinson und **C. H. Robinson**, *Bodenuntersuchungen wegen der Wurzelbraunfäule des Tabaks. I. Einfluß gewisser Pflanzenrückstände und gewisser Stickstoffformen.* Bericht über Verss. mit Stoppeln u. Wurzeln von Mais, Schwendenklee, Hafer u. Luzerne. Eine merkliche NH_3 -Steigerung des Bodens war nicht bemerkbar, dergleichen nicht von Nitrit. Im Fall Luzerne wurde eine gewisse Nitratsteigerung beobachtet. Einflüsse auf pH u. austauschbaren CaO zeigten sich nicht. (Scientific Agric. 18. 685—94. Aug. 1938. Ottawa, Ontario.) GRIMME.

L. Schmitt, *Ergebnisse der Prüfung von neuen Bodenuntersuchungsmethoden.* (Forschungsdienst Sond.-H. 11. 37—46. 1938. — C. 1939. I. 1435.) PANGRITZ.

F. Waibel, *Über optische Methoden zur Untersuchung des Ackerbodens.* Die aus der Asche von Roggenkeimlingen nach dem NEUBAUER-Verf. gewonnene schwachsaure Lsg. wird mittels eines näher beschriebenen Zerstäubers, der nur wenige cem verbraucht, in einen Acetylenbrenner gespritzt. Das Licht der Flamme wird durch ein dunkelrotes Lichtfilter gereinigt, das die K-Linien 766 u. 770 μ hindurchläßt. Das gefilterte Licht fällt auf eine Sperrschicht- oder Alkaliphotozelle, deren Photostrom abgelesen wird u. als Maß für den K-Geh. dient. Die Genauigkeit wird zu 5%, die untere Nachw.-Grenze zu $5 \cdot 10^{-8}$ g K angegeben. In derselben Aschenlsg. wird die Phosphorsäure durch die Blaufarbrk. bei Zusatz von Molybdät u. Anwesenheit reduzierender Stoffe absorptionscolorimetr. nach einem Substitutionsverf. mit Photozelle gemessen. Als Genauigkeit wird 0,2% angegeben. (Z. techn. Physik 19. 394—99. 1938. Berlin-Siemensstadt, Zentrallabor. des Wernerwerkes der Siemens u. Halske AG.) ENGELH.

N. N. Kurtjakow, *Die wirksame Oberfläche der Bodenporosität und eine Methode zu ihrer Bestimmung.* Zur Best. der capillaren u. sonstigen physikal. Eigg. der Böden wird vorgeschlagen, anstatt der spezif. bzw. der Gesamtoberfläche D_p eine Größe S_p zu verwenden, die die Summe der Oberflächen sämtlicher Poren in 1 cem Bodensubstanz ergibt. Denn zur Best. der Abhängigkeit der Filtration von der mechan. Zus. ist es richtiger, die Filtration als Funktion der Porosität u. nicht als Funktion der mechan. Zus. allein anzusehen. Die Berechnung von S_p für eine Schicht erfolgt, vereinfacht, nach der Formel $S_p = 2 P/r$; hierin ist P die Gesamtporosität von 1 cem Bodensubstanz, r der Porenradius. — Die Notwendigkeit, gerade die Größe S_p zu bestimmen, wird an mehreren Beispielen erörtert. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 4. 205—08. 1938. Odessa.) GERASSIMOFF.

Sándor Schönfeld, *Studie über die Bestimmung des Nährstoffgehaltes von Böden im Laboratorium, mit besonderer Berücksichtigung der Phosphorsäure.* Es wurden 500 ungarländ. Böden nach verschied. Gesichtspunkten gruppiert, um die Gesetzmäßigkeiten der Korrelation verschied. Bodeneigg. erkennen u. qualitativ bestimmen zu können. Es konnte mehrfach gezeigt werden, daß die Zahlenwerte gewisser Bodeneigg. miteinander parallel oder im entgegengesetzten Sinne sich verändern. — Es wird die Ansicht vertreten, daß es völlig unzureichend ist, das Maß von Ertragssteigerungen durch künstliche Düngung aus dem Zahlenwert einer einzigen Bodeneigg. (der lösl. Nährstoffmenge) ableiten zu wollen, weil die lösl. Nährstoffmengen nur zu einem Bruchteil „pflanzenaufnehmbar“ sind. Die jeweilige Größe dieses Bruchteiles ist allem Anschein nach stark von den anderen Bodeneigg. abhängig, demzufolge müssen die letzteren bei der Urteilsfällung mit berücksichtigt werden. Die Differenzierung der Grenzzahlen des Nährstoffgeh. sollen je nach den anderen Bodeneigg. erfolgen, so wie dies bei der Meth. von SIGMOND der Fall ist. Der mittels dieser Meth. bestimmte Geh. des Bodens an lösl. P_2O_5 wird nach dem Basizitätsgrad des Bodens bewertet, was noch nicht genügen dürfte, weil der mittlere P_2O_5 -Geh. der Böden von gleichem Basizitätsgrad stark mit Bindigkeitsgrad u. pH schwankt. Vorausgesetzt, daß die „Grenzzahlverf.“ grundsätzlich richtig sind, erscheint ihre Vervollkommnung durchaus notwendig. (Menz-

gazdasági-Kutatások 12. 1—36. Jan. 1939. Budapest, Univ. f. techn. u. Wirtschaftswissenschaften. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh., engl.] SAILER.

O. de Vries und C. W. G. Hetterschij, *Phosphatlöslichkeit in verschiedenen Säuren und bei verschiedenem pH in drei verschiedenen Typen leichten Bodens. (Ein Beitrag zu Mütscherlichs Gemeinschaftsarbeit.)* Unterss. an einem moorkolonialen Boden, einem neu urbar gemachten Heidesandboden u. einem Fe-haltigen Sandboden. Best. der Phosphatlöslichkeit in HCl, Citronensäure u. Milchsäure bei verschied. Konz., Tempp. u. Extraktionsdauer, sowie im Vgl. hierzu Best. der Phosphatlöslichkeit nach EGNER, TRUOG, BONDORFF u. STEENBERG u. der Ammonium-Acetatpuffermischung. Die Phosphatlöslichkeit in einem Schwefelsäure-Ammonsulfatgemisch nach TRUOG ist gleich derjenigen in 10/100g. Citronensäure; dagegen löst Salpetersäure bei $pH = 2,5$ nach BONDORFF u. STEENBERG gleich viel wie Milchsäure bei demselben pH , während das Calciumlactat-Salzsäuregemisch nach EGNER höhere Zahlen liefert. Die Löslichkeitskurven von Salzsäure u. Milchsäure fallen bei dem kolonialen Sandboden u. dem eisenhaltigen Sandboden zusammen. Citronensäure löst bei jedem pH mehr als die beiden anderen Säuren. Geradliniger Verlauf der Löslichkeitskurven mit Salzsäure, wenn die gelösten P_2O_5 -Mengen logarithm. gegen pH angesetzt werden. Die Bestimmungen von SiO_2 , $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, CaO u. MgO in den Citronensäure- u. Milchsäureextrakten lassen bei verschied. Siedekonz. bemerkenswerte Unterschiede erkennen. (Bodenkundl. Forsch. [Beih. zu Mitt. int. bodenkundl. Ges.] 6. 65—90. 1938. Groningen, Rijkslandbouwproefstation.) SCHULTZE.

Ellmer S. Miller und I. J. Johnson, *Die Beziehungen zwischen der Farbstoffkonzentration des Blattgewebes und dem Kornertrag.* Nach vergleichenden Unterss. eignet sich die Gefriermeth. besser zur Farbstoffkonservierung im Blattgewebe als die Acetonmethode. Des weiteren zeigten sich positive Beziehungen zwischen Farbstoffkonz. u. Kornertrag, ebenso zwischen Chlorophyll- u. Carotiningehalt. (J. Amer. Soc. Agron. 30. 941—46. Nov. 1938. St. Paul, Minn.) GRIMME.

Heinrich Mack Nachf., Ulm a. D., *Herstellung beständiger wässeriger oder alkoholischer Lösungen von Schwefel oder der Sulfide von As, Sb oder Se.* Die Lsgg. dieser Mittel in Benzylamin oder in hydrierten arom. Aminen, wie Cyclohexylamin, werden mit den wss. oder alkoh. Lsgg. von Lsg.-Vermittlern oder Emulgiermitteln, wie Cyclohexylaminoleat, Alkali-, bes. K-Oleat, Fettalkoholsulfonat, Türkischrotöl oder Triäthanolamin, vermischt. Diese Lsgg. sind zur Schädlingsbekämpfung oder zur Herst. kosmet. oder therapeut. Mittel geeignet. (E. P. 492 412 vom 1/7. 1937, ausg. 20/10. 1938.) GRÄGER.

Eveyse Kramaroff, Frankreich, *Mittel zur Bekämpfung der landwirtschaftlichen Schädlinge*, bes. der Bodenschädlinge, bestehend aus einem Gemisch eines oder mehrerer Sulfide oder Polysulfide, wie Na_2S , mit $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Es kann auch $CaSO_4$ (644 Teile) mit einer Lsg. von Na_2S (240,3 Teile) in W. (240 Teile), der noch CS_2 (76 Teile) zugesetzt sein kann, abgebunden werden. Das Prod. wird dann pulverisiert. (F. P. 831 633 vom 13/4. 1937, ausg. 9/9. 1938.) GRÄGER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Arthur A. Elston, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Chlorkohlenwasserstoffemulsionen.* Man löst Laurylamin (I) in einer Menge bis 5% in einem Chlor-KW-stoff, bes. in Tetrachloräthan, läßt die Lsg. mindestens 2 Wochen stehen, worauf man die gealterte Lsg. mit der gewünschten Menge W. emulgiert. Man kann auch so arbeiten, daß man aus der gealterten Lsg. durch Vermischen mit einer geringen Menge W. zunächst eine konz. Emulsion herstellt u. diese dann durch Zugabe weiterer Mengen W. verdünnt. Verwendet man an Stelle von I Laurylaminhydrochlorid (II) als Emulgator, so ist ein Stehenlassen der Lsg. des II in dem KW-stoff nicht notwendig. Man kann auch I u. II gleichzeitig als Emulgator verwenden. Mit Hilfe der genannten Emulgatoren ist die Herst. von 5—90% Chlor-KW-stoff enthaltenden wss. Emulsionen, die als Unkrautvertilgungsmittel dienen, möglich. (A. P. 2 140 519 vom 27/7. 1936, ausg. 20/12. 1938.) SCHWECHTEN.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Mittel zur Bekämpfung tierischer und pflanzlicher Schädlinge*, bestehend aus einer Emulsion einer wss. Lsg. von CH_2O mit hydrophoben Fl. u. Emulgiermitteln. (Belg. P. 428 053 vom 28/1. 1938, Auszug veröff. 5/7. 1938.) GRÄGER.

Rodesin Chemie, Amsterdam, *Herstellung von Desinfektions- und Pflanzenschutzmitteln* durch Mischen von Rhodaniden, wie $NaSCN$ (25 g), mit Säuren oder sauren Salzen, wie $KHSO_4$ (25 g in 450 g W.), dad. gek., daß kleine Mengen Metalle oder

deren Verb. zugesetzt werden, die in Säuren schwerlös. Sulfid bilden, wie Cu (0,02 g), CuSO₄ (0,05 g), Pb(NO₃)₂ (0,025 g), MoO₃ (0,05 g), HgO (0,05 g), BiONO₃ (0,05 g) oder Ag (0,1 g). (Holl. P. 44 828 vom 11/6. 1936, ausg. 16/1. 1939. D. Priorr. 11/6. 1935 u. 18/2. 1936.) GRÄGER.

Derris, Inc., New York, N. Y., übert. von: **Robert Wotherspoon**, East Orange, N. J., V. St. A., *Herstellung insektizider Derris- und Cubecetrakte*. Die mittels flüchtiger Lösungsmittel, wie Äthylacetat, Bzl., Aceton, CHCl₃, Äthylendichlorid oder Saflol, hergestellten Auszüge werden zwecks Entfernung alkalilösl. Bestandteile mit wasserfreien Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder -carbonaten oder mit deren wss. Lsgg. behandelt, nachdem sie vorher in Ggw. von Katalysatoren, wie Ni, einer Hydrierung unterworfen worden sind. Nach Entfernung der Alkalien werden die Lösungsmittel u. ein äther. Öl retlos abdest.; der Rückstand ist trocken u. verreibbar bzw. pulverisierbar, er wirkt insektizid. Das abdest. Öl hat eine D.²⁵ 0,998, opt. Drehung in einer 100-mm-Röhre von + 5°, die VZ. 24, die nach dem Acetylieren 82,6 beträgt, u. Kp.₇₆₀ 210 bis 250°. Es wirkt insektenvertreibend u. wird in Erdöl-KW-stoffen oder Vaseline gelöst angewandt. (A. P. 2 126 854 vom 28/4. 1934, ausg. 16/8. 1938.) GRÄGER.

Stafford Allen & Sons Ltd., London, und **Trustham Frederick West**, Hertford Heath, England, *Herstellung von Pyrethrumextrakt*, der nur schwach gefärbt, aber konz. ist. Die Pyrethrumblüten werden mittels Aceton oder einem gleich flüchtigen Lösungsm. ausgezogen. Das Lösungsm. wird abdest. u. der zurückgebliebene Extrakt mit einem Alkohol, wie 80%₀ig. CH₃OH, aufgenommen. Der Lsg.-Rückstand wird verworfen. Der Alkohol wird wieder verjagt u. der Extrakt mit einem Erdöl-KW-stoff, der möglichst frei von aromat. KW-stoffen ist, wie Schwerbenzin, aufgenommen. Der wieder auftretende Lsg.-Rückstand wird auch verworfen. Die Schwerbenzinlsg. ist unmittelbar verwendbar. (E. P. 493 074 vom 2/4. 1937, ausg. 27/10. 1938.) GRÄGER.

Lyle D. Goodhue, Berwyn, Md., V. St. A., *Haftmittel für insekticide Verstäubungspulver*, bestehend aus dem Dest.-Rückstand, der bei der Verarbeitung von Kiefernholz (I) anfällt. Das feinstzerkleinerte I wird zwecks Gewinnung von Terpentin u. Kiefernöl einer Dampfdest. unterworfen u. dann mittels eines flüchtigen Lösungsm. ausgelaut. Diese zuletzt gewonnene Lsg. wird dest.; der Rückstand (II) besteht aus polymerisierten Terpenen von hohem Mol.-Gew. u. Harzen. Dieser II wird mit Insektiziden, wie Derris- oder Pyrethrumpulver, Ca₃(AsO₄)₂, Pb₃(AsO₄)₂, Bordeauxmischung, Pariser Grün oder S, vermischt. Es schützt gleichzeitig lichtempfindliche Mittel gegen Sonnenstrahlen. (A. P. 2 129 517 vom 10/1. 1938, ausg. 6/9. 1938.) GRÄGER.

Boyce Thompson Institute for Plant Research, Inc., übert. von: **Albert Hartzell**, **Frank Wilcoxon** und **William J. Youden**, Yonkers, N. Y., V. St. A., *Begasung* von geschlossenen Räumen, bes. von Gewächshäusern. Um eine bestimmte Konz. des Begasungsmittels, z. B. Naphthalin (I), in dem durch den zu begasenden Raum durchgeführten Gasstrom aufrechtzuerhalten, wird dieser Gasstrom mit einer festen oder fl. Lsg. des I, z. B. in S oder einem Erdöl-KW-stoff, in Berührung gebracht, in welcher Lsg. das I in solcher Menge gelöst ist, daß der Dampfdruck des I über der Lsg. seinem zu erzielenden Partialdampfdruck in dem Gasstrom entspricht. Eine geeignete Vorr. ist eingehend beschrieben. (A. P. 2 129 275 vom 9/1. 1934, ausg. 6/9. 1938.) GRÄGER.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Robert H. Richards und **Charles E. Locke**, *Fortschritte in der Erz- und Kohleaufbereitung im Jahre 1937*. (Vgl. C. 1938. I. 1439.) Fortschrittsbericht mit ausführlichem Literaturnachweis. (Mineral Ind. 46. 675—717. 1937.) HAEVECKER.

Peter Dickens, *Die basische Zustellung von kernlosen Induktionsöfen*. Schrifttumsübersicht. (Stahl u. Eisen 58. 1436—38. 15/12. 1938.) HABEL.

—, *Versuche mit einem Kupolofen mit Windregelung*. Bericht über die von ROUCHE (C. 1938. I. 2944) beschriebenen Verss. mit geregelter Windverteilung. (Metallurgia ital. 30. 727—30. Dez. 1938.) R. K. MÜLLER.

C. K. Donoho und **J. T. Mackenzie**, *Einfluß von Flußmitteln auf die Auskleidung von Kupolöfen*. Inhaltsgleich mit der C. 1938. II. 2829 referierten Arbeit. (Foundry Trade J. 59. 349—50. 10/11. 1938.) HENFLING.

A. Ssarkissjanz, *Zur Theorie der Bewegung des Möllers und der Gase im Hochofen*. Erörterung der Wege, die der Möller u. die Gase im Hochofen vermutlich einhalten. Vgl. dieser angenommenen Wege mit der Erzbewegung im Bunker. Der Vor-

schlag ringförmiger Bauarten von Hochöfen wird vom Vf. abgelehnt. (Stahl [russ.: Stal] 8. Nr. 1. 3—9. Jan. 1938.) HOCHSTEIN.

C. H. Herty jr., *Prüfung der Schlackenviscosität*. (Ind. Heating 4. 867—74. 922. Okt. 1937. — C. 1938. I. 3961.) HOCHSTEIN.

Hans Jungbluth und Paul A. Heller, *Fortschritte im Gießereiwesen im ersten Halbjahr 1938*. Überblick. (Stahl u. Eisen 59. 68—73. 91—94. Jan. 1939.) HABEL.

B. F. Sobnin, *Feuchtigkeitskontrolle von Gießformen beim Trocknungsprozess*. Überprüfungen verschied. Meßverf. ergaben, daß gute Ergebnisse durch Temp.-Messungen des Inneren von Gießformen erzielbar sind. Die Geräte von ARONOWITSCH sowie SSSYRKIN u. KOPYSSOW, die sich zur Feuchtigkeitsmessung vor u. nach der Trocknung vorzüglich eignen, bieten während des Trocknungsvorganges gewisse meßtechn. Schwierigkeiten. In diesem Falle bewährt sich das Gerät des Vf. („Wärme-feuchtigkeitsmesser“). Beschreibung des letzteren, Beispiele seiner Anwendung. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 582—86. Mai 1938. Ural, Maschinenbaufabr., Ofenlabor.) POHL.

S. A. Ssaltykow, *Methodik der quantitativen Charakteristik der Mikrostruktur von Schmiedeeisen*. Für die Eigg. des Schmiedeeisens sind einige seiner Gefügebestandteile wichtig, u. zwar: gesamte Perlitmenge, Breite des Perlitrandes, Perlitform u. -dispersitätsgrad, Ferritkorngröße, Breite des Oxydrandes, Form, Größe u. Menge von Graphit bzw. Temperkohle. Bei Vorhandensein von unzerlegtem Zementit ist das Schmiedeeisen von vornherein unbrauchbar. Auf Grund der durchgeführten Unterss. von 1500 Mikroschliffen sind Eichskalen u. Normen ausgearbeitet worden. Folgendes Gefüge ist zulässig: Perlitgeh. bis zu 10 Flächen-%, Perlitrandbreite $\leq 0,6$ mm, Oxydrandbreite 1,5 mm, Ferritkorngröße 30—60 μ . Zeilenförmige Ausscheidungen von Temperkohle sind an sich ungünstig; ihre Anzahl sollte 20—50 je qmm u. ihr Durchmesser 30—70 μ nicht überschreiten. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 565—73. Mai 1938. Fabr. „Rostselmasch“, Zentrallabor.) POHL.

G. S. Evans, *Reinigung des Gußeisens*. Rückblick auf die Entschwefelung mit Soda in der Pfanne, welche bereits im Jahre 1860 in England durchgeführt wurde, sich aber auf die Dauer nicht durchsetzte. Erörterung der theoret. Grundlagen der Sodentschwefelung u. Begründung, warum eine Entschwefelung im Kupolofen nicht zum Ziele führt. Prakt. Ergebnisse der Entschwefelung in der Pfanne. (Foundry Trade J. 60. 99—101. 26/1. 1939. New York.) HENFLING.

Tom Shanks, *Legiertes Gußeisen*. Übersicht über die Wrkg. von C, Si, Mn, S, Cr, Ni, Mo u. Cu auf die Eigg. des Gußeisens. (Foundry Trade J. 60. 102 u. 104. 26/1. 1939.) HABEL.

Raymond Chary, *Die Herstellung von Zylindern für Motore von Potez-Sportflugzeugen*. Zur Herst. von Flugzeugmotorenzylindern mit hohen mechan. Eigg., hohem Elastizitätsmodul, großer Abnutzungsfestigkeit u. hoher Kühlfähigkeit wird eine Gußlegierung mit 2,8(%) C, 2 Si, 1,2 Mn, 0,6 P u. 4,2 Ni verwendet. Angaben über die Gattierung, Herst. im ölgefeuerten Tiegelofen, Herst. der Gußformen, Gewicht der Zylinder u. über ihre Betriebsdauer. (Fonte Nr. 34. 1231—33. Juli/Aug. 1938.) HOCHST.

A. Hultgren und G. Phragmén, *Erstarrungsverlauf und Gefüge in Güssen von unberuhigtem Stahl*. Vf. behandeln, ausgehend von früheren Erfahrungen u. Theorien über die Gasabgabe beim Erstarren von Stahl u. ihre Einw. auf das Gußgefüge, die Erscheinungen beim Erstarren auf Grund des Zustandsdiagrammes Fe—C—O mit prakt. Unterss. an Güssen von verschied. C- u. Mn-Geh. (Analysen, S-Abdrucke, Ätzbilder). Solange beim Erstarren Gas aus dem fl. Stahl sich frei entwickeln kann, führt die Rk. $C_{Lsg.} + O_{Lsg.} \rightarrow CO (+ CO_2)_{Gas}$ bei einem bestimmten C- u. O-Geh. nicht zu einer Änderung der Zus. durch die Gasentw.; wenn man das Metall als gesätt. Lsg. annimmt, dürfte diese Gleichgewichtszus. bei etwa 0,06% C u. 0,04% O liegen. Bei höherem C-Geh. reichert sich im fl. Metall während des Erstarrens unter Gasentw. C an, während eine Verarmung an O eintritt, bei geringerem C-Geh. umgekehrt. Nach Erstarren des Blockkopfes entwickelt sich entsprechend dem Schwund Gas in beschränkten Vol.-Mengen, wobei der Druck mit zunehmender C- u. O-Konz. im fl. u. festen Metall allmählich in einem durch das Gleichgewichtsdiagramm gegebenen Maße ansteigt. Aus Unterss. des Primärgefüges, der Gasblasen u. der Seigerungen wird der Verlauf der Entstehung der Gußhaut, der Gasblasen u. -kanäle, der Zwischen- u. Kernblasen, der verschied. Deformationsstrukturen u. Seigerungen abgeleitet. Die Verteilung von C, P, S u. O im Guß stimmt mit den Erwartungen auf Grund des Zustandsdiagrammes u. der angenommenen maßgebenden Faktoren beim Erstarrungs-

prozeß überein. So läßt sich die Gußhaut damit erklären, daß zu Beginn der Erstarrung von der Oberfläche aus keine Gasentw. u. dadurch hervorgerufene Bewegung die Gefügebldg. stört; beim Fortschreiten nach dem Kern erreicht die C-Konz. ein Minimum, während die O-Konz. dauernd abnimmt. Auch die Konz. der an der Gasrk. nicht teilnehmenden Bestandteile (P, S, Mn) weist auf dem Wege von der Oberfläche zum Kern ein Minimum auf. Nach vollständigem Abschluß der Oberfläche bildet sich sofort ein Temp.-Gradient in der Randzone aus, in der unter Schwund u. entsprechender Gasentw. sich die Mutterlauge anreichert u. der CO-Druck steigt; für den weiteren Verlauf ist der Einfl. der Größe der Gasblasen zu berücksichtigen. Gefüge u. Blasenverteilung sind stark von Zus., Temp. u. Gießbedingungen abhängig. — Für die *Herst. u. Ätzung von Gußschliffen* wird eine Anleitung gegeben. (Jernkontorets Ann. 122. 377—465. 16 Tafeln. 1938.) R. K. MÜLLER.

P. Melnikow, *Zur Frage der Walzpraxis bei der Herstellung von reinen Kohlenstoffstählen und legierten Stählen*. Aufstellung von Berechnungsformeln zur Ermittlung des zulässigen Verformungsgrades beim Walzen von reinem C-Stahl u. von legierten Stählen. (Stahl [russ.: Stal] 8. Nr. 1. 38—43. Jan. 1938.) HOCHSTEIN.

I. Rosenblit, *Pilgerdorne ohne Zusatz von Einfuhrmetallen*. Verss. an verschied. Werkstoffen zur Herst. von Ni-freien Pilgerdornen lassen erkennen, daß ein Stahl mit 0,29(%) C, 0,94 Si, 0,95 Mn u. 1 Cr als Austauschwerkstoff für Cr-Ni-Mo-Stahl mit Erfolg anwendbar ist. (Stahl [russ.: Stal] 8. Nr. 1. 52—59. Jan. 1938.) HOCHSTEIN.

—, *Wie das Knacken von Erdnüssen*. 30%ige Chrom-Eisenlegierung hält 50% länger. Für Brechbacken, wo selbst der bekannte Mn-Hartstahl versagt, ist eine Legierung mit 30% Cr, 2,5% C u. 1,5% Ni wegen ihrer hervorragenden Verschleißfestigkeit der ideale Werkstoff. (Electromet Rev. 4. Nr. 10. 4. Okt. 1938.) PAHL.

I. Naprejev und **F. Wittmann**, *Der Einfluß der Aufkohlung auf die Kaltschlagzähigkeit von niedriggekohltem Stahl*. Eine Aufkohlung ohne nachfolgende Wärmebehandlung erhöht in Abhängigkeit von der Tiefe der aufgekohlten Schicht die Kaltschlagzähigkeit u. zwar durch Erhöhung des krit. Gebietes der Sprödigkeit um 100—200°. Eine Wärmebehandlung der Proben nach der Aufkohlung u. zwar Rückfeinen des Kerns u. Härten der aufgekohlten Schicht erhöht die Sprödigkeit der oberflächenschicht u. verursacht dadurch ein beträchtliches Anwachsen der Kaltschlagzähigkeit. Das krit. Gebiet der Sprödigkeit wird in diesem Falle um 300—500° im Vgl. zu den nicht aufgekohlten Stählen erhöht. Mit der Tiefe der aufgekohlten Schicht steigt die Kaltschlagzähigkeit. (Techn. Physics USSR 5. 578—92. 1938.) HOCHSTEIN.

A. P. Tuljakow, *Zur Frage der Sprödigkeit von Metallen bei niedrigen Temperaturen*. Best. der mechan. Eig., bes. der Kerbschlagzähigkeit von verschied. unlegierten u. mit Ni legierten Stählen, sowie von Cu, Messing, Al-Bronze u. Duralumium bei Temp. von +15 bis —180° unter Null. Während ein Stahl mit 0,19% C, 17,6% Cr u. 9,8% Ni im Walzzustand einen Kerbschlagzähigkeitsabfall von 20,15 mkg/qcm bei +20° auf nur 3 mkg/qcm bei —183° hatte, ging der Abfall nach einer Härtung des Stahles nur von 24,3 auf 23,5 mkg/qcm bei den gleichen Prüftemperaturen. Bei einem Stahl mit 0,31% C, 18,5% Cr u. 10,3% Ni ging der Abfall im Walzzustand von 13,4 auf 1,94 mkg/qcm, während er nach der Härtung nur von 14,78 auf 10,45 mkg/qcm bei den gleichen Temp. ging. Die Bunt- u. Leichtmetalle zeigten keinen wesentlichen Abfall der Kerbschlagzähigkeit bei den niedrigen Temp. gegenüber der Raumtemperatur. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 13. Nr. 7/8. 45—54. Juli/Aug. 1938.) HOCHSTEIN.

Otto Werner, *Auftreten von Ferritfleckigkeit bei dicken Profilen aus Baustahl St 52*. Die in der Mitte dicker Profile aus Baustahl St 52 beobachteten auffallenden Ferrit-Perlitrennungen wurden mit dem Vorhandensein von Krystalleigerungen erklärt. Eine 24-std. Diffusionsglühung bei 1150° führte zum Gefügeausgleich. (Arch. Eisenhüttenwes. 12. 349—50. Jan. 1939.) HOCHSTEIN.

V. E. Green, *Praxis der mechanischen Prüfung*. Kurze Ausführungen über Zerreißmaschinen, Dehnungsmesser u. Eichung von Härteprüfern. (Foundry Trade J. 60. 111. 2/2. 1939.) HABEL.

M. M. Chruschtschow, *Neue Laboratoriumsmethode zur Verschleißprüfung*. Vt. hat ein Verf. ausgearbeitet, das den Anforderungen über konstante Reibwrg. gerecht wird u. dessen Gesamtdauer die Einzelbest. um ein Vielfaches übertrifft. Weitere Vorteile sind: geringe Reibflächen (1 qmm) bzw. Probenabmessungen, Unveränderlichkeit sämtlicher Vers.-Faktoren (spezif. Druck, Geschwindigkeit, Temp. u. Zus. des umgebenden Mediums) während des Vers. u. die Leichtigkeit ihrer Variierung. Beschreibung des Prüfgerätes, verschied. Unterss. an metall. Werkstoffen u. ihrer Ergebnisse. Unter

anderem zeigt es sich, daß in Elektrolytsgg. der Temp.-Faktor großen Einfl. hat u. daß auch die Wärmebearbeitungsart des Werkstoffes für seinen Verschleiß von ausschlaggebender Bedeutung ist. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 590—97. Mai 1938.) POHL.

A. G. Warren, *Messung der Dicke von Metallplatten von einer Seite*. Die Dicke wird durch Messung der elektr. Leitfähigkeit von einer Seite der Platte aus bestimmt. Hierzu ist die Kenntnis der spezif. Leitfähigkeit nicht erforderlich. Die Meth. ist bes. geeignet für die Best. der Ausdehnung von Korrosionsstellen. (J. Instn. electr. Engr. 84. 91—95. Jan. 1939.) SKALIJS.

Charles O. Herb, *Aufdeckung verborgener Risse durch das Magnafluxverfahren*. Kurze Beschreibung des bekannten Verf. u. von prakt. Anwendungsbeispielen. Es können Innenrisse, die bis zu 5 cm unter der Oberfläche liegen, oder Oberflächenrisse, die bis zu 0,005 mm tief sind, erkannt werden. (Machinery [New York] 45. 313—18. Jan. 1939.) HABELL.

Wolfgang Kolb, *Ein Hilfsmittel zur Wiedergabe magnetischer Prüfbefunde*. Herst. von Abdrücken der bei den magnet. Unters.-Verf. erhaltenen Magnetpulversammlungen mit Hilfe von saugfähigem Papier. Beschreibung des Verf. u. Anwendungsbeispiele. (Maschinenschaden 16. 1—6. 1939.) WERNER.

K. N. Klimow, *Mikroskopische Untersuchungen der Verformung bei statischer und dynamischer Beanspruchung sowie bei Daueruntersuchungen nach dem Verfahren von Schenck*. Mkr. Unterss. über das Auftreten der ersten Gleitlinien durch stat., dynam. u. Dauerbeanspruchungen bei verschied. Weicheisensorten. Best. der Änderung der Permeabilität bei stat. Zugbeanspruchungen u. bei Ermüdungsunterss. nach dem Verf. von SCHENCK. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 13. Nr. 10. 80—95. 1938.) HOCHSTEIN.

F. Fournier, *Technik und Möglichkeiten der Mikroradiographie*. Anwendung der Mikroradiographie zur Unters. von Metallen u. Legierungen. Das Prinzip der Meth. wird beschrieben. (Rev. Métallurg. 35. 349—55. Aug. 1938. Issy-les-Moulineaux, Etablissement d'Expériences Techniques, Labor. de Rayons X.) KUBASCHEWSKI.

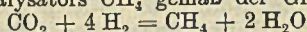
H. W. Greenwood, *Mikromethoden in der Radiographie und Röntgenspektroanalyse*. Hinweis auf die Methoden von FOURNIER (vgl. vorst. Ref.) u. v. HAMOS (C. 1938. I. 4209. II. 3311) u. ihre Möglichkeiten. (Light Metals [London] 2. 8—9. Jan. 1939.) WERNER.

George E. Stoll und Arthur T. Ruppe, *Röntgenstrahlen als Hilfsmittel bei der Herstellung von Aluminiumgußwaren*. Am Beispiel der Herst. eines Flugzeugvergasers wird die Verwendung von Röntgenstrahlen zur Kontrolle des Gußvorganges erörtert. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 9. 801—15. Juni 1938.) WIECHMANN.

Yaekichi Sekiguchi und Ichiro Hasegawa, *Über die Glätte von Oberflächen, die unter Verwendung verschiedener Schneidöle bearbeitet wurden*. Verss. der Vff. zeigten, daß weniger viscosc Öle für weichen Stahl, dagegen viscosc Öle für Al geeignet sind. (Trans. Soc. mech. Engr. Japan 4. S 63. Nov. 1938. [Orig.: engl.]) SKALIJS.

Frank J. Oliver, *Einfluß von Schneidflüssigkeiten auf die Metallbearbeitung*. Überblick über den Einfl. der Zus. von Schneidfl. auf die Stahlbearbeitbarkeit durch schneidende Werkzeuge unter bes. Berücksichtigung der Arbeiten von O. W. BOSTON. (Iron Age 142. Nr. 15. 141—59. 289—90. 13/11. 1938.) HOCHSTEIN.

A. Smirnow, *Universalapparat zur Oberflächenbehandlung von Metallen in einem regelbaren Schutzgasgemisch*. Beschreibung einer Schutzgas-Herst.-App. für Wärmebehandlungsöfen, in der NH₃ verdampft u. dissoziiert wird. Durch Einw. von CO₂ auf das in H₂ u. N₂ dissoziierte NH₃ in einem elektr. beheizten Rohrofen wird unter Verwendung eines Ni-Katalysators CH₄ gemäß der Gleichung hergestellt:



Je nach den Konz.- u. Temp.-Bedingungen enthält das entstandene Gasgemisch nach der Reinigung u. Trocknung regelbare Mengen an CH₄, H₂ u. N₂. Zur Herst. des Katalysators wird auf akt. Kohle Ni(NO₃)₂ aufgebracht u. dieses bei 700° einem dissoziierten NH₃-Strom ausgesetzt. Durch den Einfl. der Wärme wird Ni(NO₃)₂ in NiO + 3NO₂ + O₂ zerlegt u. NiO durch H₂ zu metall. Ni reduziert. Das in weiten Grenzen regelbare Gasgemisch wird zur Gaszementation von Stahl mit gleichzeitiger oder nachfolgender Nitrierung, zum Blankglühen von Eisen, Stahl u. Metallen sowie zum Schweißen von Stahl verwendet. (Stahl [russ.: Stal] 8. Nr. 7. 66—70. Juli 1938.) HOCHST.

C. Stieler, *Schweißen oder Gießen?* Überblick über die Gesichtspunkte für die Auswahl von Werkstoffen auf Grund ihrer mechan. Eigg. u. für die anzuwendenden

Arbeitsverf. u. die Formgebungsmöglichkeiten. (Gießerei 25 (N. F. 11). 496—501, 7/10. 1938.) HOCHSTEIN.

G. Bierett, *Die Dauerhaltbarkeit geschweißter Maschinenteile*. Die Dauerhaltbarkeit von Schweißverb. ist abhängig von der stofflichen Zus., von der konstruktiven Anordnung u. Durchbldg. sowie von der Schweißausführung. Die konstruktive Durchbldg. muß so erfolgen, daß die Schweißnähte nach Möglichkeit nicht in die höchstbeanspruchten Zonen gelegt werden, u. daß solche Verb. gewählt werden, durch die der Spannungsfluß möglichst wenig gestört wird. Nahtanordnung u. Nahtart sind daher in Abhängigkeit von den Beanspruchungsverhältnissen zu wählen. Kehlnähte sind durch Stumpfnähte dann zu ersetzen, wenn eine Dauerbruchgefahr von der Nahtwurzel aus wahrscheinlich ist. Schwierig ist die dauerhaltbare Ausbldg. von Anschlußverb. mittels Kehlnähten. Schweißfehler wirken sich je nach Art u. Verlauf zur Beanspruchungsrichtung verschied. aus. Mit Hilfe der für viele Konstruktionselemente bekannten Ursprungsfestigkeiten u. der annähernd bekannten Abhängigkeit der Dauerfestigkeit von der Größe der Mittelspannung können Schaubilder für die Dauerhaltbarkeit aufgestellt werden, die Bemessung u. Sicherheitsnachweise ermöglichen. Die Berechnung der wirkenden Beanspruchung erfolgt durch Ermittlung einer mittleren Nennspannung u. bei mehrachsigen Beanspruchungen durch Berechnung einer Vgl. spannung. Die Berechnung muß sich auf die Naht selbst u. bei Dauerbruchgefahr in den Querschnitten am Ansatz bzw. am Beginn der Nähte auch auf diese Querschnitte erstrecken. (Maschinenschaden 15. 133—37. 160—63. 1938.) HOCHSTEIN.

W. George, *Beitrag zur Gußeisenschweißung*. Richtlinien für die Auswahl eines an sich bekannten Schweißverf. bei der Wiederherst. von zerstörten gußeisernen Werkstücken. (Autogene Metallbearbeitg. 31. 329—33. 15/10. 1938.) HOCHSTEIN.

R. Müller, *Bearbeitbare Gußeisenreparaturschweißungen an Schiffsmaschinenteilen*. Zur Herst. von bearbeitbaren Gußeisenreparaturschweißungen an Schiffsmaschinenteilen ist es erforderlich, daß ein richtiges Verhältnis von Stromstärke u. Elektroden-durchmesser zum Schweißquerschnitt ausgewählt wird. Ist die Stromstärke zu hoch, so ist der Einbrand nicht gut u. nur 30% der erreichbaren Festigkeit werden erzielt, eine zu geringe Stromstärke liefert schlechten Einbrand, u. die Festigkeit sinkt auf 10% der erreichbaren. Eine billigere Schweißnaht wird bei größeren Arbeiten erzielt, wenn zuerst mit einer guten Eisenelektrode vorgeschweißt u. die letzte Lage mit einer Monelektrode abgedeckt wird. Auch ist es günstig, eine gute Grundschiweiße an der Randzone u. dem Schweißbett mit der Monelektrode zu legen, als dann mit der guten Eisenelektrode die Füllschweiße einzuschweißen u. schließlich mit der Monelektrode wieder abzudecken. Gebrochene große Gußstücke lassen sich einwandfrei durch Gußkaltschweißung ausbessern. (Schiffbau, Schifffahrt Hafenbau 39. 402—05. 1/11. 1938.) HOCHSTEIN.

K. H. Wisbrock, *Die Zinkschweißung und Zinklötung im Rahmen des Vierjahresplanes*. Beschreibung des Verf. (Bearbeitung von Zn-Blech u. verzinktem Fe-Blech mit Zn an Stelle von Lötzinn), der Festigkeitswerte der Lötverb. u. der Anwendungsmöglichkeiten. (Techn. Zbl. prakt. Metallbearbg. 48. 873—76. Dez. 1938.) MARKHOFF.

Francis Jurasek, *Die wirtschaftliche Metallreinigung und Oberflächenbehandlung*. Überblick über die bekannten Verf. u. ihre zweckmäßige Anwendung bei den einzelnen Metallen. (Iron Age 143. Nr. 4. 21—28. 26/1. 1939.) MARKHOFF.

C. B. F. Young, *Metallfärbung*. Überblick über die Verf. zur chem. u. elektrochem. Färbung von Al, Messing, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ag, Sn, Ni, Co. Vom Vf. wird ein Verf. zur Schwarzfärbung von Mg angegeben: Die Teile werden anod. in einer Lsg. von CrO_3 (100—200 g/l) u. Na_3PO_4 (100—250), $\text{pH} = 3$, 75—200° F, behandelt. 15 bis 30 Amp./Quadratfuß. — Galvan. Ndd. einer Co-Ni-Legierung sind weißer als Ni u. auch korrosionsbeständiger. (Trans. Amer. Soc. Metals 26. 1019—31. Dez. 1938.) MARKHOFF.

A. Wogrinz, *Zur Herstellung von Goldbädern durch elektrolytische Lösung von Gold*. Vf. gibt eine Beschreibung für die elektrolyt. Auflsg. von Au zur Verwendung bei Au-Cyanidbädern. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 42. 67. 11/2. 1939.) ADENSTEDT.

W. H. Wade und **L. F. Yntema**, *Elektrolytische Abscheidung von Chrom*. Bei der elektrolyt. Abscheidung von Cr aus Lsgg. von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (I) drängt ein Zusatz einer organ. Säure oder von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (II) die Abscheidung bas. Cr-Salze zurück. Eine 0,5-mol. Lsg. von I, der 4 Mol/l II zugesetzt sind, liefert kristalline Metallnnd., ein Zusatz von 0,1 Mol/l Citronensäure einen weichen gleichmäßigen Nd., der im Gegensatz zu dem aus CrO_3 -Lsgg. erzeugtem Nd. aus akt. Cr besteht. Beste Abscheidungs-

bedingungen: 0,5-mol. Lsg. von I, 4 Mol II, 0,1 Ammonoxalat. 12,5 Amp/qdm, 35°, Graphitanoden. (Metal Ind. [London] 53. 641—42. 30/12. 1938.) MARKHOFF.

Masaru Yamaguchi, *Galvanische Nickel-Chromplattierungen auf Automobilteilen*. Überblick über die amerikan. u. europäischen galvanotechn. Verfahren. (Japan Nickel Informat. Bur. Ser. A. 8. 125—44. [Nach engl. Übers. ref.] MARKHOFF.

—, *Vorteile der Erzeugung von Zinküberzügen auf Stahlblechen durch elektrolytische Verfahren*. Galvan. verzinkte Bleche lassen sich tiefziehen, pressen u. biegen, ohne daß der Überzug abplatzt. Aufzählung von Anwendungsmöglichkeiten. (Sheet Metal Ind. 13. 73—75. Jan. 1939.) MARKHOFF.

F. L. Wolf und **W. E. Renwick**, *Zinküberzüge*. Der Schutzwert eines Zn-Überzuges hängt von seiner Auftragsstärke u. seiner Gleichmäßigkeit ab. Prüfmethode, die diese beiden Faktoren im prakt. Betriebe festzustellen erlauben, sind noch nicht entwickelt. Für bes. Fälle wird die PREECE-Probe vorgeschlagen. (Iron Age 143. Nr. 3. 30—35. 19/1. 1939. Mansfield, O., Ohio Brass Co.) MARKHOFF.

Pack, *Der Einfluß eines Siliciumgehaltes im Stahl auf die Zinkaufnahme und die Hartzinkbildung bei der Feuerzinkung*. Beim Verzinken von Si-haltigem Fe geht sehr viel mehr Fe in Lsg. als bei Si-freiem Fe. Daher starke Hartzinkbildung im Schmelzbade. Material für Verzinkungswannen muß daher Si-frei sein. (Draht-Welt 32. 57—60. 4/2. 1939.) MARKHOFF.

Rudolf Procházka, *Das Zink im Lichte der modernen Anschauungen von der Korrosion*. Überblick über die Ergebnisse einiger neuerer Unterss. auf Grund der Literatur. (Plyn, Voda zdravotní Technika 19. 7—9. Jan. 1939.) R. K. MÜLLER.

Frederick W. Fink, *Die Entzinkung von α -Messing unter besonderer Berücksichtigung von Arsen*. Es wurden Korrosionsverss. mit 2 α -Messingen durchgeführt: 1. mit einer Legierung aus 70% Cu, 30 Zn u. weniger als 0,005 As, 2. mit einer Legierung aus 70 Cu, 30 Zn, u. 0,02 As. Das As-haltige Messing (2) war nur in wenigen Fällen überlegen. Das As bildet einen Film, der im allg. nur einige bes. Stellen der Oberfläche, bes. solche mit hohem Zn-Geh., vor selektiver Korrosion schützt. Stellen mit höherem Cu-Geh. werden angegriffen, u. Cu- sowie Zn-Ionen gehen in Lösung. (Trans. electrochem. Soc. 75. Prepr. 2. 6 Seiten. 1939.) MARKHOFF.

Franz Bollenrath und **Karl Bungardt**, *Untersuchungen über die Korrosionsermüdung von Aluminium- und Magnesiumlegierungen*. Unters. des Einfl. der Korrosion durch eine 3%ig. NaCl-Lsg. auf den Verlauf der Dauerbiegekurven bei Al-Mg-, Al-Mg-Si-, Mg-Al- u. Mg-Mn-Legierungen unter teilweiser Berücksichtigung verschied. Wärmebehandlungen bzw. Kaltverformungen. Eine Dauerfestigkeit besteht bei der Korrosionsermüdung nicht. Bezogen auf 20·10⁶ Lastwechsel beträgt die gerade zum Bruch führende Wechselbiegespannung bei gleichzeitiger Korrosion der von 420° an Luft abgekühlten Al-Legierung mit 8% Mg u. 1% Zn 3,8 kg/qmm u. erniedrigt sich bei den von 420° an Luft bzw. in W. abgeschreckten u. 24 Stdn. bei 100° angelassenen Proben auf 3,2 kg/qmm. Unter den gleichen Bedingungen ergaben die stark kaltverformten Al-Legierungen mit 7 u. 5% Mg Wechselbiegespannungen von 2,0 bzw. 2,1 kg/qmm. Durch Kaltwalzen um 38% nach der Aushärtung sinkt bei der Al-Mg-Si-Legierung dieser Wert von 2,0 kg/qmm im ausgehärteten Zustand auf ca. 1,8 kg/qmm. Mit 1,5 u. 2,2 kg/qm Wechselbiegespannung bei nur 10⁷ Lastwechsel liegen die Werte der Mg-Al- bzw. Mg-Mn-Legierung am niedrigsten. (Z. Metallkunde 30. 357—59. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

N. Christmann, *Neuzeitliche Herstellung ortsfester und beweglicher Druckgasbehälter und deren Verhalten gegenüber verflüssigten und verdichteten Gasen*. Auf Grund langjähriger Beobachtungen zeigt sich, daß durch Herst. nahtloser Flaschen aus Al-Legierungen (Lautal u. Bondur) eine korrosionssichere Speicherung von O₂ für alle Verwendungszwecke, bei denen es auf hohe Gewichtsersparnisse ankommt, z. B. Höhenatmung, Gasschutz, Lebensrettungswesen, gewährleistet ist. Die Speicherung fl. Gase z. B. von Propan u. Butan, in geschweißten Behältern ist infolge ihres niedrigen Druckes ohne Schwierigkeit möglich. Hochverdichtete Stadtgase zur Verwendung als Kraftfahrzeugtreibstoffe, sowie verflüssigte Gase werden in nahtlosen, niedriglegierten (1,5% insgesamt an Cr, Ni u. Mo) Leichtstahlflaschen von einer Festigkeit von 90 bis 120 kg/qmm gespeichert. (Chem. Fabrik 11. 486—93. 26/10. 1938.) HOCHSTEIN.

L. E. Price und **G. J. Thomas**, *Oxydationswiderstand von Kupferlegierungen*. (J. Inst. Metals Paper Nr. 806. 8 Seiten. 1938. — C. 1939. I. 1851.) MARKHOFF.

W. Engelhardt und H. Engelhardt, *Die Korrosion der Kondensatorrohre*. Überblick unter ausführlicher Berücksichtigung des auf diesem Gebiete erschienenen Schrifttums. (Korros. u. Metallschutz Beih. 2. 1—33. Jan. 1939.) HOCHSTEIN.
 —, *Die praktische Anwendung von Rostschutzölen*. Überblick. (Techn. Blätter, Wschr. dtsh. Bergwerks-Ztg. 28. 674—76. 6/11. 1938.) HOCHSTEIN.

U. S. Vanadium Corp., Del., übert. von: **Otto H. Lorange**, Columbia, O., V. St. A., *Aluminothermische Metallgewinnung*. Ein Teil des Al im aluminotherm. Gemisch ist durch C ersetzt. Das bei der Rk. gebildete CO bewirkt eine Durchmischung der Charge u. damit Beschleunigung der Rk., sowie Erhöhung des Metallausbringens. (A. P. 2 142 031 vom 22/10. 1937, ausg. 27/12. 1938.) GEISZLER.

A. M. Byers Co., Pittsburgh, übert. von: **Edward B. Story**, Bethel Township, und **Evard P. Best**, Edgeworth, Pa., V. St. A., *Herstellung von Schweißisen nach dem Aston-Verfahren*. Dem geschmolzenen Fe-Material wird fl. Schlacke im Überschuß zugesetzt; dem gebildeten Schweißisen wird eine solche Menge relativ kalter Schlacke zugesetzt, daß diese nicht vollständig schmilzt. Nach Abtrennen der Schweißisenluppe wird die überschüssige fl. Schlacke mit der kälteren vermischt, um diese zu verflüssigen. Ein Teil dieser nun vollständig fl. Schlacke wird dann wieder mit geschmolzenem Fe-Material zur Bldg. einer zweiten Schweißisenluppe gemischt. Vgl. A. P. 2 129 716; C. 1939. I. 2674. (A. P. 2 129 713 vom 19/1. 1938, ausg. 13/9. 1938.) HABEL.

Solvay & Co., Belgien, *Herstellung von Thomasstahl* aus S-reichem Roheisen. Das Verf. wird bei höheren als den n. Tempp. durchgeführt; es wird hierdurch eine vollständigere Absorption des S durch die bas. Schlacke erreicht. Die erhöhten Tempp. werden durch Oxydation von Si erzielt, welches in erhöhtem Betrage in der Ausgangschmelze vorhanden oder ihr zugesetzt ist. Das Ausgangsmaterial soll mindestens 0,7% Si u. höchstens 0,7% Mn enthalten. Vgl. F. PP. 831 085 u. 832 033; C. 1939. I. 2075. (F. P. 834 573 vom 2/3. 1938, ausg. 24/11. 1938. Belg. P. 426 647 vom 28/2. 1938, Auszug veröff. 18/8. 1938. Beide E. Prior. 25/9. 1937.) HABEL.

Faredoon Pirojsha Mehta, Fort Bombay, Indien, *Stahlherstellung im Duplexverfahren*. Statt des n. Verblasens des fl. Roheisens im sauren BESSEMER-Konverter vor der Weiterverarbeitung im Herdofen wird dieses dadurch gereinigt, daß es mit einer bas. Schlacke durchwirbelt wird. Die verwendete Schlacke enthält vorzugsweise über 45% CaO, 25—35% FeO, unter 10% SiO₂ u. unter 2% P₂O₅. Vgl. Ind. P. 23 603; C. 1937. II. 3072. (Anst. P. 105 713 vom 24/5. 1938, ausg. 1/12. 1938.) HABEL.

Western Electric Co., New York, N. Y., übert. von: **Walter E. Remmers**, Western Springs, Ill., V. St. A., *Gießen von Magneten aus Kobaltstahl*. Zur Herst. dichter Gußstücke wird dem fl. Kobaltstahl ein verhältnismäßig hoher Hundertsatz von Al zugesetzt u. die Legierung in Sandformen mit starken Anschnitten vergossen; wenn die Gußstücke eine große, flache Oberfläche aufweisen, wird der obere Teil des Formenhohlraumes gewölbt ausgeführt. Bes. bewährt hat sich ein Stahl mit 5—40 (‰) Co, 0,4 bis 1,25 C, 0,1—2,5 Mn, 0,05—1,5 Si, je 1,5—10 Cr u. W, Rest Fe, dem 0,07—0,30 Al zugefügt sind. (A. P. 2 143 423 vom 27/3. 1935, ausg. 10/1. 1939.) FENNEL.

Shell Development Co., San Francisco, Cal., übert. von: **Julian G. Ryan**, Wood River, Ill., V. St. A., *Lagermetall*, bes. für Brennkraftmotoren, bestehend aus 0,5—1 (‰) Ag, 0,25—0,75 Cu, 0,1—0,2 Sb, Rest Cd (vgl. A. P. 2 116 851; C. 1938. II. 763). (A. P. 2 136 655 vom 18/10. 1937, ausg. 15/11. 1938.) GEISZLER.

Willy Rabald, Leipzig, *Schallplatte*, bestehend aus einem Träger u. einer Spielschicht, dad. gek., daß die Spielschicht aus Cd besteht. (A. P. 2 137 307 vom 3/3. 1934, ausg. 22/11. 1938. D. Prior. 3/3. 1933.) SARRE.

I. S. Morosow, N. A. Beloserski und G. G. Urasow, USSR, *Darstellung von pulverigen Mischungen aus Niobium und Tantal*. Eine Mischung der Chloride oder Oxychloride des Nb u. Ta wird mit metall. Na red. u. das erhaltene Prod. mit wss. HCl ausgewaschen. Die pulverige Mischung der Metalle findet zur Herst. von Legierungen dieser Metalle Verwendung. (Russ. P. 53 895 vom 5/5. 1937, ausg. 30/9. 1938.) RI.

Merrill Co., San Francisco, Cal., übert. von: **Louis D. Mills** und **Thomas B. Crowe**, Palo Alto, Cal., V. St. A., *Behandeln von Edelmetalle enthaltender ungeklärter Alkalicyanidlösung*, aus der die Hauptmenge der festen Bestandteile durch Absetzen entfernt ist. Die Lsg. wird in Ggw. eines stärkeartigen Koagulationsmittels geklärt, wobei gegebenenfalls ein lösl. Pb-Salz zugesetzt werden kann. Nach der Klärung folgt mechan. Entlüftung u. anschließend chem. Entoxydation zur Entfernung gelösten Sauerstoffs. Die Fällung wird durch Zn-Staub vorgenommen, mit dem die Lsg. in Be-

rührung gebracht wird. Man läßt hierbei die Lsg. durch ein Fällungsfilter strömen. — Zur Entoxydation verwendet man Hydrosulfit. — Hierzu vgl. A. P. 2 039 656; C. 1937. I. 1008. (A. P. 2 140 591 vom 1/6. 1936, ausg. 20/12. 1938.) DREWS.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H. (Erfinder: Kurt Lenz und Ernst Woeckel), Berlin, *Lot für Metallteile von Vakuumgefäßen, insbesondere elektrischen Glühlampen, Entladungslampen und Quecksilberdampfgleichrichtern*, dad. gek., daß es aus einer Legierung von Metallen der Fe-Gruppe (Fe, Co, Ni) mit einem anderen Metall besteht, das unter Erniedrigung des F. gegenüber beiden Komponenten Mischkristalle bildet. Das Lot besteht z. B. aus einer Legierung von 30% Co u. 70% Mn oder von 40 Gewichtsteilen Ni u. 60 Pd oder von 40% Ni u. 60% Mn. Nach D. R. P. 668 934 besteht das Lot aus einer eutekt. Legierung von Metallen der Fe-Gruppe mit B, z. B. aus einer Legierung von 96,2% Fe u. 3,8% B oder von 96% Ni u. 4% B. Vgl. D. R. P. PP. 665 005 u. 665 006; C. 1939. I. 248; u. D. R. P. 668 310; C. 1939. I. 2078. (D. R. PP. 668 847 Kl. 49 h vom 4/2. 1937, ausg. 10/12. 1938 u. 668 934 Kl. 49 l vom 4/2. 1937, ausg. 12/12. 1938.) HABEL.

I. B. Forster und I. Finn, Newcastle, Australien, *Schweißelektrode*, bestehend aus einer Hülle, die im Innern ein oder mehrere Metalle oder Legierungsbestandteile enthält. (Belg. P. 425 364 vom 21/12. 1937, Auszug veröff. 9/6. 1938. Aust. Prior. 24/12. 1936.) STREUBER.

Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges. (Erfinder: Richard Kieffer), Krefeld, *Schweißstab für Auftragsschweißungen hoher Härte an Werkzeugen*, bestehend aus einer Legierung mit 50—60 (%) W, 2—6 C, 2—6 Ti, 5—15 Cr u. 25—40 Fe. Statt W kann enthalten sein Mo, statt Ti Si, Zr oder B u. statt Fe Ni oder Co. (D. R. P. 670 239 Kl. 49 h vom 13/1. 1935, ausg. 14/1. 1939.) MARKHOFF.

Barret Co., New York, N. Y., übert. von: Percy J. Cole, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Sparbeizzusatz*, bestehend aus dem Rk.-Prod. von einer Pyridinverb. u. Maleinsäureanhydrid (I). Beispiel: 18 (Teile) I werden in 200 Xylol gelöst u. die Lsg. auf 80° erhitzt. 150 einer Steinkohlenteerfraktion von 198—358° werden innerhalb von 1,5 Stdn. der Lsg. unter Umrühren zugegeben u. diese dann 8 Stdn. auf 80° gehalten. Das feste Rk.-Prod. wird getrocknet u. gepulvert dem Beizbad zugegeben (0,005—0,04%). (A. P. 2 144 913 vom 29/4. 1938, ausg. 24/1. 1939.) MARKHOFF.

Siemens & Halske Akt.-Ges. (Erfinder Newton Peters, Günther Hänsel, Martin Kirchner und Alfred Steinhoff), Berlin, *Elektrolytisches Beizen von Metallteilen in salzsaurer Lsg. unter mehrfachem Wechsel der Polarität* dad. gek., daß 1. eine unlösl. Gegenelektrode benutzt wird u. die kathod. Stromkomponente nicht über 60000 Coulomb/qm gewählt wird, 2. die kathod. Stromkomponente kürzer als die anod. gewählt wird, z. B. die Zeitdauer der kathod. Stromkomponente zu 2—15, die der anod. zu 5—20 Sekunden. Es tritt keine Cl-Entw. bei der Elektrolyse auf. (D. R. P. 671 218 Kl. 48a vom 28/5. 1937, ausg. 2/2. 1939.) MARKHOFF.

Imperial Chemical Industries, London, **Luke Hargreaves, Harry Tudor und Norman Roy Hood**, Runcorn, England, *Reinigen von Metallgegenständen*. Die Gegenstände werden mit einem fl., chlorierten KW-stoff, z. B. Trichloräthylen (I) behandelt, dem geringe Mengen von W. u. von einer wasserlösl. Seife, z. B. Oleat, sowie ein aliphat. Alkohol in solcher Menge zugesetzt sind, daß eine homogene Fl. entsteht. Beispiel: 97,5 I, 6,2 Na-Oleat, 1,5 W., 4,3 Methylalkohol. (E. P. 498 517 vom 8/6. 1937, ausg. 9/2. 1939.) MARKHOFF.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., V. St. A., *Erzeugung von eisblumenartig gemusterten Metallüberzügen auf Metallgegenständen*, dad. gek., daß 1. auf das Grundmetall zunächst eine glatte Überzugsschicht aus einem Metall oder einer Legierung von niedrigerem F. als dem des Grundmetalles, z. B. nach dem Tauchverf. aufgeschmolzen wird u. auf dieser eine weitere metall. Schicht galvan. erzeugt wird mit der Maßgabe, daß der oberste Überzug so dünn gemacht wird, daß er eine eisblumenartige Musterung aufweist; — 2. die niedrig schm. Zwischenschicht galvan. erzeugt u. durch kurzes Erhitzen in einem nicht oxydierenden Medium auf über den F. der Überzugsschicht liegende Temp. erhitzt u. die so geglättete Schicht durch Abkühlen zum Erstarren gebracht wird; — 3. bei Anwendung von kalt gewalztem Stahl das Grundmetall vor dem Aufbringen der Überzüge einer Ätzung mit einer Säure u. anschließend einer Behandlung mit einer alkal. Fl., z. B. als Anode in einem alkal. Alkalicyanid enthaltenden Bad unterzogen wird. (D. R. P. 671 150 Kl. 48a vom 17/4. 1935, ausg. 1/2. 1939. A. Prior. 17/4. 1934.) MARKHOFF.

Harry Howard Armstrong und **Arthur Burley Menefee**, Washington, V. St. A., *Elektrolytische Abscheidung von Wolframlegierungen*. Man verwendet als Elektrolyt Bifluoridslgg., denen eine W-Verb. u. H_3PO_4 zugesetzt sind ($p_H = 5-6,2$). **Can. P. 379 321** vom 29/7. 1937, ausg. 31/1. 1939.) MARKHOFF.

Patents Corp., übert. von: **Robert R. Tanner**, Detroit, Mich., V. St. A., *Schutzschicht auf Eisenblechen*. Die Bleche werden elektrolyt. verzinkt u. dann wird die Zn-Schicht mit einer Oxidschicht überzogen. Diese wird erzeugt durch Tauchbehandlung in einer Lsg. aus 1000 cem W., 30 g $NiSO_4$, 1,5 $ZnSO_4$, 0,5 $CdSO_4$, 9 Tropfen konz. H_2SO_4 oder aus 1% Citronensäure, 2,5 $NaNO_3$ u. 0,5 $NiCO_3$, Rest Wasser. Die Oxidschicht wirkt korrosionsschützend u. ist zugleich ein guter Haftgrund für Lacküberzüge. (**A. P. 2144 643** vom 23/3. 1935, ausg. 24/1. 1939.) MARKHOFF.

Otto Niezoldi, *Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie*. 2. verm. u. verb. Aufl. Berlin: J. Springer. 1939. (VIII, 175 S.) 8°. M. 6.90.

IX. Organische Industrie.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Polymerisation von Äthylen mit anderen organischen Stoffen*. (Vgl. Ind. P. 23 709; C. 1937. II. 3995.) Zusammen mit C_2H_4 werden andere polymerisierbare Stoffe mit mindestens einer Doppelbindung (I) angewendet, wie KW-stoffe, z. B. Propylen, Isobutylen, Amylen, Styrol, Stilben, ungesätt. Ester wie Diäthylester von Malein-, Fumar-, Citracon- oder Itaconsäure oder Triäthylester der Aconitsäure, Methyl-, Butyl- u. Glykolester von Acrylsäure (II) oder Substitutionsprodd. (III), wie Methacrylsäure, Vinylchlorid oder -acetat oder Verb. mit mehreren I wie Butadien, Limonen, Divinylbenzol, Divinyläthylen u. schließlich ungesätt. Säuren wie II oder ihre III. (**F. P. 836 988** vom 22/4. 1938, ausg. 31/1. 1939. E. Prior. 22/4. 1937.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Überführung der Acetylen- in die Äthylenbindung*. Man verwendet mit Cu u. Cd aktivierte wss. Suspensionen von Zn-Pulver (I). Z. B. werden 20 g I mit verb. HCl u. einer Lsg. von 20 g Cu-Sulfat u. 4 g Cd-Chlorid in 200 cem W. 5-10 Min. behandelt. Mit dem so behandelten I werden im geschlossenen Gefäß 500 cem C_2H_2 in Ggw. von 150 cem W. bei 50° in 1/2 Stde. zu 84% in C_2H_4 verwandelt. (**F. P. 837 196** vom 27/4. 1938, ausg. 3/2. 1939. D. Prior. 11/5. 1937.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Norman D. Scott**, Somborn, und **Charles Roberts Harris**, Niagara Falls, N. J., V. St. A., *Acetylenlösung (I)*. C_2H_2 u. Polyacetylen werden, z. B. zur Abtrennung aus ihren Gasgemischen mit C_2H_4 , gegebenenfalls nacheinander, in organ. Stoffen mit einer Carbonylgruppe u. mindestens einer Dialkylaminogruppe, in der jede Alkylgruppe nicht mehr als 2 C-Atome enthält, z. B. Dialkyl-, bes. *Dimethylformamid*, Dialkylacetamide, Tetraalkyl-, bes. *Tetramethylharnstoff*, Tetraalkyloxamide, Methyl- u. Äthylester von Dialkylcarbamin- u. -oxaminsäuren, gelöst. Z. B. verwendet man gegen Druck beständige Gefäße, in denen die I von einem Absorptionsmittel aufgenommen wird. (**A. P. 2146 448** vom 6/5. 1936, ausg. 7/2. 1939.) DONAT.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung und Verwendung eines neuen Stoffes aus Chlor und Kohlenstoff*. Durch Polymerisation von Trichloräthylen erhaltenes *Hexachlorbuten (I)* wird gleichzeitig oder nacheinander mit HCl-absplattendenden Stoffen, wie Chloriden von Fe, Al, Mn oder CO u. Cl_2 behandelt. — 262 g I werden mit 0,5 g $FeCl_3$ auf 70-140° erhitzt. Nach 2 Stdn. setzt man 0,3 g Sb-Chlorid zu u. behandelt bei etwa 70° mit Cl_2 unter Rühren, bis 71 g Cl_2 aufgenommen sind. Durch Erhitzen auf 140-200° wird ein zweites Mol. HCl abgespalten. Die erhaltene Verb. C_4Cl_6 hat den F. —21°, Kp_{710} 211°, ist beständig gegen Metalle, konz. Mineralsäuren u. wss. Alkalislsg. selbst in der Hitze u. dient als *Lösungsm., Dielektrikum* oder *Isolierflüssigkeit*. (**F. P. 836 719** vom 16/4. 1938, ausg. 26/1. 1939. D. Prior. 17/4. u. 29/12. 1937 u. 12/1. 1938. Belg. P. 427 623 vom 16/4. 1938, Auszug veröff. 24/10. 1938. D. Prior. 17/4. u. 29/12. 1937 u. 12/1. 1938.) DONAT.

Purdue Research Foundation, Lafayette, Ind., übert. von: **Byron M. Vanderbilt**, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Oxynitroparaffine* erhält man aus *Nitroparaffinen* u. aliph. Aldehyden in Ggw. alkal. Kondensationsmittel u. eines *Hilfslösungsm.*, das fähig ist, ein Einphasensyst. während der Rk. aufrecht zu erhalten (Methyl-, Äthylalkohol). Je nach der Menge der Ausgangsstoffe entstehen *Nitroalkohole* oder *Nitro-*

glykole. Bevorzugte Rk.-Temp. 30—35°. Beispiele: 2-Nitro-3-butanol, 3-Nitro-2-pentanol, 5-Nitro-4-octanol, 2-Methyl-2-nitrobutanol, 2-Äthyl-2-nitro-1,3-propandiol. (A. P. 2 135 444 vom 7/6. 1937, ausg. 1/11. 1938.) KÖNIG.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Haag, Holland, *Ungesättigte Alkohole* (I). Gesätt. Polyhalogenide werden in Ggw. genügender Mengen eines bas. Stoffes, um während der Umsetzung alkal. Rk. aufrecht zu erhalten, mit W. unter dem sich von selbst einstellenden Druck erhitzt u. die I abgetrennt. (Belg. P. 427 286 vom 31/3. 1938, Auszug veröff. 24/10. 1938. A. Prior. 3/4. 1937.) DONAT.

S. N. Uschakov und Sch. M. Schtenberg, USSR, *Reinigung der Acylierungsprodukte von Polyvinylverbindungen*. Die bei der Acylierung von Polyvinylalkohol oder -acetat mit Aldehyden, z. B. HCHO, CH₃CHO u. Butylaldehyd, in Ggw. von Mineralsäuren enthaltenen Prodd. werden mit einer wss. Salzlsg., die gegebenenfalls ein Neutralisationsmittel enthält, vermischt, eingedampft u. getrocknet. Das getrocknete Prod. wird gemahlen u. mit W. gewaschen. (Russ. P. 53 915 vom 5/4. 1938, ausg. 30/9. 1938.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Tertiäre aliphatische Amine*. Man leitet einen aliphat. Aldehyd mit höchstens 6 C-Atomen u. ein sek. aliphat. Amin, dessen Alkylgruppen höchstens je 6 C-Atome enthalten, zusammen mit H₂ bei erhöhter Temp. über einen Hydrierungskatalysator. Auf 1 Mol. Aldehyd sollen ca. 1,5—2,5 Moll. Amin u. 10—30 Moll. H₂ treffen. Je nach Wahl der Ausgangsstoffe kann man Amine mit gleichen oder verschied. Alkylgruppen gewinnen, z. B. aus *Acetaldehyd* (I) u. *Diäthylamin Triäthylamin* (90% Ausbeute, bezogen auf I); aus *Butyraldehyd* u. *Dibutylamin* (II) *Tributylamin*; aus I u. II *Äthylidibutylamin*. (F. P. 834 063 vom 21/2. 1938, ausg. 10/11. 1938. D. Prior. 3/3. 1937.) DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung tertiärer aliphatischer Amine*. Man leitet dampfförmige Gemische von prim. u. sek. aliphat. Aminen, vorzugsweise in Ggw. von H₂ oder anderen inerten Gasen oder Dämpfen, bei Temp. unterhalb 300°, z. B. bei 100—200°, über einen metall. Hydrierungs- oder Dehydrierungskatalysator. — Z. B. leitet man bei 140° stündlich 2 (Gewichtsteile) H₂, 16,7 *Monoäthylamin* (I) u. 34 *Diäthylamin* (II) über 100 Ni-Katalysator, der durch Behandlung von gefälltem Ni-Carbonat mit etwas Ammoniumchromat, Aufbringen der M. auf granulierten Bimsstein u. Red. mit H₂ bei erhöhter Temp. gewonnen wurde; hierbei treten 84% I u. 52% II in Reaktion. Bei der Aufarbeitung des Rk.-Prod. erhält man *Triäthylamin* in 75%ig. Ausbeute, bezogen auf I, u. in 90%ig. Ausbeute, bezogen auf II. — In gleicher Weise entsteht aus *Mono- u. Dibutylamin Tributylamin*. (F. P. 49 067 vom 11/1. 1938, ausg. 7/11. 1938. D. Prior. 11/1. 1937. Zus. zu F. P. 685 345; C. 1931. I. 1824.) DONLE.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Haag, Holland, übert. von: *Alasdair W. Fairbairn und William Engs*, Emeryville, Cal., V. St. A., *Ungesättigte Ketone* (I). Bei der Überführung entsprechender Ketoalkohole in I in Ggw. dehydratisierender Beschleuniger, bes. von *Diacetonalkohol* in *Mesityloxyd* wird fortlaufend aus der Umsetzungszone ein Gemisch von I u. W. abdest., in dem das Verhältnis I : W. größer ist als im azeotrop. Gemisch, z. B. größer als 2,33 : 1, das z. B. nicht unter 110° sd. u. wobei man einen Rückfluß verwendet, in dem dieses Verhältnis größer als 5,44 : 1 ist. (E. P. 498 973 vom 5/4. 1938, ausg. 16/2. 1939. A. Prior. 6/4. 1937. F. P. 836 248 vom 6/4. 1938, ausg. 12/1. 1939. A. Prior. 6/4. 1937. Belg. P. 427 372 vom 5/4. 1938, Auszug veröff. 24/10. 1938. A. Prior. 6/4. 1937.) DONAT.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Diketen* (I). I wird mit *Keten* gesätt. u. die Rk.-Wärme während der Polymerisation kontinuierlich abgeführt. (E. P. 498 280 vom 4/3. 1938, ausg. 2/2. 1939. D. Prior. 13/3. 1937.) DONLE.

Kodak-Pathé, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Anhydriden organischer Säuren*. Aliphat. Aldehyde mit zweckmäßig 2—5 C-Atomen werden in einer Lsg. einer aliphat. Säure (I), die einen Metallbeschleuniger (III), wie Co-Acetat, zweckmäßig Anhydrid (II), z. B. Acetanhydrid, u. weniger als 10% W. enthält, bei Temp. über 20 u. unter 100° etwa mit trockener Luft oxydiert, u. das erhaltene Gemisch von II, I u. W. wird zur Abtrennung von W. u. I bei Unterdruck, z. B. bei 20—50° u. Drucken unter 70 mm, z. B. bei 60 mm, destilliert. Nach der Dest. des II wird der III wiederverwendet. Zweckmäßig zieht man die Lsg. des III in solcher Menge von der Oxydationskolonne ab, daß sie binnen 1/2 Stde. mindestens einmal

völlig erneuert wird, wobei mindestens 80% des Aldehyds oxydiert werden. 2 Zeichnungen. (F. P. 837 265 vom 28/4. 1938, ausg. 7/2. 1939. A. Prior. 28/4. 1937.) DONAT.

Western Cartridge Co., East Alton, übert. von: **Edward B. W. Kerone**, Alton, Ill., V. St. A., *Nitrosoguanidin* (I). *Nitroguanidin* (II) wird in wss., bes. schwach saurem Mittel unter Rühren, mit fein verteilten reduzierenden Metallen wie Zn (IV) in Mengen von mehr als 0—25% des zur Bldg. von I notwendigen Betrages, vorteilhaft in Ggw. neutraler oder schwach saurer Salze wie NH₄Cl (III), (NH₄)₂SO₄ oder CaCl₂, u. bei Temp. unter 30° behandelt. Z. B. verwendet man 65,4—81,8 g IV je Mol II oder 62,5—79% IV vom Gewicht des II, 30—280% III vom Gewicht des II u. das 1,5—1,87-fache an Essigsäure bzw. das 1,7—2,2-fache an HCl des Gewichts von II u. rührt, bis das IV verschwindet. (A. P. 2 146 188 vom 30/6. 1934, ausg. 7/2. 1939.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Stickstoffhaltige carbocyclische Verbindungen*. *Aliphat.*, *Halogen* enthaltende *Ather* von *aromat.* oder *hydroaromat.* *Oxyverb.*, die durch eine oder mehrere gesätt. aliph. KW-stoffgruppen mit mehr als 3 C-Atomen oder durch einen oder mehrere cycloaliph. Reste mit mehr als 3 C-Atomen substituiert sind, u. in welchen der Halogen enthaltende Ätherrest mindestens 2 C-Atome enthält, von denen das α -C-Atom frei von Halogen ist, werden mit NH₃ oder einem prim., sek. oder tert. Amin umgesetzt. Die Halogenäthergruppe kann ein oder mehrmals durch —O— unterbrochen sein. Falls noch erforderlich, können in die Rk.-Prodd. lösl.-machende Gruppen eingeführt werden. — 376 (Teile) *Isododecylphenyläthylenglykolätherchlorid* (aus *Isododecylphenol*, 2 Mol *Äthylenoxyd* u. nachträgliche Behandlung mit *Thionylchlorid*) werden mit 700 einer alkoh. Lsg. von 19%ig. *Dimethylamin* u. 0,5 Cu-Pulver 10 Stdn. unter Rühren im Autoklav auf 100—140° erhitzt. Danach wird überschüssiges (CH₃)₂NH u. A. abdest., das Rk.-Prod. vom Aminalsalz durch Waschen mit heißem W. oder durch Lösen in Ä. oder einem KW-stoff befreit u. getrocknet. Die Salze des erhaltenen tert. *Amins* lösen sich in W. unter Schaumbildung. Auch durch Überführen des tert. *Amins* in *quartäre Ammoniumverb.* erhält man in W. lösl., als *Textilhilfsmittel* geeignete Stoffe. Die *bas. Prodd.* selbst, ihre *Deriv.* u. *Substitutionsprodd.* können auch zu *pharmazent.* Zwecken u. als *fungicide* u. *insekticide* Mittel verwendet werden. — Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. auch endständig chlorierter *Isododecylphenyldekaäthylenglykol.*, *Isooctylphenyltriäthylenglykol.*, *Isooctylcyclohexylmonoglykoläther*; *Isooctylphenyltriäthylenglykol- ω -chloromethyläther*, *Dibutylmaphthyl- β -chlorpropylenglykoläther*, *p-Octadecylphenoxyäthylchloromethyläther*, *Diphenyl- β -chloräthyläther*, *Isooctylphenyl- β -chloräthyläther* u. *Isotetradecylphenoxyäthylchloromethyläther*. (E. P. 484 906 vom 7/10. 1936, ausg. 9/6. 1938.) GANZLIN.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Deutschland, *Trennung von Phenol* (I) und *Oxydiphenyl* (II). Aus der alkal. Lsg. von I u. II wird II mit Säure in Freiheit gesetzt u. extrahiert. Z. B. versetzt man eine bei der Hydrolyse von Chlorbenzol mit NaOH entstehende Phenolatlg., die 140 g I u. 17,5 g II enthält, mit einer wss. Säure, deren Geh. an HCl 3,8 g beträgt, extrahiert das II mit Bzl. u. bringt durch weiteren Zusatz von HCl das I zur Abscheidung. (F. P. 836 457 vom 11/4. 1938, ausg. 18/1. 1939. D. Prior. 18/6. 1937.) NOUVEL.

Carus Chemical Co., Inc., übert. von: **Alwin C. Carus**, La Salle, Ill., V. St. A., *Gewinnung von Chinon* (I). I hat die Neigung, bei der durch W.-Dampfdest. erfolgenden Abtrennung aus dem Herst.-Gemisch (Oxydation von Anilin mit Mn-Verb.) in den zum Kondensier führenden Leitungen Kuchen zu bilden u. dadurch die Dest. zu unterbrechen. Man verhindert diese Störung, indem man die Rohrleitung im Kondensier unter W. einmünden läßt u. das dort befindliche W. kontinuierlich, z. B. mit Hilfe einer Pumpe, einem mit W. nicht mischbaren Lösungsm. für I zuführt u. I aus dem W. extrahiert. Das W. wird im Kreislauf in den Kondensier zurückgeführt. Die Dest. kann im Vakuum, z. B. bei 60—80°, erfolgen. — Vorrichtung. (A. P. 2 136 966 vom 25/9. 1936, ausg. 15/11. 1938.) DONLE.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Hydroxylamin und Mandelsäure* (V). Ein Aldehyd, bes. ein aromat. wie *Benzaldehyd* (I), wird mit *Nitromethan* (II) zu einem Nitroalkohol kondensiert u. dieser durch Säurehydrolyse, bes. mit HCl, in eine α -Oxycarbonsäure u. ein Salz des *Hydroxylamins* (IV) zerlegt, die man voneinander trennt. — Zu 350 (Teilen) wasserfreiem Methanol u. 23 Na gibt man erst 61 II u. dann 106 I u. zerlegt das Na-Salz des *Phenylnitroäthanol*s (III) mit verd. Essigsäure. 5 III werden mit 11 rauchender HCl 6 Stdn. bei 110° in IV-Hydrochlorid u. V übergeführt. (A. P. 2 146 060 vom 29/7. 1937, ausg. 7/2. 1939.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *3-Oxyfluoren-2-carbonsäure* (I). 3-Oxyfluoren oder dessen Substitutionsprodd. mit freier 2- u. 4-Stellung werden in Ggw. von Alkali mit CO₂ erhitzt. Z. B. führt man *3-Oxyfluoren* (F. 136—137°) in das Na-Salz über u. erhitzt in einem Autoklaven 10—12 Stdn. auf 200° unter 3 at CO₂-Druck. Man erhält I (F. 282°). *6-Methyl-3-oxyfluoren* (F. 165—166°), das sich aus *4-Methyl-2-aminobenzoesäure* über *4-Methyl-2-benzolsulfamidobenzoesäure* (F. 190—191°), *4-Methyl-2-benzolsulfamidobenzoylchlorid* (F. 162—163°), *4-Methyl-2-benzolsulfamido-4'-methoxybenzophenon* (F. 124—125°), *4-Methyl-2-amino-4'-methoxybenzophenon*, *6-Methyl-3-methoxyfluoren* (F. 127°) u. *6-Methyl-3-methoxyfluoren* (F. 115—116°) herstellen läßt, wird in *6-Methyl-I* (F. 272—273°) übergeführt. Ebenso sind 5-, 7- oder 8-*Methyl-I* erhältlich. Aus *6,7-Benzo-3-oxyfluoren* (F. 229—230°), das sich in analoger Weise aus *2-Naphthylamin-3-carbonsäure* über *2-Benzolsulfamidonaphthalin-3-carbonsäure* (F. 230°), deren *Chlorid* (F. 192°), *2-Benzolsulfamido-4,5-benzo-4'-methoxy-1,1'-benzophenon* (F. 172°), *2-Amino-4,5-benzo-4'-methoxy-1,1'-benzophenon*, *6,7-Benzo-3-methoxyfluoren* (F. 137—138°) u. *6,7-Benzo-3-methoxyfluoren* (F. 145—146°) gewinnen läßt, wird die *6,7-Benzo-I* (F. 286°) erhalten. Ebenso entstehen die 7,8- u. die 5,6-*Benzo-I*. Von der *4-Chlor-2-aminobenzoesäure* gelangt man über das *3-Methoxy-6-chlorfluoren* (F. 178°) u. das *3-Methoxy-6-chlorfluoren* (F. 105°) zur *6-Chlor-I*. Aus einer *Nitro-2-aminobenzoesäure* ist eine *Methoxy-I* erhältlich. Die Verb. dienen zur Herst. von *Farbstoffen u. therapeut. Mitteln*. (F. P. 836 325 vom 7/4. 1938, ausg. 16/1. 1939. D. Prior. 12/4. 1937.)

NOUVEL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Clarence F. Belcher**, South Milwaukee, Wis., V. St. A., *2-Bz-1'-Dibenzanthronyl* (I). *2-Benzanthronacrylsäure* (II) wird mit *Methylenanthron* (III) in einem organ. Lösungsm. in Ggw. eines milden Oxydationsmittels erhitzt. — 20 (Teile) II, F. 283—285°, 20 III (Ber. dtsh. chem. Ges. 59 [1926]. 767) u. 160 *Nitrobenzol* (IV) werden unter Rühren 1 Stde. auf 180—200° erhitzt. Beim Abkühlen kryst. I aus. F. 317—319°, nach Umkrystallisieren aus IV oder Pyridin 338—339°. Das Prod. kann durch Erhitzen mit alkoh. KOH in *Isodibenzanthron* übergeführt werden. (A. P. 2 136 998 vom 23/12. 1936, ausg. 15/11. 1938.)

DONLE.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem, Holland, *Kationaktive quaternäre heterocyclische Verbindungen*. Man setzt eine tert. heterocycl. Base, wie *Pyridin* (I), *Picolin*, *Chinolin*, mit einer Verb. um, die eine unverzweigte Kette von mindestens 8 C-Atomen u. außerdem ein Halogenatom u. eine Aldehyd- oder Ketogruppe enthält. Die entstehenden quaternären Verb. enthalten die unveränderte Aldehyd- oder Ketogruppe. — Eine Mischung von 1 Mol. *Monochlormethylonylketon* u. 1 Mol. I wird 12 Stdn. auf 95° erhitzt. Es entsteht II, braune, sirupartige Masse. — Aus *α-Bromlaurylaldehyd* u. I braune, zähe Masse. (E. P. 493 592 vom 25/2. 1938, ausg. 10/11. 1938. D. Prior. 22/3. 1937.)

DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Max Engelmann**, Wilmington, Del., V. St. A., *2,3,6-Triaminopyridin* (I). *3-Nitroso-2,6-diaminopyridin* (C. 1923. III. 1022) wird red., z. B. mit H₂S; Oxalat hat F. > 300°. Die freie Base oxydiert sich an der Luft oder unter der Einw. von Oxydationsmitteln zu einem blauen Farbstoff, der beim Kochen mit W. in einen grüngelben Farbstoff von blauer Fluorescenz übergeht. Auch *3-Benzolazo-2,6-diaminopyridin* (l. c.) kann zu I red. werden. In gleicher Weise sollen auch seine Alkyl-, Halogenderiv. usw. gewonnen werden können. — *Heilmittel u. Farbstoffzwischenprodukte*. (A. P. 2 136 044 vom 9/2. 1935, ausg. 8/11. 1938.)

DONLE.

Ernesto De' Conno, Elementi di chimica organica applicata. Con speciale riferimento alle applicazioni belliche ed ai materiali di uso nella R. Aeronautica. Per uso degli allievi della R. Accademia aeronautica e del corso propedeutico per l'ingegneria nelle RR. Università. Napoli: E. Jovene. 1938. (XII, 206 S.) 8°.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Edward W. Pierce, *Neuzeitliche Färbeweisen*. II. (I. vgl. C. 1939. I. 2086.) Die verschied. Textilfasern u. ihr färber. Verhalten. Färben im losen Material, im Garn u. im Stück. Färbemaschinen u. andere Apparaturen. (Cotton 103. 48—52. Jan. 1939.)

FRIEDEMANN.

200 g gepulvertem Titanweiß, 50 g A. u. 50 g Milchsäureäthylester, dämpft 5—8 Min. im Mather-Platt u. führt das Gewebe 15 Sek. durch Schwefelsäure von 56° Bé. Nach dem Neutralisieren mit verd. NaOH, Waschen u. Trocknen erhält man matte Muster auf transparentem Grund. — Als Kunstharze können auch Kondensationsprodd. aus Formaldehyd u. Phenol, Harnstoff oder Aminotriazin, ferner Polystyrol-, Polyvinyl- oder Polyacrylsäureverb. verwendet werden. Als Pigmente sind solche anorgan. u. organ. Farbstoffe geeignet, die der Einw. der üblichen Transparenzierungsmittel widerstehen. Den Druckpasten können ferner Olivenöl, Glycerin, Paraffinöl oder quartäre Ammoniumsalze, die einen aliph. Rest mit mehr als 8 C-Atomen enthalten, auch Wachse, Harze oder Al-Salze zugesetzt werden. (F. P. 833 281 vom 24/1. 1938, ausg. 18/10. 1938. Schwz. Prior. 30/1. 1937.) STARGARD.

Heberlein & Co., Akt.-Ges., Schweiz, *Gestaltung des Warenbildes von cellulosehaltigen Geweben.* Man pergamentiert die Gewebe örtlich u. behandelt sie örtlich mit Schrumpfungsmitteln in der Weise, daß beide Muster sich einander teilweise überschneiden. Zu einem beliebigen Zeitpunkt der Schrumpfungsbehandlung druckt man wasserbeständige Reserven auf, die neben Pigmenten Celluloseacetat, Nitrocellulose, Harze oder Kunstharze, Kunstharzvorkondensate, Kautschuk oder dessen Deriv. oder pflanzliches oder tier. Eiweiß enthalten. — Ein mercerisiertes Musselgewebe wird mit einer Reserve aus 1 Teil Gummi arabicum u. 1 Teil W. bedruckt, mit H₂SO₄ (54° Bé) 8 Sek. pergamentiert, darauf mit einer zweiten Reserve aus 50 g Chlor-kautschuk, 175 g Toluol, 75 g amerikan. Fichtenöl u. 80 g Titanweiß bedruckt u. mit Alkalilauge von 38° Bé geschrumpft. (F. P. 832 619 vom 25/1. 1938, ausg. 29/9. 1938. D. Prior. 27/1. u. 12/2. 1937. E. P. 490 345 vom 23/12. 1937, ausg. 8/9. 1938. D. Prior. 27/1. 1937. Zus. zu E. P. 484 094; C. 1938. II. 4374. E. P. 492 573 vom 20/9. 1937, ausg. 20/10. 1938. D. Prior. 12/2. 1937. Zus. zu E. P. 484 094; C. 1938. II. 4374.) STARG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Metallhaltige Azomethine.* Man setzt prim. aromat. Amine, die eine metallkomplexbildende Gruppe (—OH, —O—Alkyl, —SH, —S—Alkyl, —NH₂, —NH—, —COOH oder —O·CH₂·COOH) wenigstens in einer o-Stellung zur NH₂-Gruppe enthalten, mit Aldehyden oder Ketonen, die gleichfalls eine metallkomplexbildende Gruppe in o-Stellung zur CHO-Gruppe enthalten, um, u. läßt gleichzeitig oder nach der Kondensation metallabgebende Mittel einwirken, wobei man die Ausgangsstoffe so wählt, daß höchstens einer eine OH-Gruppe als metallkomplexbildende Gruppe enthält. Die Farbstoffe dienen zum Färben von Wolle (B), Seide, Baumwolle, Acetatkunstseide, Leder (L), Kunststoffen oder zur Herst. von Lacken. — Man erhitzt ein Gemisch aus 21,7 g 1-Aminobenzol-2-carbonsäure-4-sulfonsäure, 12,2 g o-Oxybenzaldehyd (I), 28 g kryst. Na-Acetat (V) u. 200 g W. zum Sieden, gibt eine aus 37,2 g einer 24,5%ig. Cr₂O₃-Paste u. 19 g 85%ig. H·COOH bereitete Cr-Formiatlg. (II) hinzu u. erhitzt das Ganze, gegebenenfalls unter Druck, mehrere Std. zum Sieden. Man filtriert dann, dampft das Filtrat zur Trockne ein u. erhält einen Farbstoff (III), der L grünstichig gelb färbt. Ähnliche Farbstoffe erhält man bei Verwendung von 2-Oxynaphthaldehyd, o-Aminobenzaldehyd oder o-Oxyacetophenon an Stelle von I. In entsprechender Weise erhält man Farbstoffe aus dem Na-Salz der 1-Amino-2-methoxybenzol-5-sulfonsäure (IV), I, II u. W., (ident. mit III). Bei Verwendung von 5-Nitro-2-methoxy-1-aminobenzol-4-sulfonsäure oder 1-Amino-2-methoxynaphthalin-6-sulfonsäure an Stelle von IV, oder von 3-Methyl-6-oxybenzaldehyd-5-carbonsäure oder 2-Methoxybenzaldehyd an Stelle von I erhält man Farbstoffe mit ähnlichen Eigg. wie III. Einen B gelb färbenden Farbstoff erhält man aus 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäure (VI), 2-Oxybenzaldehyd-5-sulfonsäure (VII), V, W. u. II; die entsprechende Cu-Verb. färbt etwas grünstichiger gelb. An Stelle von VI kann auch 4,4'-Diaminodiphenylharnstoff-3,3'-dicarbonsäure oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure u. an Stelle von VII 1-Oxy-2-naphthaldehyd-5-sulfonsäure (VIII) verwendet werden. Einen B u. L orange färbenden Farbstoff erhält man aus 1,2-Diaminobenzol (IX), VIII, V, II u. Wasser. An Stelle von IX ist 1,2-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 4-Nitro-1,2-diaminobenzol, 1,2-Diaminonaphthalin, 1,2-Diaminonaphthalin-5-sulfonsäure oder 1,2-Diaminoanthracinon verwendbar. Einen L gelbbraun färbenden Farbstoff erhält man aus 2 Aminothiophenol, dem Na-Salz von VII, II u. Wasser. Bei Verwendung von 1-Oxy-2-naphthaldehyd-5-sulfonsäure erhält man einen braunstichigere Färbungen liefernden Farbstoff. Aus dem Azofarbstoff aus Diazobenzol u. 1-Aminobenzol-2-carbonsäure, VII, V u. II erhält man einen B u. L orangebraun färbenden Farbstoff. Man erhält ferner: aus I, 1-Amino-2-methoxybenzol, Zn-Acetat (X) u. 50%ig. A. einen zum Färben von Lacken geeigneten Farbstoff; aus CH₃OH, X, 2-Oxy-1-naphthaldehyd (XI)

u. dem *Zn-Salz* des *o-Aminothiophenols* einen gelben Farbstoff; aus **XI**, *2-Aminodiphenylaminhydrochlorid*, **X** u. CH_3OH einen gelben, bei Verwendung von *Cr-Acetat* an Stelle von **X** einen braunen Farbstoff; aus **X**, der *Azomethinverb.* aus **XI** u. *1-Aminocarbazol* u. CH_3OH einen gelbe Färbungen liefernden, im *graphischen Druck* verwendbaren Farbstoff. (E. P. 493 501 vom 21/4. 1937, ausg. 3/11. 1938. Zus. zu E. P. 465 738; C. 1937. II. 4395.)

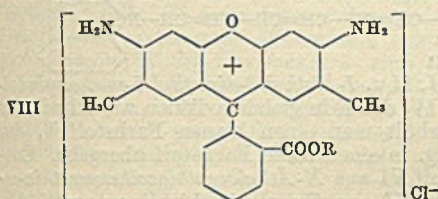
STARGARD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Chromhaltige Azomethinfarbstoffe*. Man setzt arom. *o-Oxyaminoverbb.* mit *Verb.*, der Zus. **Z** um ($\text{R} = \text{aromat. Rest, R}' = \text{organ. Rest oder H}$), u. läßt gleichzeitig oder anschließend chromabgebende Mittel auf die *Rk.-Prodd.* einwirken, wobei wenigstens einer der Ausgangsstoffe eine saure Gruppe enthält. Die Farbstoffe dienen zum Färben von *Wolle (B)*, *Baumwolle, Seide (C)*, *Acetat Kunstseide, Leder (L)*, *Kunststoffen u. Lacken*. Sie sind im Gegensatz

zu den bekannten Azomethinen so säurebeständig, daß man aus saurem Bade färben kann. — Zu einem sd. Gemisch aus 23,4 g *4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure (I)*, 28 g kryst. *Na-Acetat (II)*, 12,2 g *o-Oxybenzaldehyd (III)* u. 200 g *W.* gibt man eine Lsg. von 37,2 g einer 24,5%_{ig.} *Chromoxydpaste*, 19 g 85%_{ig.} *H-COOH* in 100 g *W.*, erhitzt das Gemisch etwa 3 Stdn. zum Sieden u. dampft ein. Der Farbstoff wird ausgesalzen, abgesaugt u. getrocknet. Er färbt **B, C** oder **L** in gleichmäßigen, echten, gelben Tönen u. löst sich leicht in *Nitrocelluloselacken*. Bei Verwendung von *6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure*, *4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure*, *2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure*, *4-Methyl-2-amino-1-oxybenzol-1-sulfonsäure*, *4-Acetylamino-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure* oder *2-Amino-1-oxybenzol-4,6-disulfonsäure* an Stelle von **I** erhält man gleichfalls gelb färbende Farbstoffe, bei Verwendung von *2-Amino-3-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* einen orangegelben u. bei Verwendung von *1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* einen gelbbraunen Farbstoff. In entsprechender Weise erhält man Farbstoffe aus: **III**, *2,6-Diamino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure*, **II**, *W.* u. einer *Cr-Formiatlsg. (IV)*, **B, C, L** orange; *2-Oxybenzaldehyd-5-sulfonsäure (V)*, **II**, *2-Amino-1-oxybenzol (VI)*, **W.** u. **IV, B** gelb; bei Ersatz von **VI** durch *4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol*, *4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol*, *4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol*, *6-Nitro-4-chlor-2-amino-1-oxybenzol*, *4-Methyl-2,6-diamino-1-oxybenzol* erhält man gelb bis orangebraun färbende Farbstoffe, bei Ersatz von **VI** durch *2-Oxy-3-aminoanthrachinon* einen braunen Farbstoff. Orangebraun färbende Farbstoffe erhält man aus **V**, **II**, *3,3'-Dioxy-4,4'-diaminodiphenyl, W.* u. **IV** u. aus **I, II**, *2-Oxy-1-naphthaldehyd (VII)*, **W.** u. **IV**. Aus **VII** u. *1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* erhält man einen roten Farbstoff; ähnliche Farbstoffe erhält man bei Verwendung der *Mono-* oder *Disulfonsäure* des **VII** oder des *1-Oxy-2-naphthaldehyds*. Aus **II, IV, W.** u. dem *Monoazofarbstoff* aus diazotierter *4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfonsäure* u. **III** erhält man einen **B** orangebraun färbenden Farbstoff, aus *2,4-Dioxybenzaldehyd (VIII)*, *4-nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure* *Na, W.* u. **IV** einen **B** wasch- u. walkecht weinrot färbenden Farbstoff. Durch alkal. Kuppeln von diazotierter **I** mit **VIII**, Kondensieren des *Dioxyazofarbstoffs* mit **I** u. *Rk.* des *Kondensationsprod.* mit **IV** erhält man einen **B** u. **L** rotbraun färbenden Farbstoff. (E. P. 493 314 vom 21/4. 1937, ausg. 3/11. 1938. Zus. zu E. P. 465 738; C. 1937. II. 4395.) STARGARD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Farbstoffe*. Man erhitzt bas. Farbstoffe, die wenigstens eine NH_2 -Gruppe mit einem freien H-Atom enthalten, oder deren Sulfonsäuren mit einem gegebenenfalls Cl-haltigen Vinylketon, z. B. *Vinylmethylketon (I)*. Man verwendet zweckmäßig 1,3—1,8 Mol. Keton auf 1 Mol Farbstoff. Die Farbstoffe dienen zum Färben von *Wolle (B)*, *Seide (C)*, *tanningebizierter Baumwolle (A)*, *Celluloseacetat (E)* oder *Papier (P)* aus was. Bade u., sofern sie SO_3H -Gruppen enthalten, zum Färben von *Wolle, Seide* oder *Leder (L)*. — Man erhitzt 101 g fein gemahlene *Fuchsin (II)* mit 1000 g *Butylalkohol (III)* auf 60°, gibt 126 g **I** hinzu u. erhitzt das Gemisch unter Rückflußkühlung 15 Stdn. zum Sieden. Hierauf dest. man **III** u. nicht umgesetztes **I** unter vermindertem Druck ab, löst den Rückstand in *W.* u. salzt das *Rk.-Prod.* aus. Der entstandene Farbstoff ist ein goldkäfgrünes Pulver, das **B** blauviolett u. **C** rotstichig violett färbt. *Vinyläthylketon (X)* an Stelle von **I** liefert einen ähnlichen Farbstoff. Bei Verwendung von *Neufuchsin (V)* (SCHULTZ, Farbstofftabellen. 7. Aufl., Nr. 782) an Stelle von **II** erhält man einen **A, B, C, E** leuchtend rotviolett färbenden Farbstoff, bei Ersatz von **II** durch *para-Fuchsin* (SCHULTZ, a. a. O., S. 779) einen **A, B, C, E** blauviolett färbenden Farbstoff. Setzt man **II** mit **I** ohne Ggw. eines Lösungsm. um, erhält man ein grünes, metall. glänzendes Pulver, das **A, C** u. **B** leuchtend blauviolett färbt. Ändert man die Mengenverhältnisse u. verwendet 337 g **II** u. 140 g **I**

in 3000 g W., so erhält man ein grünes, metall. glänzendes Pulver, das **B**, **C**, **L**, **E** u. **P** rotstichig violett färbt. Aus 337 g **II** u. 210 g **I** erhält man einen leuchtend violett färbenden Farbstoff. Entsprechend erhält man Farbstoffe aus: **LAUTHS Violett** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 1036), **III**, **I** u. **Piperidin** (**IV**), dunkles Pulver, **A** graugrün, **B** u. **E** blaugrün; **Aminoazobenzol**, **III**, **I** u. **IV**, gelbrote Nadeln (aus A., F. 158—159°), **E** aus dem Suspensionsbad goldgelb; **Benzoflavin** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 909), **III**, **I** u. **V**, **A**, **C**, **E** u. **B** orange; **Chrysoidin** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 27) oder **Bismarckbraun** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 311) gelbstichig braune Färbungen liefernde Farbstoffe; **I**, **Safranin** (**VI**) (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 967) u. **W.** ein wasserlös. dunkelbraunes Pulver, **A**, **C** u. **E** leuchtend rotviolett; **V** u. **I**, **C**, **B** u. **A** rotviolett; **VI**, **W.**, **I** u. **H₂SO₄**, **B**, **C** u. **A** leuchtend violett rot; **Phenosafranin** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 958) **I**, **W.** u. **H₂SO₄** einen Farbstoff (**VII**), **A**, **C** u. **E** leuchtend violettstichig rot (durch Eindampfen des Filtrats von **VII** einen **A**, **C** u. **E** braun färbenden Farbstoff); **I**, **W.**, **H₂SO₄** u. einem **Rhodamin** (**VIII**)



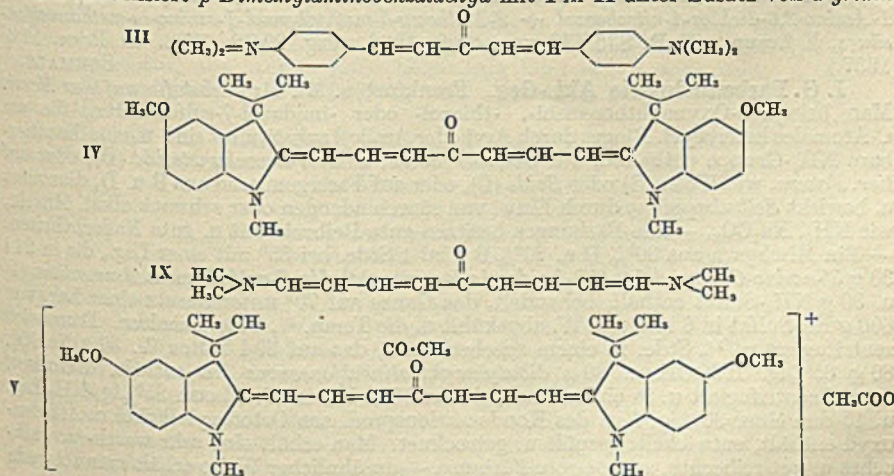
[R = CH₃, C₂H₅ oder C₆H₅] einen roten Farbstoff, **A** u. **tier. Fasern** leuchtend rot, **Celluloseesterfasern** rot mit oranger Fluorescenz; **Pararosanilin** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 779) u. **I**, in angesäuertem **W.** lösl. rotbraune M., **A** u. **tier. Fasern** leuchtend rotstichig blau; **Rhodamin 3G** (**IX**) (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 868), **W.** u. **I**, **A** u. **C** leuchtend rotviolett, bei

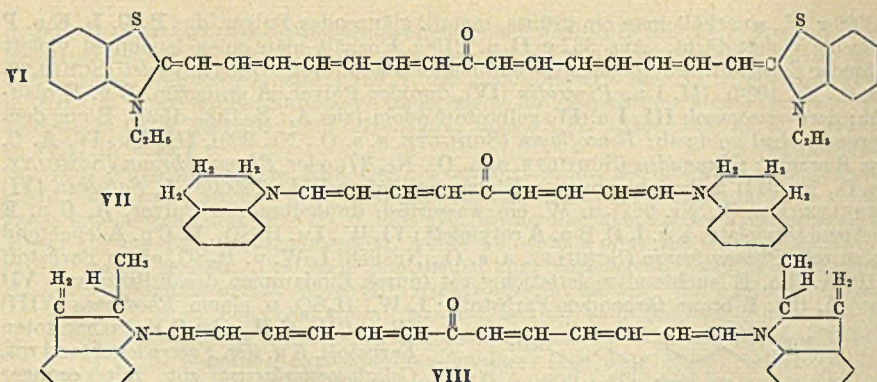
Anwendung einer größeren Menge **IX** einen blautichig roten Farbstoff; **Methylviolett 3 RA extra** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 959), **W.** u. **I**, rotbraune Nadeln, **C**, **B** u. **A** leuchtend blaviolett; **Phosphin** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 910) u. **I**, **C**, **L** u. **A** gelbbraun; **Methylviolett** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 783), **I** u. **H₂SO₄**, **A** u. **C** rotstichig blau; **II**, **I** u. **Epichlorhydrin**, blaues Pulver, **A** u. **C** blau; **Trypoflavin** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 906), **W.** u. **I**, orangebraunes Pulver, **C** u. **A** gelbbraun; **Fuchsin S** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 800), **I** oder **X** u. **W.**, wasserlös., dunkles, grün glänzendes Pulver, **C** leuchtend rotviolett; **Alkaliblau R** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 813), **W.** u. **I**, dunkelblaues Pulver, **B** u. **C** grünblau; **Säurecyanin B** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 961), **W.** u. **I**; **Primulin** (SCHULTZ, a. a. O., Nr. 932), **W.** u. **I**, orangegelbes Pulver, **A** u. **C** aus saurem oder neutralem Bade orangegelb. (E. P. 493 154 vom 15/4. 1937, ausg. 3/11. 1938.)

STARGARD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., **Polymethinfarbstoffe**. Man kondensiert **Acetoncarbonsäure** (**I**) in Ggw. von **Essigsäureanhydrid** (**II**) u. gegebenenfalls in Ggw. von Lösungsmitteln mit substituierten, N-haltigen Aldehyden, die einen arom. oder heterocycl. Kern enthalten u. bei denen die CHO-Gruppe über eine oder mehrere Äthylengruppen mit dem heterocycl. Kern verbunden sein kann. Man kann auch ungesätt., N-haltige aliph. Aldehyde zur Kondensation verwenden. Die erhaltenen Farbstoffe dienen zum Färben von **Textilstoffen**, bes. von **Acetatkunstseide** (**E**).

— Man kondensiert *p*-Dimethylaminobenzaldehyd mit **I** in **II** unter Zusatz von **Pyridin**





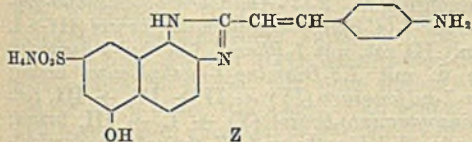
u. erhält einen violetten Farbstoff III. Aus I, II u. 1-Methyl-3-dimethyl-5-methoxyindol- ω -aldehyd erhält man einen roten Farbstoff IV, der E in gleichen Tönen wie Rhodamin färbt. Bei längerer Kondensationsdauer erhält man einen blauen Farbstoff V, der durch kurzes Erhitzen mit einer Na₂CO₃-Lsg. in einen roten Farbstoff übergeht. Entsprechend erhält man einen blauen Farbstoff VI aus *N*-Äthylbenzthiazolhexamethin- ω -aldehyd u. einen gelbstichigroten Farbstoff VII aus Tetrahydrochinolinpropenal (Absorptionsmaximum bei etwa 510 μ). Aus Dihydro- α -methylindol-*N*-pentadienal erhält man einen violettblauen Farbstoff VIII u. aus Dimethyl-*N*-propenal einen gelben Farbstoff IX. (F. P. 834 718 vom 3/3. 1938, ausg. 30/11. 1938. D. Prior. 4/3. 1937.) STARGARD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Monoazofarbstoffe*. Man grundriert pflanzliche Fasern, z. B. Baumwolle (A), mit 2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin (I) u. entwickelt mit diazotiertem 1-Aminobenzol-3-sulfonsäure-*n*-butylamid (II) oder dessen in 6-Stellung durch einwertige Reste substituierten Abkömmlingen. — Die Herst. folgender Farbstoffe auf A ist beschrieben: I \leftarrow 1-Amino-6-methoxybenzol-3-sulfonsäure-*n*-butylamid, sehr lichtecht u. gut wasch- u. kochecht leuchtend rot, oder 1-Amino-6-methylbenzol-3-sulfonsäure-*n*-butylamid, klar gelbstichig rot, oder 1-Amino-6-chlorbenzol- oder -6-phenoxybenzol- oder -(4'-chlorphenoxy)-benzol-3-sulfonsäure-*n*-butylamid oder II. (E. P. 498 534 vom 4/8. 1937, ausg. 9/2. 1939.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Monoazofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte Amine der Bzl.-Reihe, die mindestens ein Halogenatom u. mindestens eine NO₂-Gruppe im Kern enthalten, mit Formaldehyddisulfidverbb. arom. Amine. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 1-Amino-2,4,6-trichlorbenzol \rightarrow Anilin- ω -methansulfonsäure, färbt Acetalkunstseide (E) aus wss. Lsg. gelb; 1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol \rightarrow 3-Methylbenzol-1-amino- ω -methansulfonsäure, E rot; 1-Amino-2,6-dichlor-4-nitrobenzol \rightarrow 2-Methoxy-5-methylbenzol-1-amino- ω -methansulfonsäure, E braun. (F. P. 835 730 vom 25/3. 1938, ausg. 29/12. 1938. D. Prior. 17/4. 1937.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Azofarbstoffe auf der Faser*. Man bringt 5-Oxynaphthooxazol-, -thiazol- oder -imidazol-7-sulfonsäuren, die am C-Atom des heterocycl. Ringes durch Aryl oder Aralkyl substituiert sind u. eine diazotierbare NH₂-Gruppe enthalten, auf Cellulosefasern, z. B. Viscosekunstseide (D), oder auf tier. Fasern, wie Wolle (B) oder Seide (C), oder auf Fasergemische aus B u. D, diazotiert u. bewirkt Selbstkuppelung durch Einw. von säurebindenden oder schwach alkal. Mitteln, wie NH₃, Na₂CO₃. — Die Färbungen besitzen gute Reibechtheit u. gute Naßeichtheiten. — Ein Mischgarn aus 30% D u. 70% B wird 1 Stde. bei 85° mit einer Lsg., die in 24 l 30 g 3'-amino-*C*-phenyl-1,2-(*N*)-imidazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsaures Ammonium (I) u. 80 g NH₄-Sulfat enthält, behandelt, das Ganze auf 70° unter Zusatz einer Lsg. von 600 g Na-Sulfat in 6 l kaltem W. abgekühlt u. die Temp. 1/2 Stde. gehalten. Dann wird zentrifugiert u. 1/2 Stde. in einem frischen Bade, das auf 30 l kaltes W. 30 g NaNO₂, 80 g 85%ig. HCOOH u. 30 g dibutyl-naphthalinsulfonsaures Na enthält, diazotiert, darauf zentrifugiert u. in einem Bade, das auf 30 l kaltes W. 45 ccm 25%ig. NH₃-Lsg. u. 15 ccm einer 30%ig. Lsg. des Kondensationsprod. aus Octodecylalkohol u. Äthylendioxyd enthält, entwickelt, gespült u. getrocknet. Man erhält eine sehr wasch- u. walk-rechte u. gut reibechte, schöne rote Färbung. — In ähnlicher Weise erhält man folgende

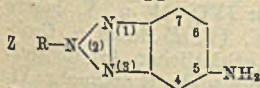
Färbungen: auf **B** + **D** mit 3'-Amino-C-phenyl-1,2-N-thiazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure ein Rot, mit einem Gemisch aus gleichen Teilen von **I** u. 3'-Amino-4'-methoxy-C-phenyl-1,2-(N)-thiazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (**II**) ein Blaurot, nachgekupfert ein Granatrot; auf **B** mit 3'-Amino-C-phenyl-1-(N)-2-oxazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure ein schönes Scharlachrot; auf **C** mit **I** ein schönes Rot; auf **B** mit **II** ein Bordeauxrot; auf **D** mit **I** ein lebhaftes Rot; auf **D** mit **I** im Zeugdruck ein Rot; auf **B** + **D** mit 3'-Amino-4'-methoxy-C-phenyl-1,2-(N)-imidazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure ein schönes Bordeauxrot von sehr guter Reib-, Wasch-, Walk-, Schweiß- u. Seewasserechtheit, nachgekupfert ein dunkles Rotviolett von verbesserter Lichtechtheit; auf **B** + **D** mit 4'-Aminobenzoyl-3'-amino-C-phenyl-1,2-(N)-imidazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure ein schönes Rot; auf **B** + **D** mit 3'-Aminobenzoyl-3'-amino-C-phenyl-1,2-(N)-imidazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure ein Scharlachrot; auf **B** + **D** mit 4'-Amino- oder 3'-Aminobenzoyl-3'-amino-4'-methoxy-C-phenyl-1,2-(N)-imidazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, mit 3''-Aminobenzoyl-4'-amino-C-phenyl-1,2-(N)-imidazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder mit 3''-Amino-4'-methoxybenzoyl-4'-amino-C-phenyl-1,2-(N)-imidazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure eine bordeauxrote Färbung; auf **B** + **D** mit 3''-Amino-4'-methoxybenzoyl-3'-amino-C-phenyl-1,2-(N)-imidazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure ein Blaurot, nachgekupfert ein Bordeauxrot; mit 3'-Amino-4'-äthyl- oder -methylsulfonyl-C-phenyl-1,2-(N)-imidazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure braunorange Färbungen; mit 3''-Amino-4'-methyl- oder -äthylsulfonylbenzoyl-3'-amino-C-phenyl-1,2-(N)-imidazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure gelbstichige rote Färbungen; auf **B** + **D** mit der Verb. **Z** ein rötliches Schwarz, mit der entsprechenden 3'-Aminoverb. ein Braun; auf **B** + **D** mit 3''-Amino-4'-methoxybenzoyl-3'-amino-C-phenyl-1,2-(N)-imidazolo-5-



oxynaphthalin-7-sulfonsäure ein lebhaftes blaustichiges Rot; auf **B** + **D** mit 3'-Amino-4'-chlor-C-phenyl-1,2-(N)-imidazolo-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure ein gelbstichiges Rot, mit der entsprechenden 4'-Methylverb. ein blaustichiges Rot. (E. P. 497 935 vom 22/6. 1937, ausg. 26/1. 1939.) SCHMALZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *o*-Oxyazofarbstoffe. Man kuppelt diazotierte *o*-Aminophenole, die in 4-Stellung eine NO₂- oder eine Methylgruppe u. in 5- oder 6-Stellung eine SO₃H-Gruppe enthalten, mit Dihalogenoxynaphthalinen, die in *o*-Stellung zur OH-Gruppe kuppeln. — Die Farbstoffe dienen zum Färben von tier. Fasern, z. B. Wolle (**B**), bes. im *Metachromverf.* (**M**). Die aus saurem Bade erhältlichen Färbungen können auch nachchromiert (**n**) werden. — Zu Schw. P. 198 709; C. 1939. I. 1259 sind folgende Farbstoffe nachzutragen: 2-Amino-1-oxyl-4-nitrobenzol-6-sulfonsäure → 5,8-Dichlor-1-oxynaphthalin (**I**), färbt **B** im **M** sehr walk- u. lichtecht grünolive, aus saurem Bade rotstichig blau, n grünolive; 2-Amino-1-oxyl-4-methylbenzol-6-sulfonsäure (**II**) → **I**, färbt **B** im **M** lebhaft marineblau, aus saurem Bade blaustichig bordorot, n sehr walk- u. lichtecht kräftig marineblau; Gemisch aus **II** u. 2-Amino-1-oxyl-4-methylbenzol-5-sulfonsäure → **I**, färbt **B** im **M** lebhaft marineblau, aus saurem Bade blaustichig bordorot, n sehr walk- u. lichtecht lebhaft marineblau. (F. P. 836 461 vom 11/4. 1938, ausg. 18/1. 1939. Schw. Prior. 15/4. 1937.) SCHMALZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Monoazofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte Amine von der Zus. **Z**, worin R einen Arylrest darstellt u. die Arylreste substituiert sein können, in Substanz oder auf einer Grundlage mit Azokomponenten. — Verwendet man sulfonierte Azokomponenten, so erhält man Farbstoffe für Wolle u. Baumwolle (**A**). Die wasserunlös.



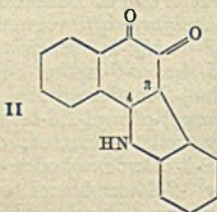
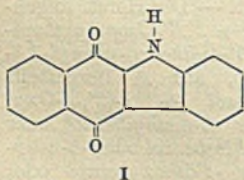
Farbstoffe werden als Pigmente oder als Lackfarbstoffe verwendet. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 5-Amino-2-phenyl-1,3-benzotriazol → 2',3'-Oxy-naphthoylaminobenzol, bordeauxrotes Pigment; 5-Amino-6-methyl-2-(2',5'-diäthoxy)-phenyl-1,3-benzotriazol → 1-(2',3'-Oxy-naphthoylamino)-2-methoxybenzol (**I**), auf **A** hergestellt bordeauxrot; 5-Amino-6-methyl-2-(4'-äthoxy)-phenyl-1,3-benzotriazol → 1-(2',3'-Oxy-naphthoylamino)-naphthalin, auf **A** hergestellt granatrot, oder -2-methylbenzol oder -4-methylbenzol oder -4-methoxybenzol oder -3-chlorbenzol oder -4-chlorbenzol oder -3-nitrobenzol oder -2-methyl-4-chlorbenzol oder -2-äthoxybenzol oder -4-äthoxybenzol oder -2-methyl-4-methoxybenzol oder -2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol oder -2,5-dimethoxybenzol

oder I oder 2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin. Die Farbstoffe können auch im Zeugdruck auf A hergestellt werden. (F. P. 836 462 vom 11/4. 1938, ausg. 18/1. 1939. Schwz. Prior. 16/4. 1937.)

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Mordecai Mendoza, Blackley, Manchester, England, Diazofarbstoffe. Man kuppelt 1 Mol. 1,3-Diaminobenzol (II) oder dessen zweimal kupplungsfähige Derivv. mit 1 Mol. einer diazotierten Aminosalicilsäure u. 1 Mol. diazotierter 4-Amino-4'-nitrodiphenylamin-2'-sulfonsäure (III). — Die Farbstoffe färben Leder jeder Gerbart in gleichmäßigen, gut licht- u. waschechten braunen Tönen. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 1-Amino-2-oxynaphthol-3-carbonsäure-5-sulfonsäure (I) → II ← III, färbt schokoladebraun; I → 1,3-Diamino-4-methylbenzol ← III, färbt etwas rotstichiger braun; I → 1,3-Diamino-4-chlorbenzol ← III, färbt mittelbraun; I → 1,3-Diamino-4-nitrobenzol ← III, färbt gelbbraun; 1-Amino-4-oxynaphthol-5-carbonsäure → II ← III, färbt negerbraun. (E. P. 499 322 vom 21/7. 1937, ausg. 16/2. 1939.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Swanie S. Rossander, Wilmington, Del., V. St. A., Diazofarbstoffe.** Man kuppelt 1 Mol. eines tetrazotierten 1-Amino-3- oder -4-(3'- oder -4'-aminobenzoylamino)-benzols mit 2 Mol. einer 2-Aminobenzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. — Die Farbstoffe färben Cellulosefasern, z. B. Viscosekunstseide (D), substantiv. Die Färbungen werden nach Diazotieren auf der Faser u. Entwickeln mit 2-Oxynaphthalin (III) oder andern Entwicklern sehr waschecht. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 2-(4'-Aminobenzoylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (I) ← 1-Amino-2-chlor-4-(4'-aminobenzoylamino)-benzol (II) → I, färbt D nach Diazotieren u. Entwickeln mit III rot, mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon orange, mit Acetessigsäureanilid orange u. mit 1,3-Diamino-4-methylbenzol braun; 2-(3'-Aminobenzoylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (IV) ← II → IV, → III, rot; I ← 1-Amino-2,5-dimethoxy-4-(4'-aminobenzoylamino)-benzol (V) → I, → III, braun; IV ← V → IV, → III, braun; I ← 1-Amino-2,5-dimethoxy-4-(3'-aminobenzoylamino)-benzol (VI) → I, → III, braun; IV ← VI → IV, → III, braun; I ← 1-Amino-2-methyl-5-methoxy-4-(4'-aminobenzoylamino)-benzol (VII) → I, → III, braun; IV ← VII → IV, → III, braun; I ← 1-Amino-4-(4'-aminobenzoylamino)-benzol-2-sulfonsäure (VIII) → I, → III, orange; I ← 1-Amino-3-(4'-aminobenzoylamino)-benzol-4-sulfonsäure (IX) → I, → III, orange; I ← 1-Amino-3-methoxy-4-(4'-aminobenzoylamino)-benzol (X) → I, → III, scharlachrot; IV ← X → IV, → III, scharlachrot; I ← 1-Amino-4-methoxy-3-(4'-aminobenzoylamino)-benzol (XI) → I, → III, scharlachrot; IV ← XI → IV, → III, scharlachrot; I ← 1-Amino-4-(4'-aminobenzoylamino)-naphthalin (XII) → I, → III, rot; IV ← XII → IV, → III, rot; IV ← VIII → IV, → III, orange; IV ← IX → IV, → III, orange; I ← 1-(4'-Aminobenzoylamino)-2-aminonaphthalin (XIII) → I, → III, rot; IV ← XIII → IV, → III, rot. (A. P. 2 144 463 vom 3/7. 1937, ausg. 17/1. 1939.)

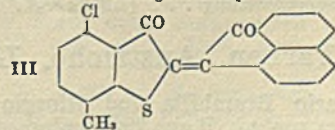
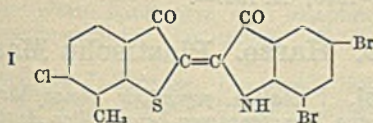
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Küpenfarbstoffe. Man erhitzt Naphthochinone mit 1,2,3-Triazolderivv. arom. o-Diamine, gegebenenfalls unter Zusatz eines Oxydationsmittels u. zweckmäßig in Ggw. indifferenten Lösungsmittel. α-Naphthochinone liefern hierbei Verbb. von der Zus. I, β-Naphthochinone solche von der Zus. II. Die Farbstoffe dienen zum Färben von Wolle (B) u. Baumwolle (A) aus der Küpe. — Ein Gemisch aus 16 g α-Naphthochinon (III), 1,2,3-Benzotriazol (IV) u. 60 g Nitrobenzol (V) wird 75 Min. zum Sieden erhitzt, wobei lebhaft N₂ entweicht. Das Rk.-Prod. bildet nach dem Umkrystallisieren aus o-Dichlorbenzol gelbe Nadelchen, die mit dem nach A. P. 1 763 216, C. 1930. II. 1779 erhältlichen 2,3-Benzobenzolchinon-1,4 ident. sind. Entsprechend erhält man Farbstoffe aus: β-Naphthochinon (VI), IV u. V, braune Krystalle (IX), B braun; β-naphthochinon-4-sulfonsäurem K, IV, K-Acetat u. Cyclohexanol, B braun; VI, der aus 1,2-Diaminonaphthalin (VII) erhältlichen Aziminoverb. u. V, braune Nadeln, B braunoliv; VI, der Aziminoverb. aus 1,2-Diamino-4-chlorbenzol u. V, B braun; VI, der Aziminoverb. aus 1,2-Diamino-4-benzamidoanthrachinon u. V, rotstichig braune Nadeln, A braunorange; VI, der Aziminoverb. aus 1,2-Diaminobenzol-4-carbonsäure u. V, braune Krystalle; VI, der Aziminoverb. aus 1,2-Diamino-4-nitrobenzol u. V, braune



Krystalle (bei Verwendung von III an Stelle von VI, gelbe Nadeln); VI, der Aziminoverb. aus 3,4-Diaminodiphenyl u. V, B braun; VI, der Aziminoverb. aus 3,3'-Diaminobenzidin u. V, A rotstichig braun; VI, der Aziminoverb. aus 1,2-Diamino-4,6-dichlorbenzol u. V, rotstichig braune Krystalle, B rotstichig braun; VI, der Aziminoverb. aus 1,2-Diamino-4-chlor-naphthalin u. V, große Nadeln, B olivbraun; VI, der Aziminoverb. aus 2,3-Diamino-naphthalin u. V, braune Täfelchen, B braunviolett; VI, V u. der Aziminoverb. aus 1,2-Diamino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin, braune Nadeln, B tiefbraun; VI, V u. der Aziminoverb. aus 1,2-Diamino-4-äthoxybenzol, B braunrot; 7-Acetylamino-1,2-naphthochinon, der Aziminoverb. aus VII u. V, braune Täfelchen, B grünstichig grau. — Man kann auch so verfahren, daß man ein Gemisch aus VI, IV, PbO₂ u. Etsessig (VIII) kurze Zeit unter Rühren erhitzt, worauf sich eine Zwischenverb. in Form gelber Nadeln abscheidet. Nach Zusatz einer weiteren Menge VIII wird weiter erhitzt, wobei lebhaft N₂ entweicht u. die Zwischenverb. wieder in Lsg. geht. Nach 2-std. Erhitzen ist die Rk. beendet u. man erhält einen braunen Farbstoff, ident. mit IX. Entsprechend erhält man aus 8-Chlor-1,4-naphthochinon, IV, VIII u. gesätt. wss. FeCl₃-Lsg. eine gelbe Zwischenverb. (orangegelbe Krystalldrusen aus Chlorbenzol), die beim Erhitzen mit Diphenyläther auf etwa 240° in einen Farbstoff übergehen, der aus V in roten Nadeln krystallisiert. (F. P. 830 145 vom 29/11. 1937, ausg. 21/7. 1938. D. Prior. 3/12. 1936.)

STARGARD.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Arthur Lawrence Fox, Woodstown, N. J., V. St. A., Leukoverbindungen indigoider Farbstoffe. Man red. thionaphthenindolindigoider Farbstoffe, die im arom. Teil des Thionaphthenkerns durch Halogen, niedere Alkyl- oder niedere Alkoxygruppen substituiert sind, mit einem Alkalihydrosulfit in wss. Lsg. ohne Zusatz alkal. reagierender Stoffe, so daß die Red.-Lsg. schwach saure Rk. zeigt. Man erhält Leukoverbb., die gegen Oxydation durch Luft beständig u. zum Teil in warmer 3%ig. NaOH-Lsg. lösl. sind. Sie finden im Zeugdruck Verwendung. — Man erhitzt 1 g purpurroten 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(6'-chlor-7'-methylthionaphthen)-indigo (I) auf dem sd. W.-Bad mit einer Lsg. von 4 g Na-Hydrosulfit (II) in 50 g Wasser. Nach Beendigung der durch Farbtonänderung kenntlichen Red. filtriert man die Leukoverb. ab u. wäscht mit verd. HCl. Die Leukoverb. ist ein graues Pulver, das in Berührung mit Luft grauschwarz wird. Entsprechend erhält man aus II u.: dunkelblauem 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(5',7'-dimethylthionaphthen)-indigo eine blauschwarze, an der Luft schwarz werdende Leukoverb.; aus purpurrotem 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(4'-methylthionaphthen)-indigo eine grüne Leukoverb.; aus purpurrotem 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(4'-methylbromthionaphthen)-indigo eine blauschwarze, an der Luft tiefblau werdende Leukoverb.; aus purpurrotem 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(4'-chlor-7'-methylthionaphthen)-indigo eine stumpfblaue Leukoverb.; aus purpurrotem 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(5'-methylthionaphthen)-indigo eine stumpfblaue Leukoverb.; aus purpurrotem 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(7'-chlorthionaphthen)-indigo eine lavendelfarbene Leukoverb.; aus purpurrotem 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(4',5',6',7'-tetramethylthionaphthen)-indigo eine graugrüne Leukoverb.; aus purpurrotem 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(4',7'-dimethyl-5'-chlorthionaphthen)-indigo eine graue, an der Luft stahlgrau werdende Leukoverb.; aus rötlichem 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(4'-methyl-5'-brom-7'-isopropylthionaphthen)-indigo eine schwarze Leukoverb.; aus rotem Acenaphthen-4-chlor-7-methylthionaphthenindigo (III)



eine ziegelrote Leukoverb.; aus violetter 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(4',7'-dimethylthionaphthen)-indigo eine rotstichig braungraue, an der Luft blau werdende Leukoverb.; aus 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(4'-methyl-6'-chlorthionaphthen)-indigo eine grüne, an der Luft blau werdende Leukoverbindung. An Stelle der genannten indigoiden Verb. können auch substituierte 2-Thionaphthen-3'-indolindigos, 2-Indolacenaphthenindigos, 2-Thionaphthenacenaphthenindigos, ferner 2-(5,7-Dibromindol)-2'-(4'-methyl-6'-chlorthionaphthen)-indigo, 6-Äthoxy-2-thionaphthenacenaphthenindigo, β-Naphthochinon-2-indolindigo oder 4-Brom-2-α-naphtholthionaphthenindigo verwendet werden. Geeignete Druckpasten unter Verwendung der erhaltenen Leukoverbb. erhält man aus 20 g einer 8%ig. Suspension der Leukoverb., 9,1 g K₂CO₃ (IV), 6,6 g Na-Formaldehydsulfoxylat (V), 10 g Glycerin u. 54,3 g Verdickungsmittel (VI) oder aus 20 g Leukoverb. (12,5%ig.

Paste), 17 g IV, 12 g V, 3 g Diäthylenglykol (VII) u. 48 g VI oder auch ohne Zusatz an Red.-Mittel aus 20 g Leukoverb. (12,5%ig. Paste), 10 g IV, 3 g VII, 65 g VI u. 2 g NaOH. Den Druckpasten kann man gegebenenfalls 1% FeCl₂·4 H₂O zusetzen. (A. P. 2 136 428 vom 21/10. 1935, ausg. 15/11. 1938.)

STARGARD.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Alfred J. Johnson, Woodstown, N. J., und George C. Strouse, Wilmington, Del., V. St. A., *Schwefel-farbstoffe*. Man erhitzt Verb., die in Schwefelfarbstoffe übergeführt werden sollen, mit einem Gemisch aus Alkalipolysulfid u. einem Äthyl- oder Diäthylenglykolmono-alkyläther, das mehr W. enthält, als eine aus krystallwasserhaltigem Alkalisulfid u. Schwefel hergestellte Alkalipolysulfidlg. auf Grund des Krystallwassergeh. besitzt, u. dessen Kp. zwischen 103 u. 125° liegt. Der W.-Geh. des Polysulfidgemisches kann 25—75% betragen. Die Farbstoffe färben Baumwolle (A) aus dem Na₂S-Bade. — Man erhitzt 25 g 2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin mit einer Lsg., die durch Erhitzen eines Gemisches aus 85 g Na₂S·9 H₂O (I), 42 g S (II), 60 g W. u. 14 g Äthylenglykolmono-äthyläther („Cellosolve“) (III) hergestellt wurde, unter Rückflußkühlung 12 Stdn. zum Sieden (105—106°). Das durch Verdünnen des Rk.-Gemisches u. Durchblasen von Luft oder Aussalzen erhältliche Rohprod. wird durch Behandeln mit Luft oder anderen oxydierend wirkenden Mitteln aufgearbeitet. Man erhält ein bronzefarbenes Pulver, A leuchtend blau. Ohne Zusatz von III erhält man Farbstoffe, die in stumpfen, grünstichig blauen Tönen, bei Zusatz einer großen Menge III u. wenig W. Farbstoffe, die in weniger wasch- u. lichtechten, rotstichigeren Tönen färben. In entsprechender Weise erhält man Farbstoffe aus: I, II, III u. dem noch feuchten Leukindophenol, das man durch Red. des durch Oxydieren eines Gemisches aus p-Aminophenol (IV) u. 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure erhältlichen Indophenols hergestellt hat, A leuchtend blaugrün. Bei Zusatz von Cu oder Cu-Salzen erhält man gelbstichigere Färbungen liefernde Farbstoffe. Ohne Zusatz von III erhält man Farbstoffe, die in stumpfen, gelbstichigen Tönen färben, bei wesentlich längerer Rk.-Dauer u. in geringerer Ausbeute. Aus I, II, III u. dem noch feuchten Leukoindophenol aus IV u. 1-Phenylaminonaphthalin-8-sulfonsäure erhält man ein dunkelgrünes Pulver, A leuchtend gelbgrün. Verwendet man eine alkoh. Alkalipolysulfidlg., so verlängert sich die Rk.-Dauer erheblich u. man erhält stumpfere u. blaustichigere Färbungen liefernde Farbstoffe. An Stelle der Leukindophenole können auch Indophenole, OH-gruppenhaltige arom. Amine oder Aminophenazine verwendet werden. (A. P. 2 125 924 vom 13/11. 1936, ausg. 9/8. 1938.)

STARGARD.

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Verbindungen ohne Farbstoffcharakter d. organ. Technologie. Pharmazent. Präparate, Hormone . . . Dargest. an Hand d. systemat. geordn. u. mit krit. Anm. vers. dt. Reichs-Patente mit bes. Berücks. ausländ. Patente. Begr. v. Paul Friedlaender. Fortgef. v. Hans Ed. Fierz-David, Pharmazent. T., bearb. v. Max Dohrn. T. 22. Umfassend d. Anmeldungen d. J. 1935 einschl. d. vorher ausgelegten u. seither noch nicht in Form d. dazugehör. Patente berücks. Anmeldungen, Hälfte 1. 2. Mit vollst. Reg. d. Hälfte 1 u. 2. Berlin: J. Springer. 1939. 4°. Hälfte 1 u. 2 zus. M. 258.—

22, 1. Zwischenprodukte d. organ. Technologie. Pharmazent. Produkte. (LXXIX, 740 S.) M. 128.— 22, 2. Organ. künstl. Farbstoffe, Färbe- u. Druckverfahren, Gerberei, Faserveredelung . . . (LXXIX S., S. 741—1899) M. 194.—

XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

Mario Brambilla und Giorgio Balbi, *Verhalten gegenüber atmosphärischen Agenzien von mit Öl aus Traubenkernen und aus Tomatensamen hergestellten Anstrichen im Vergleich zu mit Leinöl hergestellten Anstrichen*. Das Öl aus Traubenkernen hat sich für die Herst. von Anstrichen unter Verwendung von Mennige, Zinkoxyd usw. gut bewährt, während das Öl aus Tomatensamen weniger widerstandsfähig ist. (Chim. e Ind. [Milano] 20. 591—94. Sept. 1938. Genua, Univ.)

GIOVANNINI.

J. Rinse und H. V. Takes, *Die Wasseraufnahme von Leinölfarben*. Verss. ergaben, daß die Pigmente u. die Bindemittel einen bedeutenden Einfl. auf die W.-Aufnahme ausüben. Bleimennige u. Bleiweiß bewirken, vor allem in den ersten Tagen, eine niedrigere W.-Aufnahme als Eisenoxyd u. Zinkweiß. Bes. günstig ist der Einfl. von Graphit auf Bleimennigefarbe, weil dadurch die W.-Aufnahme beträchtlich zurückgedrängt wird; dagegen vergrößern Zinkweiß u. Fe₂O₃ die Quellung. Bei Standölfarben ist die Menge der in W. lösl. Oxydations- u. Hydrolyseprodd. des Farbfilmes geringer als von

gekochten Ölfarben. Merkwürdig ist, daß die Farbstoffe keinen Einfl. auf die Größe der Materialverluste ausüben. Die Bldg. von chem. Verbb. zwischen Farbstoff u. Bindemittel wie bei Bleiweiß, Bleimennige u. Zinkweiß hat also keinen Einfl. auf die Materialverluste. Dagegen bleiben Filme von diesen Farben äußerlich in besserem Zustand als die mit indifferenten Farbstoffen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß nach längeren Trockenzeiten als 14 Tage ein Einfl. der Pigmente auf die gelösten Bestandteile gefunden wird. (Verfkroniek 12. 26—29. Febr. 1939. Haarlem.) GROSZFELD.

—, *Blei in Emailfarbenbindemitteln. Einfluß der Harzsorte.* Verss. mit Lacken aus reinem u. modifiziertem Phenolharz, geschmolzenem Kongokopal u. Glycerin-Harzester, die mit 0, 0,5, 1,0 u. 2,5% Pb in Form von PbO verkoacht u. mit Titanpigment, Toluidintoner u. Chromgrün pigmentiert wurden. Prüfung auf Trockendauer, W.-Beständigkeit, Gasfestigkeit, Glanz, Witterungsbeständigkeit usw. Haltbarkeit der Harzester- u. reinen Phenolharzlacke nimmt mit steigendem Pb-Geh. ab, während Kongokopallacke die bessere Haltbarkeit bei höherem Pb-Geh. zeigen. Mit Ausnahme der Kopallacke nimmt die Beständigkeit der Lacke gegen heißes u. kaltes W. sowie gegen Seifenlsgg. mit steigendem Pb-Geh. ab. Bei Herst. der Lackfarbenbindemittel daher ratsam, nur bei Kongokopallacken viel Pb zuzusetzen, in Harzester- u. 100%ig. Phenolharzlacken dagegen möglichst wenig Pb anzuwenden. In modifizierten Phenolharzlacken stellt etwa 1% Pb die Optimalmenge dar. Bei angeriebenen Lackfarben wirkt Pb günstig auf Benetzung u. Trockenfähigkeit, beeinträchtigt jedoch Verlauf u. begünstigt das Schwimmen von Chromgrün. (Paint, Oil chem. Rev. 100. Nr. 23. 135—41. Amer. Paint J. 23. Nr. 3 A. 18—22. 10/11. 1938.) SCHEIFELE.

A. Foulon, *Die Bedeutung der Metallseifenbildung bei aktiven Pigmenten.* Seifenbldg. im Lack begünstigt Lagerbeständigkeit infolge erhöhter Bindemittelviscosität usw. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 35. 539—42. Dez. 1938.) SCHEIFELE.

Kazimierz Hołowiecki, *Die Entfärbung von extrahierten Naturharzen.* Überblick über die wichtigsten Verfahren. Nach einer poln. Meth. zur Entfärbung extrahierter Kolophoniumharze benutzt man eine Mischung von 5% A-Kohle u. 95% poln. Entfärbungserden. Als Lösungsm. bewähren sich bes. CCl₄ u. Bzn. mit 15% Pentan. Die Entfärbungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Rk.-Temp. (am besten 65—90°), der Konz. des Farbstoffs im Harz, der Menge u. Zus. des Entfärbungsmittels sowie der Konz. des Harzes im Lösungsm. (am günstigsten 50%). Es empfiehlt sich, das Entfärbungsmittel nicht auf einmal, sondern portionsweise mit 1/2-std. Zwischenräumen zuzusetzen (2-std. Entfärbung genügt meist). Die Ggw. von W. erweist sich als sehr nachteilig u. kann die Rk. ganz unterbinden. Das Entfärbungsmittel läßt sich durch Extraktion mit heißem A. regenerieren. (Przemysł Chem. 22. 66—71. März 1938. Warschau, Chem. Forsch.-Inst.) POHL.

D. L. Gamble, *Konsistenzmessungen in der Anstrichfarbenindustrie.* (Amer. Soc. Test. Mater., Sympos. Consist. 1937. 15—22. 29/6. — C. 1938. II. 3753.) SCHEIFELE.

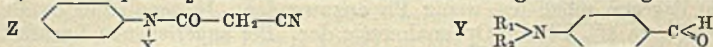
Pradyuman Sheel, London, *Tempera-, Wasserfarben oder dergleichen.* Der bei Gewinnung des Sesamöles zurückbleibende Preßkuchen wird, gegebenenfalls nach Bleichen mit Cl₂-W. in heißem W. eingeweicht, dann zu einer Paste vermahlen u. diese nach Vermischen mit einem Konservierungsmittel, wie Kresol, einem Füllstoff, wie Kreide, einem Bindemittel, wie Leim, u. mit Borax u. einem Pigment getrocknet. In ähnlicher Weise kann man eine ölgebundene W.-Farbe unter Zusatz einer Leinöl-Kolophoniumemulsion herstellen. (E. P. 496 171 vom 28/2. 1938, ausg. 22/12. 1938.) SARRE.

Mortimer J. Strauss, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Anstrichmasse*, deren Filme bei Temp. bis 200° ihre Elastizität behalten u. starke Vibrationen aushalten. Man löst *Schellack* in Alkalien, schöpft das Wachs ab, fällt mit Säuren, löst den vorher mit W. gewaschenen Nd. in A. zu einer sirupartigen M., läßt 1 Woche bis 1 Monat bei öfterem Durchrühren stehen u. entfernt die zusammengeballten Verunreinigungen, indem man die M. durch ein feines Maschensieb hindurchtreibt. Durch diese Behandlung werden Elastizität, Glätte u. das Haftvermögen der Anstrichmasse auf Metall u. Holz verbessert. Man kann *gepulverte Kieselerde* oder *Silicate*, vorzugsweise faserige Stoffe wie *Asbest* zusetzen u. erhält Farben, die *benzin-, öl-, chlorfest* sind, starke Abkühlung aushalten u. z. B. zum Ausfüllen der Nähte von *Flugzeugbenzintanks* dienen. (A. P. 2 140 657 vom 25/1. 1937, ausg. 20/12. 1938.) BÖTTCHER.

Pinchin Johnson & Co., Ltd., London, und Eric Albert Bevan, Ireby in Lonsdale, England, *Herstellung von wäßrigen Anstrich- und Imprägniermassen.* Man löst

die *Kondensationsprodd.* aus *fetten Ölen* u. *Maleinsäureanhydrid*, vorzugsweise diejenigen im Verhältnis 1 : 3 Mol. in alkal. Lsgg., z. B. *Ammoniakwasser*, auf. Beispiel: Zu 1 kg Kunstharz, entstanden durch 2-std. Erhitzen von 1 Mol. Leinöl mit 3 Mol. Maleinsäureanhydrid auf 220° (SZ. 105), werden 9 ccm Kobaltnaphthenatlg. (mit 6% metall. Co) gegeben. Die Mischung wird auf etwa 60° erhitzt, 1 l W. gleicher Temp. zugesetzt u. unter Rühren 280—330 ccm Ammoniakwasser (0,880) nach u. nach zugegeben, bis die zuerst gebildete dicke Emulsion sich verflüssigt hat u. klar geworden ist. 200 g dieser wss. Lsg. (Viscosität 388 Poisen bei 25°) werden in einem Schnellrührer mit 10 g einer wss., 45%₁₀g. Paste eines mittleren *Chromgrünes* gemischt u. die Farbe (I) mit 30 ccm W. verdünnt. Die I trocknet bei 93° nach 1 Stde. zu einem harten u. unlösl. Anstrich, an der Luft nach 2—3 Tagen. Die I können als Druckfarben in *Baumwoll-* oder *Kunstseidendruck*, zur Herst. von *Emailen*, *Grundierungen*, *Porenfüllern*, *Kilten*, auch zu *Klebstoffen*, für *wasserdichte Papiere* usw. verwendet werden. (Aust. P. 105 537 vom 22/4. 1938, ausg. 10/11. 1938. E. Prior. 6/5. 1937.) BÖTTCHER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Kondensationsprodukte*. Man kondensiert Verbb. der Zus. Z, worin X, H oder Alkyl ist, mit Aldehyden der Zus. Y, worin R₁, u. R₂ eine verätherte oder mit anorgan. oder organ. Säuren ver-



esterte Alkylgruppe, R₁ auch eine Alkylgruppe bedeuten. Die erhaltenen gelb bis orange gefärbten Kondensationsprodd. dienen zum *Färben* von *Lacken* aus *Natur-* oder *Kunstharzen*, aus *Nitro-* oder *Acetylcellulose*, von *plast. Massen* aus *Harnstoff-* oder *Phenol-Formaldehydkondensationsprodd.* u. von *Acetalkunstseide* (E). — Man erhitzt eine Lsg. von 160 g *Cyanessigsäureamid* (I) u. 207 g *4-N-Äthyl-N-methoxyäthylaminobenzaldehyd* (II) in 2500 g A. nach Zusatz einer Spur *Piperidin* oder *Na-Alkoholat* am Rückflußkühler zum Sieden. Das abgeschiedene gelbe, in Aceton oder Essigsäureäthylester mit gelbgrüner Farbe lösl. Rk.-Prod. färbt E aus wss. Suspension gelbgrün. Ähnliche Farbstoffe erhält man entsprechend aus II u. *Cyanessigsäurediäthyl-* oder *-oxäthylanilid* sowie aus II u. *Cyanessigsäure-o-anisidid* (IV), E waschecht gelbgrün. Verwendet man an Stelle von II dessen aus *1-Aminobenzol-3-sulfonsäure* hergestellte *Benzylidenverb.*, kann die Kondensation mit den *Cyanessigsäurearyliden* in wss. Lsg. erfolgen. Farbstoffe mit ähnlichen Eigg. erhält man weiter bei Ersatz von II durch *4-N-Methyl-N-methoxyäthylbenzaldehyd*, u. bei Ersatz von IV durch *Cyanessigsäure-p-anisidid*, *-p-kresidid* oder *-m-toluidid*. (F. P. 831 461 vom 30/12. 1937, ausg. 5/9. 1938. Schwz. Prior. 9/1. 1937.) STARGARD.

Shell Development Co., San Francisco, üb. von: **Leo V. Steck**, Piedmont, und **Franklin A. Bent**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Polyvinylharzlacke*, welche als Lösungsmittel *ungesätt. Ketone* (I) der Formel C_nH_{2n-2}O, z. B. *2-Methylpenten-2-on-4*, *3-Methylhepten-3-on-5*, *2-Methylbuten-1-on-3*, *Buten-1-on-3*, *Penten-2-on-4*, deren Homologe, Isomere u. Substitutionsprodd. enthalten, ergeben bes. säure- u. alkalifeste Filme ohne die Mithilfe von Celluloseestern oder -äthern. Die I zeigen im Vgl. mit gesätt. Ketonen größere Verträglichkeit mit KW-stoffen, höheren Flammpunkt u. bessere Löslichkeit für Polyvinylharze. Beispiele: 1. 20 (%) *Mischpolymerisat* (II) aus *Vinylchlorid* (85—88%) u. *Vinylacetat*, 40 *2-Methylpenten-2-on-4* (III), 32 *Toluol* (IV), 8 *Xylol* (V). — 2. 20 II, 10 *Tilandioxyd*, 26 III, 7 *Methyläthylketon*, 5 *1,7-Dimethylpentadien-2,5-on-4*, 25 IV, 6 V. — Die Lacke können auf *Metall*, *Holz*, *Papier*, *Filt*, *Stein*, als *Klebstoff* für *Schichtglas*, *Holz*, *Papier*, *Asbestplatten* sowie zum *Lackieren* von *Futtersilos* u. *Bierkannen* verwendet werden. (A. P. 2 145 464 vom 22/3. 1937, ausg. 31/1. 1939.) BÖTTCHER.

W. K. Iljuchin, USSR, *Ölasphallacke*. Asphalt wird mit Kolophonium verschmolzen u. die Schmelze mit etwa 20% Leinöl versetzt. Die Mischung wird hierauf stufenweise auf 130—280° erhitzt u. abgekühlt. Die abgekühlte M. wird in auf 200 bis 220° erhitztes oxydiertes oder polymerisiertes Leinöl eingetragen, dann 1 Stde. auf 150—280° erhitzt, auf 130—180° abgekühlt u. mit Siccativen u. den üblichen Lösungsmitteln vermischt. (Russ. P. 53 884 vom 1/8. 1936, ausg. 30/9. 1938.) RICHTER.

Shell Development Co. Inc., üb. von: **Franklin A. Bent** und **Simon N. Wik**, Berkeley, und **William Ponig**, San Francisco, V. St. A., *Lacklösungsmittel*, bestehend aus aliph. Ketonen (I), einer kleinen Menge von Estern, einem Alkohol (II) u. aromat. u. aliph. KW-stoffen, wobei die Menge der aromat. KW-stoffe (III) gleich oder größer als die der aliph. ist. Man löst 8% *Nitrocellulose* in einer Mischung von 12 (Gewichts-%)

von I, 5 II u. 83 III. (Can. P. 376 254 vom 22/3. 1937, ausg. 6/9. 1938. A. Prior. 40/4. 1936.) BÖTTCHER.

Hercules Powder Co., übert. von: **Joseph N. Borglin**, Wilmington, Del., V. St. A., *Reinigen von Harz*. Man leitet SO_2 in *Aceton* (I) unter Kühlen auf 0° so lange ein, bis Vol.-Verdopplung eingetreten ist. Mit dieser 50%_{ig} Lsg. von SO_2 in I wäscht man im Gegenstrom während 5 Stdn. eine 13,5%_{ig} Lsg. von Harz FF (amerikan. Klassierung) u. entfernt so die färbenden Stoffe. Das Harz hat dann den Grad I. An Stelle von I können A., *Methylalkohol*, *Äthylacetat*, *Essigsäure* treten. (A. P. 2 145 335 vom 23/2. 1934, ausg. 31/1. 1939.) BÖTTCHER.

Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H., Dortmund-Eving, *Harzartige Kondensationsserzeugnisse*. Mischungen aus *Harnstoff* (I), *Phenylthioharnstoff* (II) u. CH_2O (III) werden in Ggw. von Kondensationsmitteln erhitzt, z. B. 152 (Teile) II, 120 I in 480 III (41%_{ig} wss. Lsg.) gelöst mit 18 *Hexamethylentetramin* 10—30 Min. auf 80—95°, worauf das W. im Vakuum abdest. wird. Durch 6—8-std. Erhitzen auf etwa 80° erhält man ein nach dem Abkühlen leicht pulverisierbares Harz. (E. P. 499 091 vom 28/4. 1938, ausg. 16/2. 1939.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Paul Schlack**, Berlin-Treptow, *Harzartige, stickstoffreiche Amine*. Man läßt bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. auf NH_3 oder Mono- oder Polyamine bzw. ihre Salze, die an bas. N mindestens 2 reaktionsfähige Stellen haben, verhältnismäßig niedrigmol. Verbb., die im Mol. mehr als eine Alkylenoxyd- oder Alkylenimin- oder Alkylenulfidgruppe enthalten, einwirken. Verwendet man freie Basen, so müssen 2 oder mehr an N gebundene, ersetzbare H-Atome vorhanden sein; verwendet man Salze, so kann man auch von tert. Polyaminen ausgehen. Als Ausgangsstoffe sind u. a. genannt: *Butadien-*, *Isopren-*, *Diallyl-*, *Limonendioxyd* (V), *p-Phenylendioxypropen-*, *2,7-Naphthylendioxypropenoxyd*, *Diglycidäther* (I), *Diglycidthioäther*, *Dioxyde von Dichlorhydrinmannit*, von *Crotonsäureglykolester*, von *Dicrotonyläthylendiamin*, *Dipropenoxyde von p-Dioxydiphenylpropan* oder *Diresorcinylessigsäure*, *Tetramethylpiperazinodipropenoxyd* (II); *Polyalkylenimine*, die durch Hydrohalogenidabspaltung aus Alkylpolyaminhalogeniden erhalten werden; *Alkylenulfide*, die durch Einw. von Alkylenoxyden auf S abspaltende Verbb., wie *Thiocyanate* oder *Harnstoffe*, erhalten werden; *Amine*, wie *Äthyl-*, *Cyclohexylamin*, *Dimethylaminhydrochlorid*, *Benzyl-*, *Dodecylamin*, *symm. Dimethyläthylendiamin*, *Tetramethyläthylendiaminhydrochlorid*, *Dodecyläthylendiamin*, *Piperazin* (III), *Triäthylentetramin* (IV), *Aminoessigsäure*, *Aminoessigsäure-n.-propylester*, *Aminoäthansulfonsäure*, *Guanidin*, *Anhydroprodd. aus 2 Moll. Acetylaceton* oder *Acetessigester u. 1 Mol. IV*. In Polyaminen können eine oder mehrere prim. oder sek. Aminogruppen durch Acylgruppen oder durch Kondensation mit Carbonylverbb. blockiert sein; man kann diese Aminogruppen nach der Rk. durch Hydrolyse oder Red. wieder freisetzen. Die Kondensationsprodd. können durch nachträgliche Einführung verschiedenartigster Substituenten (Acylierung, Alkylierung, Quaternärmachen, Überführung von prim. oder sek. Aminogruppen in Thiocarbamatgruppen oder Amidosulfonsäuregruppen, Xanthogenierung, Kondensation mit Benzaldehydsulfonsäure u. dgl.) hinsichtlich Löslichkeit u. chem. Beschaffenheit weitgehend abgewandelt werden. Die Prodd. sind ohne definierten F. u. stellen zähe Fl. oder weiche bis harte Harze dar. Sie eignen sich als *Textil-*, *Färberei-*, *Druckereihilfsmittel*, für die Herst. von *Insekticiden*, *Klebstoffen*, *plast. Massen*, *Heilmitteln*, u. können auch als *Ndd. oder Überzüge auf Papier*, *Leder*, *Fasern*, *Garnen* usw. erhalten u. auf diesen nachbehandelt, z. B. alkyliert werden; sie können *Spinnlsgg.* zugesetzt werden u. ermöglichen dann die *Färbung* von z. B. *Acetatseide* mit Wollfarbstoffen. — 1 Mol. I in 90%_{ig} alkoh. Lsg. wird mit 1 Mol. III unter Kühlung umgesetzt, nach 1 Stde. für mehrere Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdest. des Lösungsm. erhält man ein zähes, schwach gefärbtes Harz, das in verd. Essigsäure u. vielen organ. Lösungsmitteln lösl. ist. Man kann es in Mengen von 5—10%_{ig} zu Spinnlsgg. von *Acetylcellulose* zusetzen. — Aus II u. *symm. Dioxyäthyläthylendiamin* ein stark bas. Harz, das mit Dimethylsulfat noch alkyliert werden kann. — *Viscoseseide* wird mit einer 10%_{ig} Lsg. von *Diäthylentriamin* getränkt u. mit *Erythrendioxyd* nachbehandelt. Die Faser hat nun starke Affinität zu sauren Wollfarbstoffen. — Aus V (C. 1911. II. 1279) u. III ein Prod., das mit *Celluloseäthern* kombiniert werden kann. (A. P. 2 136 928 vom 9/12. 1935, ausg. 15/11. 1938. D. Prior. 10/12. 1934.) DONLE.

Shell Development Co., San Francisco, Cal., V. St. A., übert. von: **Adrianus Johannes van Peski**, Amsterdam, *Kunstharz*. Die aus *Diolefinen*, *Olefinen* u. *aromat.*

KW-stoffen erhältlichen Kondensationsprodd. (vgl. A. P. 2 092 295; C. 1938. I. 2071) werden einer Behandlung mit *Sauerstoff* unterworfen, wodurch Prodd. erzielt werden, die in Lsg. von organ. Lösungsmitteln oder trocknenden Ölen *wasserbeständige Lacke* ergeben. Die Behandlung wird bei Temp. von 100—200° u. bei 30—200 Stdn. Dauer ausgeführt. — Z. B. werden 1 (Teil) *Butadien* u. 3 *Toluol* in Ggw. von 0,11 AlCl₃ bei 40° kondensiert. Durch das erhaltene *Harz* wird sodann bei 170° 45 Stdn. *Luft* durchgeblasen. Hierdurch steigt der F. des Harzes von 19 auf 49°, ferner wird hierdurch das Harz *wasserbeständig*. (A. P. 2 122 826 vom 28/1. 1936, ausg. 5/7. 1938. Holl. Prior. 16/2. 1935.)

NIEMEYER.

Pinchin Johnson & Co., London, Eric Albert Bevan, Lonsdale, und John Reginald Tervet, Woodford Green, England, Kunstharz. Öle (I) (Pflanzen- u. Fischöle) bzw. deren *Fettsäuren (II)* werden mit *Carbonsäuren (III)*, die eine α, β -Enalgruppe (A) ($\begin{array}{c} \text{---C=C---C---} \\ | \quad | \\ \text{A} \quad \text{O} \end{array}$) enthalten (z. B. *Maleinsäure, Itaconsäure, Zimtsäure*) auf 180—250° erhitzt, wobei auf 1 Mol. I bzw. 3 Moll. II mindestens 1 Mol. III angewendet wird. I u. II können im polymerisierten Zustand, [z. B. *Leinölfirnis (IV)*] angewendet werden. Statt der freien III können Derivv. (Ester, Halogenverbbl.) verwendet werden. — Z. B. werden 140 (Teile) IV u. 49 *Maleinsäureanhydrid* in einer CO₂-Atmosphäre 2 Stdn. bei 220° kondensiert. Das Rk.-Prod. ist lösl. in arom. KW-stoffen, mit *Nitrocellulose verträglich* u. ergibt einen festhaftenden *Film*. Verwendung für *Lackzwecke*. (Aust. P. 105 478 vom 22/4. 1938, ausg. 10/11. 1938. E. Prior. 6/5. 1937.)

NIEMEYER.

Pinchin Johnson & Co., London, und Eric Albert Bevan, Lonsdale, England, Unlösliche Kunstharze. Die aus Ölen u. gewissen *Carbonsäuren* erhältlichen *Harze* (Aust. P. 105 478; vgl. vorst. Ref.) werden durch *Alkali* (z. B. NH₃) in Lsg. gebracht u. sodann durch *Metallsalze* (z. B. Kobaltchlorid, Bleinitrat) in *wasserunlös. Form wieder ausgefällt*. Vor der Ausfällung kann *Latex* zugesetzt werden. Für *Imprägnierungen* wird die Ausfällung auf der Faser vorgenommen. Weitere Verwendung für *Überzüge u. Anstriche*. (Aust. P. 105 479 vom 22/4. 1938, ausg. 10/11. 1938. E. Prior. 6/5. 1937.)

NIEMEYER.

A. A. Wanscheid und S. K. Naumow, USSR, Preßpulver. Harnstoff wird unter Zusatz von Hexamethylenetetramin u. Oxalsäure in HCHO gelöst u. nach Zugabe von Cellulose so lange bei Zimmertemp. stehen gelassen, bis 80% des HCHO abgebunden sind. Hierauf wird die M. auf 70—90° erwärmt, bis der W.-Geh. auf 2—5% gesunken ist, u. gepulvert. (Russ. P. 53 816 vom 7/7. 1937, ausg. 30/9. 1938.) RICHTER.

Vulcan Corp., übert. von: **Harold F. Stose, Portsmouth, O., V. St. A., Kunstholz.** Man läßt z. B. 21 (Gewichtsteile) *Leim* in 15 kaltem W. quellen, das 2 Weichmachungsmittel, z. B. sulfoniertes Ricinusöl enthält, erhitzt die M. auf 140° F, setzt 1 Verflüssigungsmittel, z. B. Oxalsäure zu u. 1 Härtungsmittel, z. B. Paraformaldehyd, kühlt die Lsg. ab, vermischt sie mit 57% Sägemehl, formt die M. kalt u. trocknet den Formkörper durch Erhitzen. (A. P. 2 140 819 vom 1/7. 1936, ausg. 20/12 1938.) SARRE.

Anton Wiggenhauser, Mochenwangen, Württ., Kunstholzplatten. Man vermenigt Cellulose enthaltende Stoffe, z. B. Sägemehl, Hobel- oder Schälspäne, Altpapier, Torf oder dgl. mit Magermilch, der ein Fäll- oder Härtungsmittel, z. B. Lab, Formalin, Ca(OH)₂, Zement oder dgl. zugesetzt werden kann, u. preßt die erhaltene M. zu Platten, gegebenenfalls in der Hitze. (Schwz. P. 199 475 vom 22/3. 1937, ausg. 16/11. 1938. D. Prior. 23/3. 1936.)

SARRE.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Peter J. Gaylor, Elizabeth, N. J., V. St. A., Kautschukmischung.** Man vermischt unvulkanisierten *Naturkautschuk* mit *polymerem Isobutylen* mit einem Mol.-Gew. von 8000—100 000 u. verarbeitet die Mischung in üblicher Weise zu gepreßten oder getauchten Gummiartikeln oder verwendet sie zum Überziehen von Stoffen. Die niedrigmol. Polymerisate wirken als Weichmacher, während die hochmol. die Elastizität u. die Alterungsbeständigkeit erhöhen u. als Oxydationsschutz wirken. Der Zusatz kann 5—100% neben den üblichen Füllstoffen u. dgl. betragen. (A. P. 2 138 895 vom 5/5. 1937, ausg. 6/12. 1938.) DERSIN.

Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: **Paul C. Jones, Akron, O., V. St. A., Oxydationsschutzmittel für Kautschukmischungen,** bestehend aus *Monoalkyläthern* des *Hydrochinons*, deren Alkylgruppe in gerader Kette wenigstens 4 C-Atome enthält. Geeignet sind z. B. die *Monobutyläther*, der *Monobenzyläther*, der *Mono-n-amyäther*,

der *Monodecyläther* u. der *Monohexadecyläther* des *Hydrochinons*. (A. P. 2 138 924 vom 27/5. 1936, ausg. 6/12. 1938.)
DERSIN.

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **John E. Malowan**, Anniston, Ala., V. St. A., *N-Biphenyloxaminsäure und ihre Abkömmlinge*. Durch Umsetzung von *Oxalsäure* (I), z. B. 10 g, mit *4-Aminodiphenyl*, z. B. 16 g während 16 Stdn. auf höchstens 160°, oder mit *o-Aminodiphenyl* (II), z. B. 120 g II u. 100 g I bei 120°, erhält man die als *Antioxydationsmittel* u. *Alterungsschutzmittel* für Kautschuk verwendbare *N-p*- (F. 220°) u. *N-o-Diphenyloxaminsäure* (F. 155°). Durch entsprechende weitere Umsetzung entsteht das *N,N'-Di-(o,p'-diphenyl)-oxamid*. (A. P. 2 143 520 vom 23/3. 1936, ausg. 10/1. 1939.)
DONAT.

Thomas Lewis Shepherd, London, *Kautschukfäden*. Ein Kautschukfell wird an einer oder beiden Seiten mit einem klebenden u. den Kautschuk unelast. machenden Mittel (Leim, Gelatine, Stärke, Wachs, Harz, Dammgummi, Kopal, Cellulosederivv.) überzogen u. in Fäden zerschnitten, die zu Gewebe verarbeitet werden, worauf man das unelast. machende Mittel von dem Kautschuk ablöst. (E. P. 491 374 vom 28/1. 1937, ausg. 29/9. 1938.)
PANKOW.

Expanded Rubber Co. Ltd. und Francis de Lautour, Croydon, England, *Schaumkautschuk*. Als inertes Gas für das Verf. des Hauptpatentes verwendet man das durch Abkühlen von Feuerungsabgasen unter 100° erhaltene Gemisch aus N₂ u. CO₂ oder den hieraus durch Abscheidung der CO₂ mittels Druckverflüssigung hergestellten Stickstoff. (E. P. 495 021 vom 31/3. 1937, ausg. 1/12. 1938. Zus. zu E. P. 358 967; C. 1932. I. 1164.)
HEROLD.

Jacob Stein, V. St. A., *Antiseptische Kautschukwaren*. Man mischt in den Kautschuck vor oder nach der Vulkanisation antisept. Stoffe, z. B. 8-Oxychinolin, 3,6-Diaminomethylacridinchlorid, Rivanol, Oxazine, Isochinolin, 6-Äthyl-8-oxychinolin, Tetramethyldiaminophenothiazin, Phenol, Catechol, Thymol, Cresophan, p-Chlor-m-xylenol, Phenylquecksilbernitrat, -acetat, Tolylquecksilberhydroxyd, organ. Sn- u. Bi-Salze, Chlorbenzoesäure, Chlorsalicylsäure, Chlorbenzole, Salicyl-, Benzoesäure, Phenoläther, Phenolmetallverbb., SnCl₂, SnCl₄, Sn(OH)₂, Sn(OH)₄, Chaulmoograöl, 8-Oxychinolin-sulfat oder -hydrochlorid, das durch Nachbehandeln des Kautschuks mit NH₃ in die freie Base umgewandelt wird, Pyrogallol, Hexylresorcin, Mischungen äquimol. Mengen von 8-Oxychinolin u. p-Chlor-m-xylenol oder Chlorthymol. Man kann auch Kautschuk z. B. mit Chlorsulfonsäure, S₂Cl₂, SO₂Cl₂, POCl₃, Maleinsäureanhydrid u. a. behandeln u. dann mit einem Farbstoff oder bas. antisept. Verb. nachbehandeln. Die Kautschukmischungen können für Binden, Badeteppiche, Fäden, chirurg. u. medicin. App., Einlegesohlen u. a. verwendet werden. (F. P. 832 385 vom 21/1. 1938, ausg. 26/9. 1938. A. Prior. 21/1. 1937.)
PANKOW.

Fabbriche Riunite Industria Gomma Torino „Walter Martiny“ Industria Gomma-Spiga-Sabit-Life, Turin, Italien, *Geschichtete Fabrikate aus Papier, Kautschuk und Holzmehl*. Papier oder Gewebe wird mit einem Überzug aus einer vulkanisierbaren Kautschukmischung üblicher Zus. versehen, das Kautschuklösungsm. verdampft u. auf die noch weiche Schicht Holzmehl oder ein ähnliches Material aus kurzen Holzfasern mittels Sieben, Spritzpistolen usw. aufgebracht. Bei dem nachfolgenden Vulkanisieren werden die in die Überzugsmasse teilweise eingesunkenen Holzteilchen fixiert, worauf der Anstrich durch Bürsten, Schütteln oder dgl. entfernt wird. Dieses Material kann mit Anstrichen aus Nitrocelluloselacken, natürlichen oder künstlichen Harzen (z. B. Glyptalharz), Ölfarbe usw. versehen werden u. ist hart genug, um nach dem Bedrucken mit gravierten Zylindern oder Platten bleibende plast. Verformungen zu zeigen. Der Relieffdruck kann vor, während oder nach der Vulkanisation u. vor oder nach dem Lackieren vorgenommen werden. (E. P. 495 158 vom 27/1. 1938, ausg. 8/12. 1938. It. Prior. 6/2. 1937.)
HEROLD.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, übert. von: **Douglas Frank Twiss, Samue Graham Ball und John Francis Cookson**, Birmingham, England, *Plastische Massen für Golfbälle*. Wasserfeste u. gegen klimat. u. mechan. Einflüsse sehr widerstandsfähige Golfbälle erhält man, wenn wenigstens für die äußerste Schicht eine Mischung aus *Balata* oder *Guttapercha* (eventuell mit *Kautschuk* gemischt), *Füllmitteln* (*Titan-, Magnesium- oder Zinkoxyd, Fasern, Holzmehl* usw.), *Schwefel* u. einem *Polyvinylharz* verwendet wird. Als *Polyvinylverbb.* bes. genannt sind die *Polymerisate von Styrol, Vinylacetat, Acrylestern, Vinylchlorid, Vinylcyanid* u. *Halogen- oder Alkylderivv.* von diesen. Oberflächliches Härten durch Vulkanisieren, Schmelzen oder Behandeln mit

Chemikalien, wie Schwefelsäure, Chlor oder Formaldehyd, verbessert die Eigg. der Bälle. (E. P. 494 031 vom 26/5. 1937, ausg. 17/11. 1938.) HEROLD.

United States Rubber Products, Inc., New York, N. Y., übert. von: **Cornelius W. Smith**, Detroit, Mich., V. St. A., *Schutzüberzug für Gummireifen*. Um ein Beschmutzen der hellen oder farbigen Autoreifen beim Transport oder bei der Montage zu verhüten, erhalten die Reifen einen Schutzüberzug aus weißer (bzw. gleichfarbiger) Leimfarbe, die durch Glycerinzusatz elast. gemacht ist u. z. B. folgende Zus. hat: 400 (pounds) Farbstoff, 40 Leim, 15 Glycerin u. 30 Gallonen Wasser. Der Überzug kann durch Abspritzen mit W. entfernt werden. (A. P. 2 136 567 vom 27/9. 1935, ausg. 15/11. 1938.) HEROLD.

Marbon Corp., übert. von: **Herbert A. Winkelmann** und **Eugene W. Moffett**, Chicago, Ill., V. St. A., *Überzugs- und Klebmasse*, bestehend aus einer Lsg. von *Kautschukhydrochlorid* mit Zusatz von 20—80% S, etwa 25—100% Weichmacher, z. B. *Dibutylphthalat*, neben 2—10% Beschleunigern u. Hitzestabilisatoren, z. B. *MgO* oder *PbO*. Die M. soll hauptsächlich als Zwischenschicht zwischen Metallflächen u. vulkanisiertem Kautschuk dienen, um die Haftfähigkeit des letzteren an dem Metall zu erhöhen. (A. P. 2 139 992 vom 18/1. 1937, ausg. 13/12. 1938.) DERSIN.

Marbon Corp., übert. von: **Herbert A. Winkelmann**, Chicago, Ill., V. St. A., *Plastifizierungsmittel für Kautschukhalogenverbindungen*, z. B. Chlorkautschuk oder Kautschukhydrochlorid, bestehend aus *Estern* der *Benzoylbenzoesäure*, z. B. dem *Methyl-, Äthyl- oder Butylester*, die dem Kautschukhalogenid in Mengen von 10—100% einverleibt werden. (A. P. 2 140 868 vom 30/12. 1936, ausg. 20/12. 1938.) DERSIN.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

D. Sontag, *Das ätherische Öl des Cadeholzes*. Durch W.-Dampfdest. von Cadeholz (*Juniperus oxycedrus*) wurde mit 1,5%ig. Ausbeute ein dickfl. Öl erhalten. D_{15} 0,9632; $\alpha_D^{16} = -28^\circ 34'$; $n_D^{20} = 1,5125$; SZ. 0,84; EZ. 6,31; EZ. nach der Acetylierung 58,92; nach der Formylierung 94; *Keton-Geh.* (durch Oximierung, ber. auf $C_{15}H_{24}O$) 6,54%; *Aldehyd-Geh.* (bestimmt mit Bisulfit) 0,3%; *Geh. an Säuren u. Phenolen* (bestimmt aus der Löslichkeit in 3%ig. Natronlauge): ca. 1%. — Die chem. Unters. ergab etwa folgende Zus.: 70% *Sesquiterpene* (*l-β-Caryophyllen*, viel *l-Cadinen* u. wenig *Cedren*), 5—10% *Sesquiterpenalkohole* (davon 50% *Pseudocedrol* u. 2 nicht identifizierte Alkohole), 3—4% *Oxoverbb.* (*Carvon(?)*), ein *Keton*, welches ein Dinitrophenylhydrazon vom F. 85° gibt u. vielleicht mit einem *Keton* aus *Vetiveröl* ident. ist, u. 3 nicht identifizierte *Ketone*), ferner 0,3% *Phenole* (*p-Kresol*) u. Spuren *Säuren*. (Rev. Marques, *Parfums de France* 17. 5—7. Jan. 1939.) ELLMER.

L. Trabaud und **S. Sabetay**, *Marokkanisches Kamillenöl*. Die W.-Dampfdest. der in Marokko heim. Kamillenart *Ormenis multicaulis* Braun-Blanquet u. Maire ergab 0,1% äther. Öl. Dieses Öl ist in frischem Zustand grün mit bläulichem Stich. Beim Altern wird es allmählich gelb. Es riecht stark u. angenehm nach Kamillen mit rosen- u. honigartigem Beigeruch. Der Geschmack ist brennend und bitter. Das rektifizierte Öl besitzt folgende Eigg.: D_{15} 0,9054; $\alpha_D = +11^\circ 50'$; $n_D^{20} = 1,4697$. Mit Brom in Chlf. oder Essigsäure entsteht eine blaue, mit Antimontrichlorid eine rotbraune Färbung. Die Rk. nach BEZSONOFF gibt in der Kälte eine blaue Färbung. Eisenchlorid gibt keine Färbung, auch die Prüfung nach LASSAIGNE verläuft negativ. SZ. 3,7; EZ. 73,9; EZ. nach kalter Formylierung 237; lösl. in 5 Voll. 75%ig. u. in 1 Vol. 80%ig. Alkohol. (*Perfum. essent. Oil Rec.* 30. 13—14. 21/1. 1939.) ELLMER.

E. G. Thomssen, *Campher aus Kräutern*. Vf. berichtet über Kulturverss. mit einer in Ostafrika beheimateten, „*Kisi*“ genannten, vermutlich mit *Ocimum canum* ident. Pflanze in Florida u. die *Campher*-Gewinnung daraus. (*Drug Cosmet. Ind.* 43. 546—49. Nov. 1938.) ELLMER.

Norberto Sabbatini, *Das Cumarin*. Angaben über natürliches Vork., Synth. u. Verwendung in der Parfümerie. (*Riv. ital. Essenze, Profumi Piante officin.* 20. 133—34. 140. 397—99. 1938.) ELLMER.

S. P. Jannaway, *Hydrierte Öle in Kosmetica und Seifen*. Vf. bespricht die Eigg. von gehärteten Ölen, z. B. *Cocosnuß-, Palmkern-, Erdnuß-, Sojabohnen-, Baumwoll-samen-* u. *Ricinusöl*, im Hinblick auf ihre Verwendung bei der *Salben-* u. *Seifenfabrikation*. Angabe von Rezepten. (*Perfum. essent. Oil Rec.* 30. 5—10. 21/1. 1939.) ELLMER.

Josef Augustin, *Konzentrierte Mittel, ihre Grenzen und Möglichkeiten*. Vorschriften für Cremes, Schampuns, Zahnpasten, Mundwässer, Nagellack u. a. mit prakt. möglicher Höchstkonz. an Wirkstoffen. (Seifensieder-Ztg. 66. 61—63. 25/1. 1939.) ELLMER.

C. Couallier, *Handpflegemittel*. Angaben zur Herstellung. (Rev. Marques, Parfums de France 17. 13—14. Jan. 1939.) ELLMER.

C. Couallier, *Kosmetica für Augenwimpern*. Besprechung der Grundstoffe u. ihrer Verarbeitung. (Rev. Marques, Parfums de France 16. 142—43. Dez. 1938.) ELLMER.

E. Bourdet, *Die Schädlichkeit der Lippenrotpräparate*. Die bei gleichzeitiger Verwendung von Eosinen, z. B. *Tetrabromfluorescin* u. *Tetrabromdichlorfluorescin*, u. Ricinusöl beobachteten Hautschädigungen können bei Ersatz des letzteren durch *Oleinalkohol* vermieden werden. Auch reine, völlig unlösl. u. feinstens gepulverte Lackfarben haben keine schädliche Wirkung. Dagegen sind wasserlösl. Eosinsalze eine häufige Ursache von Hautreizungen. (Rev. Marques, Parfums de France 17. 11—12. Jan. 1939.) ELLMER.

Walter Meyer, *Die chemische und physikalische Prüfung des Calciumcarbonates in England*. Angaben über Prüfung von gefälltem Calciumcarbonat auf Farbe, Löslichkeit, Alkalität, Nachw. von Bleiverbb. u. spezielle techn., physikal. Prüfungsmethoden nach A. P. WILSON. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 25. 25—27. 25/1. 1939.) ELLMER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung von Riechstoffen aus Pflanzenteilen*. Die bei der *Enfleurage* üblicherweise verwendeten fetten Öle oder Fette werden durch *synthet. gewonnene Ester* aus mehrwertigen Alkoholen u. durch *Oxydation von KW-stoffen* gewonnenen höhermol. Fettsäuren ersetzt. Geeignete mehrwertige Alkohole sind Glycerin, Glykol, Erythrit, Mannit, Hexit u. dergleichen. (F. P. 836 172 vom 4/4. 1938, ausg. 12/1. 1939.) MÖLLERING.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Ezio Emiliani, *Kallextraktion des in den Säften der Zuckerrübe und anderer Pflanzen enthaltenen Glutamins*. Die verschied. Verff. zur Gewinnung des Glutamins aus pflanzlichen Säften stoßen auf Schwierigkeit, da es (nach RAVENNA u. NUCCORINI) in der Wärme unter Bldg. von Pyrrolidoncarnbonsäure vollständig hydrolysiert wird. Vf. beschreibt ein Kaltverfahren. Die mittels bas. Bleiacetat gereinigten Säfte (z. B. aus 20-tägigen Ricinuspflanzen oder aus Zuckerrüben) werden mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ behandelt: der erhaltene Nd. wird in W. suspendiert u. durch H_2S zersetzt. Das Filtrat läßt man bei -3° gefrieren, das sich bildende Eis wird fortwährend entfernt. Sobald am Boden des Gefäßes Krystalle von Glutamin sichtbar werden, setzt man 2—3 Voll. A. hinzu u. beläßt noch 1—2 Tage im Kühlkasten. Ausbeute: 3—4 g Glutamin pro l Saft. (Ann. Chim. applicata 28. 405—08. Sept. 1938. Milano, R. Facoltà di agraria, Stazione sperimentale del freddo.) GIOVANNINI.

F. Baerts und R. Vandewijer, *Die Chloride und die Alkalität der Aschen von Zuckerprodukten*. Inhaltlich gleich der C. 1938. I. 1240 referierten Arbeit. (Congr. int. techn. chim. Ind. agric. Schéveningue, C. R. 3. 122—29. 1937.) A. WOLF.

P. Honig, *Das Streben nach Anwendung inländischer Hilfsstoffe bei der Java-Zuckerindustrie*. Kurze Besprechung der Eignung u. Verwendung einheim. Chemikalien, Brennstoffe, Faserstoffe, Schmiermittel, Farbstoffe usw. (Chem. Weekbl. 36. 99—101. 18/2. 1939. Pasoeroean.) GROSZFELD.

E. Parisi, *Chemische und biologische Untersuchung neuerdings in Italien eingeführter Sorghumsorten*. Beschreibung des Pflanzenbaues mit Abbildungen. (Ind. saccarif. ital. 32. 1—42. Jan. 1939.) A. WOLF.

J. E. de Groot, C. J. van Hulssen und D. R. Koolhaas, *Ilesmannanmehl*. Der Hauptbestandteil des aus den Knollen von *Amorphophallus oncophyllus* gewonnenen Mehles ist Mannan, u. zwar Glucomannan. Angabe einer neueren *Best.-Meth. für Mannan*, beruhend auf den viscosen Eigg. einer Lsg. des Mehles in W., Ablesung des Mannangeh. aus Viscosität u. Konz. einer Probe nach einem Diagramm. Die Mehle eignen sich für Nahrungsmittel, für Kulturböden an Stelle von Agar u. Gelatine, als Leim, der gegenüber Stärkekleister auch bei niedrigerer Temp. seine Eigg. behält u. außerdem insektenwidrig ist, zur Papierfabrikation u. zum Appretieren von Geweben. (Chem. Weekbl. 36. 69—73. 4/2. 1939. Buitenzorg.) GROSZFELD.

F. Steinitzer, *Über Kartoffelstärke*. Vf. behandelt Entstehung, Eigg. u. Gewinnung, Handelssorten, Verdaulichkeit u. Nährwert der Stärke u. daneben Kartoffelvollmehl. (Z. Volksernähr. 14. 30—32. 5/2. 1939. Berlin-Lichterfelde.) GROSZFIELD.

Earl B. Cowan, Grand Forks, N. D., V. St. A., *Reinigen von Zuckersaft*, bes. aus Zuckerrüben. Der Saft wird auf 80—95° erwärmt u. dann mit etwa 2% Kalk versetzt u. saturiert. Der dabei entstehende Nd. wird abgetrennt u. die Hälfte des Nd. wird wieder einer neuen Menge von ungereinigtem Saft zugesetzt. Dieser wird ebenfalls auf 80—95° erwärmt u. dabei gereinigt. — Zeichnung. (A. P. 2 143 594 vom 12/10. 1935, ausg. 10/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

Bohuslaw Züherman, Tschechoslowakei, *Reinigen von Zuckerrübensaft*. Zu dem Belg. P. 427 458; C. 1939. I. 2317 ist noch folgendes Beispiel nachzutragen: Dem Saft wird die notwendige Menge Kalk zugesetzt. Der entstehende Nd. wird z. B. durch Schleudern abgetrennt u., gegebenenfalls ohne Zusatz von frischem Kalk, einer neuen Menge Saft als Fällungsmittel zugesetzt. Der bei der zweiten Reinigung anfallende Nd. wird noch zu einer dritten Fällung benutzt. Der dabei entstehende Nd. wird nicht von dem Saft abgetrennt, sondern der Saft wird ohne weiteres darauf saturiert. Gegebenenfalls werden die Säfte von der vorhergehenden ersten u. zweiten Reinigung vor der Saturation zugegeben oder diese für sich saturiert. (F. P. 835 958 vom 31/3. 1938, ausg. 6/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

Alete Pharmazeutische Produkte G. m. b. H. (Erfinder: Günther Malyoth), München, *Herstellung eines aus Stärke fermentativ abgebauten Zuckers*, dad. gek., daß 1. der Abbau in einem Zeitpunkt unterbrochen wird, in dem das entstandene Verhältnis, etwa 1:1, im wesentlichen aus α -Maltose u. einem nach α aufgelockerten Dextrinkörper besteht. — 2. der Abbau der Stärke in angesäuerter, vorzugsweise in citronensäurer Lsg. vorgenommen wird. — 3. der fermentative Abbau der Stärke mit Hilfe eines Fermentpräp. erfolgt, welches wie z. B. die aus Aspergillusarten hergestellten Fermentpräp. auch die im Stärkekorn enthaltenen Hemicellulosen abbaut. (D. R. P. 671 196 Kl. 89 i vom 26/7. 1933, ausg. 2/2. 1939.) M. F. MÜLLER.

Corn Products Refining Co., New York, übert. von: **Carl Hagen**, Park Ridge, Ill., V. St. A., *Trocknen von Stärke* aus der Stärkefabrikation von den Stärketischen oder aus den Filtern oder dergleichen. Die Ausgangsstärke enthält gewöhnlich 30 bis 50% Wasser. Das Trocknen geschieht ohne wesentliche Gelatinierung oder sonstige Veränderung der Stärke u. ohne Verunreinigung der Stärke durch Bakterien oder mechan. Beimengungen. Zur Trocknung dient ein geschlossener Etagentrockenofen mit Schaufelrührwerk. Das beim Durchgang durch die Etagen durchlaufende Gut wird den heißen Trockengasen entgegengeführt. Die Gase werden abgesaugt. — Zeichnung. (A. P. 2 144 333 vom 8/4. 1937, ausg. 17/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

H. Fincke, *Wissenschaft, Instinkt und Erfahrung in ihrer Bedeutung für die Bewertung der Lebensmittel*. (Z. Unters. Lebensmittel 77. 113—26. Febr. 1939. Köln.) GROSZFIELD.

W. H. Fuchs, *Pflanzenphysiologie und Kühlung*. Vf. behandelt physiol. Einteilung der Lagergüter, physiol. Grenzen der Kühlung, Stoffwechsel der Früchte u. wachsenden Organe sowie Dauerorgane in Beziehung zur Kühlung, Gefrierlagerung, entwicklungsphysiol. Beeinflussungen sowie Erbgut u. Umwelt. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2. 48—58. 1939. Halle, Univ.) GROSZFIELD.

A. N. Dilloway, *Faktoren bei der natürlichen Austrocknung von Lebensmitteln*. (Food 8. 187—90. Febr. 1939.) GROSZFIELD.

Hui-Lan Yeh und **William H. Adolph**, *Der Oxalatgehalt chinesischer grüner Vegetabilien*. Es wird der Oxalatgeh. von 12 in Nordchina für die Ernährung wichtigen Blattvegetabilien bestimmt. Spinat enthielt 8% Oxalat. (Chin. J. Physiol. 13. 209—11. 1938.) WADEHN.

Giuseppe Borgatti, *Über den Nährwert des Teff*. Die im Teff enthaltenen Proteine sind so zusammengesetzt, daß sie zur Erhaltung des Lebens erwachsener Ratten genügen. Durch Salze, Fett u. Vitamin D vervollständigt, sind sie ein vollständiger Nährstoff für den erwachsenen Organismus. Der biolog. Wert des Teff liegt über dem des Weizens, seine Verdaulichkeit ist bei der Ratte nur wenig geringer. Es stellt in den Tropen auch für den Weißen ein gutes Nahrungsmittel dar u. könnte an Stelle

des Weizens treten, wenn man eine bessere Zubereitungsmeth. auffände. (Vgl. C. 1938. II. 1986.) (Quad. Nutriz. 5. 365—75. Okt. 1938. Bologna, Univ. Inst. f. menschl. Physiologie.)

GEHRKE.

E. Baron, *Die Wirkung einiger flüchtiger Flüssigkeiten auf die Mehlproteine*. Aus extensimetr. Unterss. stellte Vf. fest, daß zweierlei Veränderungen bei der Teigherst. stattfinden: 1. eine zum Teil reversible Schwächung der Dehnbarkeit des Teiges durch das Kneten; 2. eine irreversible Veränderung der Klebereigg. durch die Einw. des bei der Gärung gebildeten Alkohols. Das zum Teigmachen verwendete W. übt keinen Einfl. aus. Vf. untersuchte weiterhin die Wrkg. von Methylalkohol, Aceton, Toluol, Ä., CCl_4 , CS_2 , Trichloräthylen, Benzin. Die Alkohole u. Acetone, mit W. mischbare Fll., verändern die Kleberproteine weitgehend. Im Gegensatz hierzu üben die anderen mit W. wenig oder nicht mischbaren Fll. eine geringe oder keine Wrkg. auf den Kleber aus. Keine der untersuchten Fll. verändert die diastat. Kraft der Mehle. Auch wird die spezif. Aktivität der Wanzenweizen durch Tränken dieser Mehle mit diesen Fll. u. nachheriges Verdampfen nicht geändert. Der Grund für die denaturierende Wrkg. der Alkohole u. des Acetons liegt wahrscheinlich in der Isolierung eines Teiles des Klebers, des Gliadins u. der durch die Lösungsmittel verursachten Veränderungen. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1938. 300—06. Dez. Labor. de Moulins de St. Cyr-L'École.)

HAEVECKER.

* **Waldemar Kröner und Wilhelm Völkse**, *Die Verteilung des Vitamins C in der Kartoffelknolle und ihre Bedeutung für die Herstellung von Trockenspeisekartoffeln*. Unterss. an 7 definierten Sorten u. 9 Sorten aus dem Handel, insgesamt 136 Knollen, ergaben: Das Vitamin C ist ungleichmäßig in der Knolle verteilt. Das Mark enthält mehr Vitamin als die Randpartien, die Krone in der Regel mehr als der Nabel. Küchenmäßige Schälung beseitigt zunächst nur C-arme Teile, Tiefschälung auch C-reiche, obwohl die C-reichsten immer noch zur Fabrikation auf Trockenspeisekartoffeln gelangen. Die ungleichmäßige Verteilung des Vitamins C wird bestätigt durch gleichsinnige Verteilung am Schnitt sichtbar gemachter anderer Stoffe, wie Stärke, Farbstufen u. reduzierende Bestandteile. (Z. Spiritusind. 62. 11—12. 19. 19/1. 1939. Berlin N 65, Forschungsinstitut f. Stärkefabrikation.)

GROSZFELD.

* **Hiroshi Naito und Kunio Ishimura**, *Über die Enzyme in Früchten und Gemüsen. Bestimmung des Gehaltes an Ascorbinsäure und der Aktivität ihrer Oxydase in Tomatengewebe*. Der Ascorbinsäuregeh. in der Tomatenfrucht steigt auf den Stufen der Reifung, während dabei die Aktivität ihrer Oxydase unter Übrigbleiben eines Restes in der reifen Frucht abnimmt. Der Ascorbinsäuregeh. u. die Aktivität ihrer Oxydase im Tomatenlaub sind nahezu die gleichen wie in der Frucht, nur der Stengel enthält wegen des hohen Cellulosegeh. viel weniger davon. Zur Ermittlung der durch Oxydase oxydierten Ascorbinsäuremenge wurde sie mit H_2S red. u. gefunden, daß die zu reduzierter Säure reduzierte Menge 100% betrug. Eine oxydierte Form von Ascorbinsäure wurde in unversehrt Tomatengewebe nicht gefunden. In der unreifen Frucht wurde aber eine sehr kleine Menge gebundener Ascorbinsäure durch Hydrolyse mit 0,1%ig. HCl nachgewiesen. Die Wrkg. von direktem Sonnenlicht auf Oxydase ist augenscheinlich. Es scheint auch die Aktivität von in der reifen Frucht sehr geschwächter Oxydase wieder zu beleben. Lagerung für 1 Woche vermindert die Aktivität der Oxydase. Zusätze von Benzoesäure u. Salicylsäure (0,001—0,002 Mol) zu einer Ascorbinsäurelsg. mit Geh. an Ascorbinsäureoxydase (Tomatensaft) hatten keine Hemmungswrkg. auf die Oxydation der Ascorbinsäure, eher eine gewisse Beschleunigungswirkung. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 17. 46—47. Okt. 1938. [Orig.: engl.]

GROSZFELD.

* **Willi Rudolph**, *Über den Vitamin C-Gehalt deutscher Äpfel*. Bemerkungen zu PAECH (vgl. C. 1938. II. 4139). (Z. Unters. Lebensmittel 77. 172—75. Febr. 1939. Karlsruhe.)

GROSZFELD.

* **K. Paech**, *Erwiderung zu vorstehenden Ausführungen*. (Z. Unters. Lebensmittel 77. 175—76. Febr. 1939.)

GROSZFELD.

Dean H. Rose, *Wirkung von Ammoniak auf Nüsse beim Lagern*. Bräunung von Mandelschalen u. Häuten von Mandel- u. Pecankernen tritt durch 0,01% NH_3 -Gas in 15—20 Min. sowohl bei 32° F als auch bei 70—75° ein. Engl. (pers.) Walnüsse (Kerne u. Schalen) sind viel weniger empfindlich gegen NH_3 als Mandeln u. Pecannüsse. Sie bräunten sich erst in 0,06%ig. NH_3 -Gas in 2—2½ Stunden. Erdnüsse wurden nicht sichtbar durch 0,01—5,0%ig. NH_3 beeinflusst. Die Bräunung von Pecankernen, die 1 oder 2 Stdn. 0,01%ig. NH_3 oder von Mandelkernen, die dieselbe Zeit

0,04%ig. NH₃ ausgesetzt waren, hält sich wenigstens 7 Monate nach Beendigung der Einwirkung. (Ice and Refrigerat. 96. 147—48. Febr. 1939. U. S. Dep. of Agriculture.)

D. Kaltenbach, *Künstliche Reifung von Früchten mit Acetylen*. Bericht über Verss. mit Bananen u. Tomaten. Die Wrkg. von C₂H₂ ist ähnlich der von C₂H₄. Chlorophyll wird dadurch farblos, wodurch die anderen Pigmente mehr hervortreten. Diese Farbänderung ist von anderen Umsetzungen wie Hydrolyse der Stärke, Weichwerden der Zellwände, Zunahme der Atmungsgeschwindigkeit, Abnahme des Gerbstoffes u. Zunahme der Säure bei gewissen Früchten (Tomaten) begleitet. C₂H₂-Behandlung hat die Tendenz, die Periode der geringen Aktivität abzukürzen, die im allg. bei Beginn des Reifungsvorganges zu beobachten ist u. oft durch ungünstige Verhältnisse, wie Frost, bedeutend verlängert wird. Gegenüber C₂H₄ ist aber die anzuwendende Menge C₂H₂ bedeutend größer, um die gleiche Wrkg. zu erzielen. C₂H₂ kann leicht aus CaC₂ erzeugt werden. Ein Nachteil ist sein schlechter Geruch u. seine Giftigkeit. (Monthly Bull. agric. Sci. Pract. 30. 1—10. Jan. 1939.)

GROSZFELD.

Milton J. Foter und **Ann M. Golick**, *Hemmungswirkung von Meerrettichdämpfen*. Die Dämpfe von zerquetschten Meerrettichwurzeln zeigen starke Hemmungswrkg., die bei 37,5° am deutlichsten ist u. mit der Temp. der Einw. abnimmt. Die Konservierungswrkg. ist größer als die durch Knoblauch oder Zwiebel, aber schneller erschöpft als die von Knoblauch unter gleichen Bedingungen. (Food Res. 3. 609—13. Nov./Dez. 1938. Storrs, Connecticut State College.)

GROSZFELD.

Carl S. Pederson und **C. D. Kelly**, *Entwicklung von Rotfärbung in Sauerkraut*. Die entstehende Rotfärbung beruht auf Wachstum bestimmter Hefentypen, begünstigt durch einen Faktor, der das n. Bakterienwachstum verhindert oder verzögert, wie hohe Gärtemp., hoher Salzgeh., Überwiegen bestimmter Bakterientypen oder Mangel an bestimmten Nährstoffen. Derartiges Kraut zeigt gewöhnlich erniedrigten Geh. an flüchtiger Säure als Zeichen der Störung des n. Wachstums. Oft liegt der Salzgeh. von rotem Kraut über dem normalen. Salz ist der gewöhnliche Verhinderungsfaktor für eine n. Bakteriengärung, wenn auch andere Faktoren dieselbe Wrkg. zeigen. Der Salzgeh. soll 2,5% nicht übersteigen. (Food Res. 3. 583—88. Nov./Dez. 1938. Geneva, New York.)

GROSZFELD.

F. W. Fabian, *Einige Faktoren, die das Verderben von Pickles bewirken*. Salz begünstigt die nützlichen Milchsäurebakterien u. hemmt die verderblichen peptonisierenden. Niedere Temp. unterstützen erstere ebenfalls, höhere gasbildende Bakterien u. Hefen. Von großer Bedeutung sind weiter genügender Säuregeh. u. Sauberkeit. Prakt. Angaben. (Canner 88. Nr. 10. 18. 26. 11/2. 1939. Michigan State College.) Gd.

Th. von Fellenberg und **W. Rusiecki**, *Prüfung von Honigen des Jahrgangs 1937 auf Diastase*. Verss. an 289 Statistikhonigen des Jahrgangs 1937 u. 7 Zuckerfütterungshonigen ergaben, daß die Diastasezahlen bei den echten Honigen innerhalb sehr enger Grenzen liegen. Bei Zuckerfütterungshonigen liegen sie teilweise, aber nicht durchweg, höher, entsprechend einem geringeren Diastasegehalt. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 29. 307—11. 1938. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.)

GROSZFELD.

Th. von Fellenberg und **W. Rusiecki**, *Phosphorsäurebestimmungen in Honig*. Bericht über P₂O₅-Bestimmungen in 149 Statistikhonigen des Jahrgangs 1937 u. 7 Zuckerfütterungshonigen durch Veraschung mit Ca-Acetat, Titration des Molybdänd. mit 0,1-n. NaOH nach DUSSERRE u. CHAVAN (1913). Die Werte schwanken in beiden Fällen innerhalb ziemlich weiter Grenzen, u. zwischen echtem Honig u. Zuckerfütterungshonig bestand kein deutlicher Unterschied. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 29. 311—13. 1938. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.)

GROSZFELD.

Th. von Fellenberg und **W. Rusiecki**, *Bestimmung der Trübung und der Farbe des Honigs*. Die mit Hilfe des ZEISS-Trübungsmessers gemessene Trübung hängt sehr von der Konz. der Lsg. ab. Beim Verdünnen nimmt sie relativ zu, aber nicht bei allen Honigen in gleicher Weise u. muß daher stets bei derselben Konz. (5 g in 100 ccm) bestimmt werden. Die Logarithmen der relativen Trübung als Funktion der Logarithmen der Konz. bilden bei stärkerer Verdünnung eine Gerade, die bei einer gewissen Konz. allmählich umbiegt. Lösen des Honigs in physiol. NaCl-Lsg. statt in W. ändert die Trübung nicht. Erhitzen von Honiglsg. erhöht die Trübung von Fall zu Fall in verschied. Maße. Zuckerfütterungshonige zeigen im allg. niedrigere Trübungswerte als echte Honige, aber nicht immer einen deutlichen Unterschied. Kunsthonige ergaben sehr kleine Trübungswerte. Farbbest. in Honiglsg. mit Hilfe des PULFRICH-Photometers bei verschied. Wellenlängen liefert für die einzelnen Honige charakterist.

Extinktionswerte. Am stärksten sind dabei immer die Extinktionen in Violett u. Blau, herrührend nicht von den Farbstoffen, sondern in hohem Maße von den Trübungsbestandteilen. Nach Ausfällung der Trübungsbestandteile mit Tannin erhält man klare Lsgg., die zur Best. der durch die wasserlös. Farbstoffe bedingten Extinktion geeignet sind. Diese macht aber nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtextinktion aus. Durch Behandlung der Tanninfällung mit A. u. darauf mit PAc. gewinnt man die Carotinoide des Honigs. Der Geh. daran schwankt sehr u. geht bis auf 0 herunter. Die bisherigen Verss. ergaben, daß die Honigcarotinoide mit Carotin nicht ident. waren. Farbton u. Farbtiefe der Honige wurden auf Grund der Farbenlehre von OSTWALD in dem fl. bzw. geschmolzenen Honig in der Durchsicht durch Vergleichen mit durch Ausfärbung auf Cellophan hergestellten Farbnormen gemessen. Davon wurden die hellklaren Reihen, wenn nötig, in Verb. mit einer auf Gelatine aufgefärbten Grauleiter benutzt. Jede Farbe wird eindeutig durch 2 oder 3 Zahlen gekennzeichnet, von denen die erste den Farbton (Stelle in OSTWALDS Farbnormkreis), die zweite die Farbstärke (Stufe der durch die erste Zahl bezeichneten hellklaren Reihe), die dritte, wenn notwendig, die Stufe in der Grauleiter angibt. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 29. 313—35. 1938. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

H. Bock, *Die Pektine. Aufbau, biologische und technische Bedeutung.* Kurze Übersicht. (Umschau Wiss. Techn. 43. 99—101. 29/1. 1939. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Inst. f. chem. Technik.) ABERHALDEN.

G. Meyer, *Analysen unvergorener Himbeersäfte aus Klettgauer Himbeeren.* Jahrgang 1938. Tabellen. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 29. 356—58. 1938. Lenzburg, Konservenfabrik Henckell u. Roth.) GROSZFELD.

W. E. Pearce, *Sterilisierung von Säften durch heißes Einfüllen und Umkehren der Dosen.* Prakt. Angaben zur Ausführung des Verfahrens. (Canner 88. Nr. 10. 11—12. 11/2. 1939. American Can Co.) GROSZFELD.

Donald K. Tressler und **Carl S. Pederson**, *Die Pasteurisierung von Apfelsaft.* Trübe u. geklärte Apfelsäfte lassen sich durch Momentpasteurisierung haltbar machen; Aroma, Geschmack u. Aussehen werden dadurch nicht wesentlich verändert. Dabei ist das Verf. sehr einfach. Geklärter Saft läßt sich befriedigend durch Moment- oder Dauerpasteurisierung haltbar machen. Im Falle der Dauerpasteurisierung empfiehlt sich heißes Einfüllen, um die Luft aus den Behältern zu vertreiben u. schädliche Änderungen in Geschmack, Aroma u. Aussehen zu verhindern. (New York State agric. Exp. Stat. Circular 181. 16 Seiten. 1/7. 1938.) GROSZFELD.

E. M. Mrak und **Lee Bonar**, *Über Hefen aus schleimig gewordenen Würstchen.* Bericht über Isolierung von Hefen u. ihre Eigenschaften. Erhalten wurden Kulturen von Debaromyces, ähnlich D. Guilliermondii STELLING-DEKKER. (Food Res. 3. 615—18. Nov./Dez. 1938. Berkeley, Univ. of California.) GROSZFELD.

Alice M. Child und **Pauline Paul**, *Wirkung des Auftauens und Kochens von gefrorenem Schweine- und Rindfleisch.* Die Schmackhaftigkeit der beiden Fleischarten wurde durch Gefrieren u. Auftauen bei verschied. Tempp. nicht beeinträchtigt. Gefrorenes Schweine- u. Rindfleisch lieferte nach Auftauen bei 175° höhere Gesamtverluste als bei 24—25° aufgetautes Fleisch. Doch war der Unterschied nicht groß. Bei 24—25° aufgetautes Gefrierfleisch hat höheren Geh. an Preßfl. als ungefrorenes. Ungefrorenes Rindfleisch hat höheren Geh. an Preßfl. als gefrorenes nach Auftauen bei 175°. Analysenergebnisse in einer Tabelle. (Univ. Minnesota, agric. Exp. Stat., techn. Bull. 125. 9 Seiten. 1937.) GROSZFELD.

Mary J. Satorius und **Alice M. Child**, *Wirkung der Koagulation auf Preßflüssigkeit, Scherfestigkeit, Muskelzellendurchmesser und Zusammensetzung von Rindermuskel.* Während der Koagulation bei 58° von Longissimus dorsi, Triceps brachii u. Adductor-muskel gehen etwa 4% des Gesamtwassers verloren. Das mit Ä. ausziehbare Material steigt um etwa 35—40% des Anfangsbetrages. Der Durchmesser der Muskelzellen fällt um 12—16%. Die Zartheit von Triceps brachii u. Adductor wird nicht beeinflusst, der Longissimus dorsi wird durch Koagulation bei 58° zarter. Mit steigenden Koagulationsgraden von Semitendinosusmuskel auf 58 bzw. 67 bzw. 75° nehmen Preßfl. u. Gesamt-W.-Geh. mit jeder Zunahme der Innentemp. ab, außer zwischen 58 u. 67°, wo kein Unterschied festgestellt wurde. Die Gesamtgewichtsverluste steigen mit jeder Zunahme der Innentemperatur. Der Durchmesser der Muskelfasern nimmt ab u. die Zartheit zu, wenn bei 67° koaguliert wird. Der Faserdurchmesser ist zwischen 67—75° nicht verändert, die Zartheit nimmt dabei ab. (Food Res. 3. 619—26. Nov./Dez. 1938. St. Paul, Minn., Agric. Exp. Station.) GROSZFELD.

Mary J. Satorius und Alice M. Child, Probleme bei der Fleischuntersuchung. I. Vier vergleichbare Schnitte aus einem Tier. II. Zuverlässigkeit von Kostprobenurteilen. Die Longissimus dorsi-Muskeln von Schwein u. Rind erwiesen sich als homogen in physikal. Beschaffenheit, so daß 4 vergleichbare Bratenstücke von einem Tier erhalten werden können. Die Rippen u. Rippenstückenden im Gewicht von je 2 lb vom Schwein erwiesen sich als vergleichbar, ebenso vom Rind die 7.—8. u. die 9. bis 10. Rippe im Gewicht von 7 bzw. 6 lbs. Die Reihenfolge der Bratenstücke muß im Vers. immer gewechselt werden. Die Geschmacksmerkmale bei der Prüfung stehen miteinander im Zusammenhang, so zwischen Geschmack u. Aroma, Menge u. Güte des Saftes, Geschmack-Aroma u. Saftigkeit (Menge u. Qualität), Textur u. Zartheit, Geschmack-Aroma u. Zartheit u. Saftigkeit. Bei Anwendung mechan. Methoden besteht kein derartiger Zusammenhang, so nicht zwischen Preßfl. u. Scherfestigkeit u. zwischen Preßfl. u. Geschmack-Aroma. Das Prüfungsschema ist ein genaues Maß für die Zartheit, weil eine hohe Korrelation zwischen den Wertpunkten u. der mechan. Scherprüfung besteht. Keine Korrelation bestand aber zwischen Saftmenge nach der Prüfbewertung u. Preßflüssigkeit. Hiernach schließt der Geschmacksbefund „saftig“ andere Geschmacksfaktoren wie Geschmack-Aroma, der den Speichelfluß reizt, ein, wogegen unter Preßfl. allein die Menge des unter gegebenen Bedingungen ausgepreßten Saftes verstanden wird. Bei der Beurteilung der Saftigkeit sind andere Faktoren, z. B. Geschmack-Aroma, wichtiger als Ä.-Extrakt. (Food Res. 3. 627—35. Nov./Dez. 1938. St. Paul, Minn., Agric. Exp. Station.)

GROSZFELD.

G. Shapman Crooks und W. S. Ritchie, Eine Untersuchung über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Schellfischmuskel bei verschiedenen Temperaturen, nachgewiesen durch den Ammoniakgehalt. Die Zers.-Geschwindigkeit von zerriebenem Fischmuskel ließ sich befriedigend messen an dem gebildeten NH_3 als Kennwert für das zers. Protein. Schellfischfleisch mit 35 mg oder weniger NH_3 in 100 g Muskel ist gesund u. von guter Qualität. Die Zers.-Geschwindigkeit wurde bedeutend verzögert durch Senkung der Aufbewahrungstemp. u. vollkommen aufgehalten durch Gefrieraufbewahrung. Zerriebenes Fleisch von frischen Filets u. Handelsfilets, das nach dem SHARP-BIRDSEYE-Verf. gefroren u. dann bei 4—5° aufgetaut war, zers. sich prakt. mit der gleichen Geschwindigkeit. Rundherum gefrorener Fisch u. dann bei derselben Temp. aufgetaut, zers. sich langsamer. (Food Res. 3. 589—98. Nov./Dez. 1938. Amherst, Mass., Exp. Station.)

GROSZFELD.

A. Lutter, Verwertungsmöglichkeit für Abfälle in der Fleischwaren- und in der Fischindustrie. Beschreibung u. Zeichnung einer Tierkörperverwertungsanlage nach dem Schälverf. von ESCHER-WYSS. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 1939. 43—45. 28/2. Ravensburg.)

GROSZFELD.

O. C. Young, Gefrorener und kühl gelagerter Heilbutt. Güteprüfungen auf Grund einer Geschmacksprobe. Zahlreiche Geschmacksprüfungen nach haushaltsmäßiger Zubereitung ergaben folgendes: Bei gekochtem Heilbutt ergaben sich auch bei gleichem Gewicht, Fang, gleicher Firma u. gleicher Zeit beträchtliche Unterschiede. Die meisten Prüfer zogen frischen Heilbutt im Rigor oder kurz nach dem Rigor vor. Nach 7 Tagen in Eis beginnt Heilbutt seinen Wohlgeschmack zu verlieren, nach 11 Tagen nimmt er einen leicht abfallenden Geschmack an. Heilbutt „reift“ genau wie Rindfleisch u. Wild. Die meisten Prüfer ziehen dabei 7 Tage in Eis gereiften Fisch vor. Nach dem Kochen ist kunstgerecht gefrorener Heilbutt sehr schwer von nichtgefrorenem zu unterscheiden, Geruch u. Geschmack sind ähnlich; nur ist der gefrorene Fisch etwas fester u. bisweilen trockener als ungefrorener. Die Unterschiede sind aber oft geringer als in verschied. Proben von ungefrorenem Fisch. Manche Personen ziehen festen, trockenen Fisch u. daher gefrorenen dem ungefrorenen vor. Richtig eingefrorener frischer Heilbutt besitzt größeren Wohlgeschmack als leicht abgefallener ungefrorener. (Ice and Cold Storage 42. 25—26. Febr. 1939. Prince Rupert, B. C., Pacific Fisheries Experim. Station.)

GROSZFELD.

T. L. Swenson, Lagerung von ganzen Eiern. Bericht über prakt. Verss. nach dem Vakuum- CO_2 -Ölverfahren. Die Vorteile äußern sich in Erhaltung des CO_2 -Geh. des Eiklars, dem langsameren Rückgang an festem Eiklar u. dem niedrigeren p.p. Einzelheiten in Tabellen u. Diagrammen. (Food. Res. 3. 599—608. Nov./Dez. 1938. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agriculture.)

GROSZFELD.

S. E. Erikson, R. E. Boyden, J. Holmes Martin und W. M. Insko jr., Calciumgehalt des Dotters von frischen und Kühlhauseiern. Bericht über CaO -Geh. des Dotters von frischen u. Kühlhauseiern. Gefunden in % des Dotters bei frischen (Kühl-

hauseiern) von eingesperrten Hennen mit Sonnenschein durch Glas ohne Lebertran 0,169—0,200 (0,134—0,254), mit Lebertran 0,207—0,236 (0,184—0,258), mit direktem Sonnenschein 0,200—0,247 (0,175—0,299), bei Auslauf mit Blaugas 0,194—0,268 (0,221—0,288). Weitere Einzelheiten, auch über CaO im Einzelei u. CaO-Geh. der Asche im Original. (Kentucky agric. Exp. Stat. Bull. 382. 9 Seiten. Juli 1938.) Gd.

Heinz Rievel, *Versuche mit maschinell gereinigten Schmutzeiern*. Bericht über Prüfung der Leistungsfähigkeit einer Eierputzmaschine. (Z. Unters. Lebensmittel 77. 126—35. Febr. 1939. Berlin, Univ.) GROSZFELD.

L. Riedel, *Messung der spezifischen Wärme und der kinematischen Zähigkeit der Molkereisole „Anticora“ in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur*. Die spezif. Wärme, das spezif. Gewicht u. die kinemat. Zähigkeit der im Molkereibetrieb angewandten Kühlsole „Anticora“ wird für verschied. Konz. u. Tempp. zwischen —20 u. +20° ermittelt u. tabellar. bzw. graph. dargestellt. (Z. ges. Kälte-Ind. 45. 225—27. Dez. 1938. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Kältetechn. Inst.) H. ERBE.

W. Ritter und Ths. Nussbaumer, *Die Oxydation des Butterfettes. V. Faktoren, die die Haltbarkeit des Butterfettes, speziell der eingesottenen Butter, bedingen*. (IV. vgl. C. 1939. I. 1470.) Reines Butterfett, wie es durch Ausschmelzen von Butter bei 40° gewonnen wird, wird sehr leicht oxydiert u. dadurch ausgebleicht u. talgig, beständig erst, wenn es Antioxydantien enthält. Diese gehen beim Schmelzen in das Butterserum über u. treten erst am Schlusse des Einsiedevorganges in das heiße Butterfett zurück, wodurch dessen Haltbarkeit verbessert wird. Sie lösen sich in der eingesottene Butter nur bei Ggw. von wenig W.; mit viel W. werden sie in Butterfett unlöslich. Die Grenze liegt bei ungefähr 0,12% Wasser. Ob es sich nur um Phosphatide (Cephalin) handelt oder um noch weitere Stoffe, ist unbekannt. Durch Behandlung der eingesottene Butter mit kleinen Mengen W. können die gelösten Phosphatide abgeschieden werden, wobei aber das Butterfett doch noch eine gewisse Haltbarkeit behält. Dies spricht dafür, daß auch noch andere Stoffe als Phosphatide die Haltbarkeit begünstigen. Stark braune eingesottene Butter zeigt erhöhten Geh. an Phosphatid, das bei wasserarmem Fett gelöst u. durch Filtration nicht entfernbar ist, während etwas wasserhaltigere Butter das Phosphatid als wasserhaltigen Nd. abscheidet. Phosphatidreiche Butter neigt bei Herst. von Bratkartoffeln zum Schäumen, das sich durch Behandeln mit geringen Mengen W. unter Abscheidung des Phosphatides als wss. Schleim beseitigen läßt. Bei einem W.-Geh. der eingesottene Butter von 0,15% oder darüber besteht auch Gefahr des Rostens der Büchsen oder des — allerdings sehr selten vorkommenden — Verschimmeln. Durch Behandlung mit Adsorptionsmitteln wird ähnlich wie mit W. die Haltbarkeit vermindert. Die wichtigste Eig. einer eingesottene Butter ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen O₂. Butterfett nimmt diese gute Haltbarkeit während des Einsiedens erst beim zweiten Schaum an. (Schweiz. Milchztg. 65. 53—54. 61—62. 10/2. 1939. Liebefeld-Bern.) GROSZFELD.

Hans Wittig, *Beobachtungen über die Veränderung des Nährstoffgehaltes der Luzerne in den einzelnen Wachstumsstufen*. Bericht über gefundene Nährstoffzus. für die Zeit vom 21/7. bis 21/9. Einzelheiten in Diagrammen u. Tabellen. (Züchtungskunde 14. 17—22. Jan. 1939. Breslau, Univ.) GROSZFELD.

K. Nehring, *Fütterungsversuche mit Amidschnitzeln an Milchkühen*. II. (Versuchsjahr 1937/38.) (Vgl. C. 1938. I. 462 u. 1685.) Verss. bestätigten, daß durch Amidfutter eine eiweißsparende Wrkg. ausgeübt wurde, aber nur innerhalb gewisser Grenzen. (Forschungsdienst 7. 86—98. Jan. 1939. Rostock.) GROSZFELD.

J. S. Braverman, *Citrusmehl als Vieh- und Geflügelfutter*. Sammelbericht über Verwertung des aus den Schalenabfällen gewonnenen, fett- u. proteinarmen, aber kohlehydratreichen Futtermehles. (Hadar 12. 5—6. Jan. 1939.) GROSZFELD.

Toshio Takita, *Einfluß von fettbildenden Futtermitteln und der Temperatur auf das Körperfett von Hühnern*. Das Körperfett zeigt nach verschied. Futter keine wesentlichen Unterschiede in der Zusammensetzung. Dagegen enthält es nach Fütterung im Winter (5°) nur 1/4 der Menge freier Fettsäuren (SZ. 1,21 gegenüber 4,47), aber mehr fl. Fettsäuren (68,99 gegenüber 64,23%, JZ. der Fettsäuren 74,57 gegenüber 66,50) als nach Fütterung bei Sommertemp. (27°). Vf. führt die Erscheinung auf physiol. Ursachen zurück, indem die Tiere unter ungünstigen Verhältnissen ungesätt. Verb. zu ihrer Erhaltung brauchen. (Bul. Sci. Fak. Terkultura, Kjušu Imp. Univ. Fukuoka, Japanujo 8. 14—15. Juli 1938. [Nach engl. Ausz. ref.]) GROSZFELD.

M. Ziegler, *Über die Anwendbarkeit der Spektralanalyse auf die Lebensmitteluntersuchung*. Die Flammenspektralanalyse erwies sich zur raschen Ermittlung von

Mineralbestandteilen in Fll., die organ. Stoffe enthalten, u. deren Viscosität von der des W. nicht erheblich abweicht, als sehr geeignet. Die Abhängigkeit des Zerstäubungsvorganges für Fll. von den physikal. Kennzahlen wird dargelegt. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2. 13—17. 1939. Halle.) GROSZFELD.

* J. Werder und J. Antener, *Zur Vitamin C-Bestimmung in Nahrungsmitteln*. Bericht über Prüfung einer Anzahl Proben von Gemüsearten, Früchten, Milch u. Honig nach DEWJATNIN u. DOROSCHENKO (C. 1936. I. 1046. 3167). Die Ergebnisse (Tabellen im Original) stimmten durchweg mit den bisherigen Befunden überein (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 29. 339—49. 1938. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

M. Ott, *Zur Bestimmung des Vitamins C in pflanzlichen Produkten*. Hinweis auf neuere Arbeiten von HARRIS u. v. EEKELEN u. EMMERIE (vgl. C. 1937. II. 2281) zur Verbesserung der Dichlorphenolindophenoltitration. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2. 10—12. 1939. Darmstadt.) GROSZFELD.

Mario Borghi, *Die Bestimmung des Gehaltes an Kakaoschalen in Kakaopulver und Schokoladen*. Beschreibung eines neuen Verf. zur unmittelbaren Best. der Schalen, indem man sie durch Waschen u. Absetzenlassen abscheidet, dann zur Entfernung von Stärke mit Diastase behandelt u. wägt. (Bull. off. Office int. Cacao Chocolat 9. 57—65. Febr. 1939.) GROSZFELD.

Jean Vladesco und Jean Zaporojanu, *Vergleichende Untersuchungen über die zur Stickstoffbestimmung im Tabak angewandten Methoden*. (Vgl. C. 1938. II. 1024.) Die bekannten Methoden zur Best. des Gesamt-N von BURGEON, WILFARTH, ARNOLD, WILFARTH-BÖTTCHER, JODLBAUER, GUNNING-ATTERBERG u. FÖRSTER wurden von Vff. für Anwendung auf den Tabak überprüft. Die nach diesen Methoden erhaltenen Resultate wichen erheblich voneinander ab. Der höchste N-Wert wurde nach der Meth. FÖRSTER erhalten, die anderen Methoden gaben um 1—10% verminderte Werte. Der Nitrat-N wurde nach FÖRSTER u. JODLBAUER am genauesten erfaßt, der Nicotin-N nach JODLBAUER, FÖRSTER, GUNNING-ATTERBERG u. WILFARTH-BÖTTCHER. Nach den anderen Verff. wurden nur 60—90% des Nicotin-N erfaßt. Vff. empfehlen für Tabak die Meth. FÖRSTER, welche die genauesten Resultate liefert. Annähernd genaue, von der Meth. FÖRSTER bis zu 3% abweichende Resultate gibt die Meth. GUNNING-ATTERBERG, die wegen ihrer bequemen Ausführung bes. für industrielle Zwecke geeignet ist. (Bull. Soc. chim. France [5] 6. 167—73. Jan. 1939. Bucarest-Baneasa, Institut de Recherches sur le Tabac.) MOLINARI.

E. H. Parfitt, *Methode zur Ausführung und Bedeutung von Sedimentproben für Rahm und Butter*. Sedimentproben lassen sich mit Rahm u. Butter leicht ausführen. Heißes W. u. Chemikalien (NaHCO₃, NaOH, NH₃, HCl), in geeigneter Anwendung, erleichtern die Filtration. Für Rahm lassen sich die gleichen Vgl.-Muster wie für Milch verwenden. Die Anwendung der Sedimentprobe auf Butter führte in der Praxis zu einer Verminderung der Sedimentmenge. Diese u. Art des Sediments in Butter standen zur Natur der Kleinwesen darin nicht in Beziehung. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 27. 341—45. April 1937. Lafayette, Ind. Purdue, Univ.) GROSZFELD.

H. Roth, *Vergleichende Versuche mit Eiweißfällungsmitteln bei gleichzeitiger Anwendung der Arbeitsweise mit kleinen Substanzmengen*. Überprüfung der für die Eiweißbewertung von Gemüsen u. Futtermitteln angewandten chem. Methoden bzgl. ihrer analyt. Eignung. Zusatzvers. von Nichteiweiß-N-stoffen zu Körnerproben ergaben folgendes: Mit der BARNSTEIN-Meth. wird eine größere Anzahl von Nichteiweißverb. gefällt, oder in die Fällung mitgerissen. *Trichloressigsäure* ist geeignet, aber wegen ihrer Konz.-Abhängigkeit u. Lösungs eig. mit Vorsicht zu verwenden. *Tannin* u. *Uranylacetat* sind als Fällungsmittel einwandfrei. In Proben mit über 75% Trockensubstanz erhält man nach beiden Methoden gleiche Werte, in wasserreichen Proben durch Tanninfällung etwas niedrigere. Die Trennung des lösl. von dem gefällten N erfolgt zweckmäßig durch Zentrifugieren. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2. 22—27. 1939. Limburgerhof, Landw. Vers.-Station der I. G. Farben.) GROSZFELD.

T. Sabalitschka und E. Böhm, Berlin, *Verhindern der Oxydation von Lebensmitteln durch Zusatz von Salzen der Ester von Carbonsäuren mit Aminoalkoholen*. (Belg. P. 428 698 vom 18/6. 1938, Auszug veröff. 19/12. 1938. D. Prior. 23/6. 1937.) SCHINDLER.

Charles Weizmann, London, *Hefepiasmolyse*. Hefe wird mit etwa 10% ihres Gewichts mit Äthylacetat gemischt u. der Plasmolyse überlassen. Nach 20—30 Stdn.

bei 36° wird soviel Trinatriumphosphat zugesetzt, bis ein p_H von 6,3—6,6 erreicht ist. Das Plasmolysat wird sodann mit proteolyt. Enzymen, z. B. Sojamehl, versetzt, um die Eiweißstoffe weitgehend abzubauen. Das Endprod. kann getrocknet werden u. stellt ein hochwertiges Nahrungsmittel dar. (A. P. 2141 455 vom 18/7. 1935, ausg. 27/10. 1938. E. Prior. 21/7. 1934.) SCHINDLER.

H. Petersen, Munke Mølle, Odense, und Aktieselskabet Niro Atomiser, Kopenhagen, *Mehlherstellung*. Das Korn wird durch Einweichen gequollen, dann in Pastenform übergeführt u. letztere getrocknet u. gemahlen. (Belg. P. 428 646 vom 16/6. 1938, Auszug veröff. 19/12. 1938. E. Prior. 16/6. 1937.) SCHINDLER.

Purity Paper Products, Inc., übert. von: Paul R. Simmons, Warsaw, und Herbert I. Krause, Huntington, Ind., V. St. A., *Umhüllung für Backwaren*, bestehend aus Papier, dessen dem Teig zugewendete Seite mit einem Lsg.-Gemisch aus Alkalisilicat u. Citronensäure oder Weinsäure bestrichen u. getrocknet ist. Die Backwaren werden dann im Ofen gut braun. (Can. P. 379 295 vom 15/5. 1937, ausg. 31/1. 1939.) SCHINDLER.

Frank J. Horvath, Cleveland, O., V. St. A., *Konzentrierter Kaffeeextrakt*. Mehrstufige Extraktion von gemahlenem Kaffee mit Dämpfen, die aus Kaffeeaufguß erzeugt werden unter gleichzeitiger Verwendung eines inerten Gases im Kreislauf u. Vereinigung der wasserarmen Kondensate. — Zeichnungen. (A. P. 2145 395 vom 17/5. 1937, ausg. 31/1. 1939.) HEINZE.

Jesse K. Farley, Jr., Evanston, Ill., V. St. A., *Fondantähnliche Massen*. Eine übersättigte, 15—30% W. enthaltende *Dextroselsg.* wird bis unterhalb des Kp. erhitzt, dann auf etwa 120° F abgekühlt u. mit *Dextrohydratkrystallen* beimpft; sodann wird *Stärkesirup* zugesetzt u. die M. unter Rühren abkühlen gelassen. Bei beginnender Krystallisation wird die M., solange sie noch fl. ist, in Formen oder dgl. gegossen. (A. P. 2146 178 vom 23/5. 1936, ausg. 7/2. 1939.) HEINZE.

Guardite Corp., übert. von: Frank A. Knox, St. Louis, Mo., V. St. A., *Behandlung von Tabak*. Befeuchtete Tabakballen werden in einem geschlossenen Gefäß unter *Vakuum* erwärmt. (A. P. 2145 266 vom 18/11. 1937, ausg. 31/1. 1939.) HEINZE.

XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

T. P. Hilditch, *Die zusammengesetzten Glyceride pflanzlicher Fette*. Übersicht. (Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe 1. 24—52. 1938. Liverpool.) BEHRLE.

—, *Die Twitchell-Spaltung*. (Seifensieder-Ztg. 66. 53—54. 25/1. 1939.) NEU.

C. P. A. Kappelmeier, *Die thermische Polymerisation trocknender Öle*. I. Vgl. hierzu die C. 1938. I. 3392 referierte Arbeit. (Chemiker-Ztg. 62. 821—23. 12/11. 1938.) SCHEIFELE.

H. N. Blommendaal, *Entgegengesetzte Anforderungen an Fabrikat und Fabrikation von Palmöl und Palmkernen*. Vf. behandelt die Frage des richtigen Erntezeitpunktes, der Dauer der Sterilisation durch Dämpfen, Druck beim Pressen, Anforderungen des Marktes, Brechung, Haltbarkeit u. Nährwert. Einzelheiten im Original. (Chem. Weekbl. 36. 106—09. 18/2. 1939. Batavia C.) GROSZFELD.

M. Podolskaja, *Carotinoide der Baumwollsamensamen*. Spektroskop. hat Vf. an Absorptionsbanden 485—470 u. 460—450 $m\mu$ Carotin nachgewiesen. Meth. zur Best. von Carotin in Samen: Das Öl wird mit alkoh. Kalilauge verseift, die Lsg. mit W. verd. u. im Anschluß mit PAe. extrahiert. Die Carotinoide wurden colorimet. durch Vgl. mit einer 0,04%/ig. Kaliumbichromatlg. bestimmt. Diese Lsg. entspricht einer Konz. von 5,36 mg/l. Im Baumwollsamensamen verschied. Herkunft wurden die Gehh. von 0,077 bis 0,193% Carotinoide bestimmt. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 13. Nr. 6. 8—9. Nov./Dez. 1937.) WAAG.

Distillation Products Inc., übert. von: Kenneth C. D. Hickman, Rochester, N. Y., V. St. A., *Molekulardestillation von Ölen*. Zur Verhinderung des *Ranzigwerdens*, einer teilweisen Oxydation oder bes. der Zerstörung des Gehh. an natürlichen *Vitaminen* versetzt man die Öle vor der Mol.-Dest. mit inerten Gasen, wie N_2 , H_2 oder Edelgasen, oder mit leicht flüchtigen Verbh., wie Ä., Aceton, Methylchlorid oder CO_2 , u. entgast dann das Öl in dünnem Film bei weniger als 0,1 mm Hg. Vorr. u. Zeichnung. (A. P. 2136 774 vom 7/11. 1935, ausg. 15/11. 1938.) MÖLLERING.

Refining, Inc., Reno, Nev., übert. von: **Benjamin H. Thurman**, Bronxville, N. Y., V. St. A., *Kontinuierliche Herstellung von reiner Seife* aus Rohölen u. Fetten. Fett bzw. Öl u. Lauge werden durch beheizte Rohrschlangen geleitet u. von dort in Rk.-Kessel gepumpt, wo die Seife ausgesalzen wird. Die Unterlauge wird abgezogen u. die Seife nach nochmaliger Erhitzung in einem Entspannungsverdampfer versprüht. W. u. Glycerinreste dest. dabei ab. Die trockene reine Seife wird in Pulverform verwendet oder in Flocken usw. übergeführt. (A. P. 2 146 661 vom 13/5. 1935, ausg. 7/2. 1939.) HEINZE.

Vereinigte Ölfabriken Hubbe & Farenholtz, Deutschland, *Fettsäuren durch Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen*. Als Beschleuniger (I) dienen Salze von Metallen der 6., 7. u. 8. Gruppe des period. Syst. mit höhermol. Fett-, Harz- oder Naphthensäuren, bes. in Ggw. von Alkalien oder Erdalkalien einschließlich Mg. Zu Beginn der Oxydation setzt man zweckmäßig nur einen Teil, etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ oder 50 bis 70% der Gesamtmenge der I u. zwar mit einem Geh. an freien hochmol. Säuren, den Rest in solchen Anteilen zu, daß die Zunahme der SZ. während des ganzen Verf. gleich bleibt, das man vorteilhaft bei Temp. unter 120° durchführt. Z. B. verwendet man einen I, der zu 78,5% aus fettlösl. Verbb. des Mn, Mg u. der Alkalien u. zu 21,5% aus Stearinsäure besteht. (F. P. 837 251 vom 28/4. 1938, ausg. 7/2. 1939. D. Prior. 29/12. 1937.) DONAT.

Richards Chemical Works, Inc., übert. von: **Albert Frank Bowles**, Jersey City, und **Saul Kaplan**, Teaneck, N. J., V. St. A., *Herstellung aliphatisch-aromatischer Kondensationsprodukte*. Arylhalogenide, wie *Benzylchlorid* (I) oder halogenierte Toluole, Xylole, Naphthaline oder Alkylnaphthaline werden (in Ggw. von ZnCl₂) mit gesätt. oder ungesätt., geraden oder verzweigten Fettsäuren oder Triglyceriden hiervon bei geeigneten Temp. (100—150°) kondensiert. Die Kondensate werden durch Behandlung mit Sulfonierungsmitteln in Schwefelsäureester oder echte Sulfonsäuren übergeführt. — Die Beispiele betreffen die Kondensation u. Sulfonierung von I mit *Laurinsäure* u. von *α -Chlornaphthalin* mit *Linolsäure*. — Die erhaltenen Verbb. dienen als *Netz-, Schaum-, Emulgier-, Reinigungs- u. Weichmachungsmittel* in der *Textil-, Leder- u. verwandten Industrien*. (A. P. 2 144 324 vom 12/6. 1936, ausg. 17/1. 1939.) MÖLLER.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Arthur L. Osterhof**, Newark, Del., V. St. A., *Substituierte Arylsulfonsäuren*. Unpolymerisierte *Terpene*, wie z. B. *Pinene, Terpentine, Terpinene, Terpinolene* u. *Dipentene* bzw. diese enthaltende Stoffe werden mit nicht halogenierten KW-stoffen der Bzl.- bzw. Naphthalinreihe oder deren Oxyverbb. kondensiert u. sulfoniert. — 272 (Teile) α -Pinen werden in Ggw. von 4,5 p-Toluolsulfonsäure mit 188 Phenol bei maximal 170° erwärmt u. kondensiert. 115 des Kondensationsprod., in 115 CCl₄ gelöst, werden mit 64 HSO₃Cl bei 20—25° sulfoniert u. wie üblich aufgearbeitet. — Weitere Beispiele betreffen die Kondensation von Dipenten mit Phenol, von Resorcin mit Pinen, eines Kresolgemisches mit Terpentin, von Naphthalin mit Dipenten u. anschließender Sulfonierung mit HSO₃Cl. — Die erhaltenen Verbb. dienen als *Netz-, Reinigungs- u. Emulgiermittel*. (A. P. 2 145 869 vom 17/6. 1938, ausg. 31/1. 1939.) MÖLLERING.

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

J. Dartois, *Die gebräuchlichen Antiseptika in der Textilindustrie*. Besprechung folgender Prodd.: ZnCl₂, CuSO₄, Fluoride, Phenole u. Salicylsäure. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 17. 25—27. Jan. 1939.) FRIEDEMANN.

—, *Über die Eigenschaften der zum Walken verwendeten Seifen, Walköle und anderer Hilfsprodukte*. Allg. Übersicht. (Wollen- u. Leinen-Ind. 59. 60—61. 16/2. 1939.) FRIEDE.

J.-J. Boissier, *Appretur von Halbwoollfilzen*. Rezepte auf Basis von Stärke, Dextrin u. Gelatine. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 17. 9—15. Jan. 1939.) FRIEDEMANN.

A. R. Macormac, *Neue Verwendungen für Baumwolle: Vorschlag für ein Forschungsprogramm*. (Amer. Dyestuff Reporter 28. 54—58. 6/2. 1939.) FRIEDEMANN.

C. G. Worthington und **C. A. Jones**, *Flachs — seine landwirtschaftlichen und industriellen Möglichkeiten*. (Amer. Dyestuff Reporter 28. 63—66. 6/2. 1939.) FRIEDE.

K. Opitz, *Vergleichende Untersuchungen zur Beurteilung der Güte der Fasern im Leinstengel*. Unterss. ergaben, daß die morpholog. u. mkr.-anatom. Prüfung des Lein-

stengels Anhaltspunkte für die Qualität der Langfaser u. ihre Brauchbarkeit zu techn. Zwecken liefert. (Forschungsdienst 7. 58—86. Jan. 1939. Berlin.) GROSZFELD.

Kl.-Chr. Menzel, *Läßt sich die Spinnfähigkeit des Flockenhanfes durch eine geeignete Schmelze verbessern?* Die Stoko-Schmelze HFP u. ihre Anwendung zur Verbesserung der Spinnfähigkeit des Flockenhanfs. (Klepzig's Text.-Z. 42. 64—66. 25/1. 1939.) FRIEDE.

R. A. Lindemaier, *Schutz der Wollfaser beim Waschen und Färben*. Schutz der Wollfaser vor Schädigung durch Säuren, Alkalien, Chlor, Bakterien, Schimmel, Motten usw. Verwendung der Prodd. *Lanasan* u. *Levana* von SANDOZ beim Waschen u. Färben von Wolle. (Amer. Dyestuff Reporter 28. P 15—17. 9/1. 1939.) FRIEDEMANN.

H. D. Erickson, *Beziehung zwischen der maximalen Druckfestigkeit des Holzes und der durch verschiedene Chemikalien bewirkten Quellung*. (Vorl. Mitt.) In organ. Fil. (meist Alkoholen) entsprach gesteigerter Quellung verminderte Festigkeit. Wss. Lsgg. verhielten sich je nach dem gelösten Stoff verschied.; Metallechloride u. bes. Chloralhydrat vermehrten Quellung u. Festigkeit; Thiocyanate u. Jodide sowie Resorcin, Pyrogallol u. Harnstoff erniedrigten die Festigkeit bei zunehmender Quellung. Verwendet wurde das Holz von *Pinus resinosa*. (Science [New York] [N. S.] 89. 38—39. 13/1. 1939. Minnesota u. West-Virginia, Univv.) NEUMANN.

E. E. Halls, *Betrachtungen über die chemische Widerstandsfähigkeit von Holz*. Beschrieben werden Verss. über die Beständigkeit von behandelten u. unbehandelten Hölzern (Teakholz, Columbia pine) bei Verwendung als Behälter usw. bei der Elektroplyattierung u. der Behandlung von Metallen (HNO₃). Teakholz erwies sich als überlegen; vor allem wird die Beständigkeit dieses Holzes durch bituminöse Anstriche stark erhöht. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 14. 453—54. 483. Nov. 1938.) SCHICKE.

A. Foulon, *Konservierungsfragen in der Papierbranche*. „*Raschi*“, ein Konservierungsmittel für Klebmittel, Streichmassen u. andere Hilfsprodd. der Papiermacherei. (Wbl. Papierfabrikat. 70. 125—26. 11/2. 1939.) FRIEDEMANN.

H. G. Rappolt, *Fortschritte beim Streichen und Trocknen*. Ratschläge für rationelle Fertigung von *Streichpapieren* auf Basis von weißen u. bunten Papieren, sowie Pappen. — Neuzeitliche Trockenanlagen. (Paper Trade J. 108. Nr. 4. 44—45. 26/1. 1939.) FRIEDEMANN.

P. Kersten, *Die Leimfestigkeit der Druckpapiere*. Notwendigkeit guter Leimung bei Buchdruckpapieren; Schwierigkeiten beim Binden zu lappiger, schlecht geleimter Papiere. (Wbl. Papierfabrikat. 70. 103. 4/2. 1939.) FRIEDEMANN.

J. Seiberlich, *Feuchtigkeitsfeste Überzüge*. Verh. verschied. organ. Prodd., die in wasserabstoßenden Lacken für Papier Verwendung finden. Unters. der Bedingungen, unter denen diese Prodd. auf W. monomol. Filme bilden. Monomol. Filme bilden Bienenwachs, Abietinsäure, Acrylsäureester, Palmitinsäure, Celluloseacetat u. Benzylcellulose, während Cellulosenitrat, die Cumaron- u. Styrolharze zur Klumpenbildg. mit großen Zwischenräumen neigen. Die Prodd. mit Fähigkeit zur Bldg. von monomol. Filmen scheinen auch bes. gute W.-Undurchlässigkeit zu besitzen, im Gegensatz zu den anderen Produkten. (Pulp Paper Mag. Canada 40. 19—20. Jan. 1939.) FRIEDE.

E. E. Halls, *Wasserfeste Einwickelpapiere. Typische Materialien, ihre Eigenschaften und Vorteile*. (Vgl. C. 1938. II. 454.) Bericht über Verss. mit verschied. Verpackungspapieren. Einzelheiten in Tabellen u. Diagrammen. (Food 8. 183—85. Febr. 1939.) GROSZFELD.

G. L. Larocque, *Allgemeine Gesetze, welche die Widerstandsfähigkeit von Papier gegen Öl regeln*. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 98. Techn. Suppl. 162—68. 169—77. Dez. 1938. — C. 1938. I. 3559.) FRIEDEMANN.

L. Rys, *Die Richtung der Entwicklung in der Technologie der Cellulose und des Papiers*. Übersicht über das Gesamtgebiet. (Z. Papier, Pappe, Zellulose Holzstoff 57. 17—22. 33—37. 31/1. 1939.) FRIEDEMANN.

Gustav Klem, *Die Güte des Fichtenholzes für Zellstoff und Papier*. Forstwissenschaftliche u. holztechn. Darlegungen. (Papierfabrikant 37. Techn.-wiss. Teil. 49—54. 10/2. 1939.) FRIEDEMANN.

J. C. Cavanagh, H. E. Dadswell, A. W. Mackney und T. M. Reynolds, *Untersuchung des Verhaltens dreier Stämme von Eucalyptus sieberiana beim Sulfataufschluß*. Von den 3 verschied. großen u. alten Stämmen wurden Kern u. Splint sowie das Holz des unteren, des mittleren u. des oberen Stammabschnitts gesondert untersucht. Festgestellt werden sollten: 1. Unterschiede in der chem. Zus. innerhalb eines u. zwischen verschied. Bäumen, 2. Beziehungen zwischen der chem. Zus. des Holzes u. der des Zellstoffes, 3. die Veränderung einzelner physikal. Eig. beim Über-

gang vom Holz zum Zellstoff u. 4. die Beziehung zwischen der chem. Zus. u. den Festigkeitsz. des Zellstoffes. Die Kochbedingungen waren ähnlich denen bei n. Betriebskochungen, 18% Gesamtkalk, Sulfidalkali: Ätzalkali = 30:70, Flottenverhältnis 1:5, Gesamtkochdauer 5 Stdn., Temp. 160°. Für die 14 untersuchten Proben wurden tabellar. wiedergegeben die chem. Zus. u. die physikal. Daten des Holzes u. der Zellstoffe sowie der letzteren Festigkeitsz. in Abhängigkeit von der Mahlung. Die Werte für verschied. Teile eines Stammes wiesen größere Unterschiede auf als die Durchschnittszahlen für verschied. Bäume. Bei Anwendung gleicher Alkalimengen für alle Proben ergab sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Ligningeh. der Zellstoffe u. dem in heißem W. lösl. Anteil des Holzes. Durch Erhöhung der Alkalimenge konnte der Ligningeh. vermindert werden, während der Pentosangeh. nahezu unverändert blieb. Die sehr schmalen Zellstofffasern waren ziemlich einheitlich in der Länge (~ 1 mm) u. wurden beim Mahlen nur wenig angegriffen (3 Mikroaufnahmen im Original). Die Festigkeiten der Zellstoffe waren innerhalb weiter Grenzen fast unabhängig von der beim Aufschluß angewandten Alkalimenge. — Nach den Ergebnissen sind alle Teile des Stammes für die Zellstoffherst. geeignet. (Commonwealth Australia, Council sci. ind. Res., Pamphlet Nr. 86. 27 Seiten. 1938. Melbourne, Div. of Forest Products.) NEUMANN.

M. B. Mount, *Der wünschenswerte Feuchtigkeits- und Alkaligehalt des Schlammes, der in den Regenerierofen entleert wird. Notwendigkeit der Kalkwiedergewinnung in Natron- u. Sulfatzellstoffabriken.* Ein gut behandelte u. gebrannter regenerierter Kalk ist frischem in Kaustizierungskraft u. schnellem Absitzen gleich oder überlegen. Der W.-Geh. der Filterkuchen aus regeneriertem Kalk ist 35% u. höher (z. B. 60%), der Alkaligeh. möglichst niedrig, auf jeden Fall unter 1%. (Paper Trade J. 108. Nr. 4. 46—48. 26/1. 1939.) FRIEDEMANN.

R. Monterray, *Die kontinuierliche Herstellung der Alkalicellulose.* Übersicht an Hand der einschlägigen Patentliteratur. (Rev. univ. Soie Text. artific. 18. 517—25. Dez. 1938.) FRIEDEMANN.

Jack Compton, *Die Struktur der Celluloseäther, die bei der Methylierung von Cellulose in quaternären Ammoniumbasen erhalten werden.* Zellstoff u. Viscoseseide wurden in 1,8-n. Dimethyldibenzylammoniumhydroxyd mit (CH₃)₂SO₄ methyliert (12—16% OCH₃ entsprechend 0,7—0,9 OCH₃-Gruppen auf 1 C₆ der Cellulose), mit Essigsäureanhydrid-Pyridin acetyliert u. mit CH₃OH + 1% HCl bei 125° verzuckert. 30—35% des Zuckergemisches bestanden aus Methylglucosid (vorwiegend α-Form, F. 164—165°, [α]_D = +157,8° in W.). Die übrigen 65—70% der Zucker wurden acetyliert u. im Hochvakuum destilliert. Die einzelnen Fraktionen enthielten 1. Spuren von Trimethylmonoacetylmethylglucosid, 2. Dimethyldiacetylmethylglucosid, 3. 2-Methyltriacetyl-α-methylglucosid (F. 120—121°) u. 4. Tetraacetyl-β-methylglucosid (F. 104—105°). Acetolyse der Methylcellulose gab in 5%ig. Ausbeute Octaacetylcellobiose (F. 224—225°, [α]_D = +41,5° in Chlf.). Nach den Vers.-Ergebnissen wird die Cellulose auch in Lsg. ungleichmäßig methyliert, was Vf. als weiteren Beweis dafür ansieht, daß in quaternären Ammoniumbasen die Cellulose nicht mol., sondern micellar verteilt ist (vgl. dazu C. 1939. I. 1368). (J. Amer. chem. Soc. 60. 2823. Nov. 1938. Yonkers, N. Y., Boyce Thompson Inst.) NEUMANN.

—, *Die Herstellung von Xylonit.* Kurze Beschreibung der Herst. von Xylonit (einem Zellhorn), Bezoid (einem weich gemachten Celluloseacetat) u. künstlichem Campher durch BRITISH XYLONITE LTD. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 14. 352—56. 391—95. Okt. 1938.) W. WOLFF.

F. M. Peschel, *Arbeitsweise zur Bestimmung der Benetzbarkeit und der Verdunstungsgeschwindigkeit bei Geweben.* App. zur Best. der Feuchtigkeitsaufnahme u. der Transpirationsdurchlässigkeit von Geweben. (Amer. Dyestuff Reporter 28. 61—62. 6/2. 1939.) FRIEDEMANN.

M. Stephenson, *Bestimmung des Trockengewichts von Baumwolle mit Hilfe des handelsüblichen ventilierten Trockenofens.* Unters. im SHIRLEY-Institute ergaben, daß die Wägung des trockenen Baumwollmusters im Ofen genauere Resultate gibt als Übertragung des getrockneten Musters in ein Wägegias u. Wägung auf einer Waage außerhalb des Ofens. (Amer. Dyestuff Reporter 28. 69—73. 6/2. 1939.) FRIEDE.

Henry A. Rutherford und Milton Harris, *Nachweis von Oxydationen in der Wolle.* (Text. Colorist 60. 394. 420. Juni 1938. — C. 1938. II. 1516.) NEUMANN.

A. W. Mackney und T. M. Reynolds, *Vergleich zwischen Thiobarbitursäure und Phloroglucin als Fällungsmittel für Furfurol bei der Pentosanbestimmung im Holz.* Bei der Analyse von reinen Furfurollsgg. bekannten Geh. mit überschüssiger Thio-

barbitursäure (I) werden zu hohe Werte gefunden, da der Nd. freie I adsorbiert; die Zus. des Nd. schwankt außerdem unbedeutend mit der Temperatur. Vff. empfehlen, für 0,02—0,10 g zu erwartendes Furfurol 0,2 g I anzuwenden u. mit an reinem Furfurol ermitteltem Umrechnungsfaktor zu arbeiten. Fehler durch Zers.-Prodd. der I sind nicht zu befürchten. I u. Phloroglucin (II) geben mit den Hauptbeimengungen des Furfuroldestillats aus Pflanzen (ω -Oxymethylfurfurol u. Formaldehyd) Ndd., von denen das Kondensationsprod. aus Formaldehyd mit I in kaltem W. löslich, das mit II aber unlösl. ist; darum gibt II mit dem HCl-Dest. aus z. B. Fichtenholz, das aus dem Ligninanteil 1—2% Formaldehyd abspaltet, zu hohe Furfurolwerte. Die mehrfach im Schrifttum erwähnte Peptisation des I-Furfurol-Nd. beim Auswaschen wird durch die Beimengung von I-Formaldehyd verursacht. Der durch ω -Oxymethylfurfurol mögliche Fehler läßt sich durch zweimalige Dest. ausschalten. Auf verschied. Eucalyptusarten angewandt ergaben I u. II hinreichend übereinstimmende Ergebnisse. — Im Hinblick auf die mögliche Abspaltung von Formaldehyd aus Pflanzenmaterialien geben Vff. der I den Vorzug als Fällungsmittel für Furfurol. (Commonwealth Australia, Council sci. ind. Res., J. 11. 333—48. Nov. 1938.) NEUMANN.

G. J. Brabander, *Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Blattmaterial*. Beschreibung einer Standardmeth. zur Messung der *W.-Dampfdurchlässigkeit*, die bei 21° u. 65% relativer Feuchtigkeit, sowie guter Luftbewegung durchgeführt wird. Als Trockenmittel dient wasserfreies *Mg-Perchlorat*. Krit. Besprechung der Methode. Temp. u. relative Feuchtigkeit in der Prüfkammer sind sehr genau einzuhalten, das Entwässerungsmittel ist voll ausreichend zu bemessen. Schwer durchlässige Muster zeigen absol. geringe, prozentual hohe Fehler, gut durchlässige etwa 10% Vers.-Fehler bei verschied. Beobachtern. Verbesserung der Meth. durch sorgfältige Ausschaltung von Fehlerquellen. (Paper Trade J. 108. Nr. 4. 39—43. 26/1. 1939.) FRIEDEMANN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Bleichen von cellulosehaltigem Faser-gut, insbesondere von Basfasern, wie Leinen, Hanf, Jute*. Man behandelt das Gut mit einer *Hypochloritlg.*, die einen p_H -Wert von etwa 5,8—8,2 besitzt u. im Liter 1,5—5 g akt. Chlor enthält, unter Ausschluß aktin. Strahlen bei Temp. unterhalb 20°. Die Dauer der Behandlung hängt von der Konz. der Flotte an akt. Cl ab. Vorzugsweise erfolgt vor der Cl-Bleiche eine Behandlung des Gutes mit einem 70—80° heißen alkal. Reinigungsbade, das 7,5—10% Soda, auf das Warengewicht berechnet, enthält, worauf sich ein gründliches Auswaschen anschließt. Auf das Chlorbad folgt dann eine *Peroxydbleiche*, vorzugsweise unter Verwendung eines *Wasserglas* u. *NaHCO₃* enthaltenden *Na₂O₂-Bades*. Die Badtemp. beträgt etwa 55—75°. Abschließend wird ausgewaschen u. getrocknet. (Ind. P. 25 483 vom 25/7. 1938, ausg. 17/12. 1938. E. Prior. 4/8. 1937.) SCHWECHTEN.

Geo E. Sherman Co., Inc., Brooklyn, N. Y., übert. von: Edwin P. Sherman, High Point, N. C., V. St. A., *Bleichen von Rohbaumwolle*. Das Gut wird zunächst etwa 1 Stde. in einem 5% NaOH enthaltenden Bad abgekocht u. heiß gespült. Dann behandelt man das Gut in einem 2% Soda, 1% Na-Stearat u. 8% einer *Na-Hypochlorit-Puffermischung* (I) enthaltenden Bad bei 110° F. Die I besteht aus etwa 95—99% Na-Hypochlorit u. 1—5% eines Puffers, z. B. *Leim, Alkali- u. alkal. reagierende Salze, Fettalkohole, Zucker, Dextrine, sulfonierte Öle u. verseifte u./oder emulgierte Fette u. Öle*. Nach 1 Stde. bringt man das Bad zum Kochen, behandelt das Gut etwa 45 Min. u. spült. Als Spülbad verwendet man ein 1% Na-Stearat u. ein Bläuungsmittel enthaltendes Bad. (A. P. 2 143 803 vom 11/3. 1937, ausg. 10/1. 1939.) SCHWECHTEN.

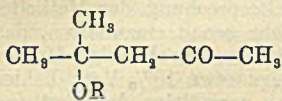
Geo E. Sherman Co., Inc., Brooklyn, N. Y., übert. von: Edwin P. Sherman, High Point, N. C., V. St. A., *Bleichen von echt gefärbte Muster enthaltendem Cellulose-fasergut*. Man behandelt das Gut etwa 10 Min. bei 100° F in einem Na-Stearat u. ein sulfoniertes Öl enthaltenden Bade. Hierauf gibt man eine Mischung aus 95—99% Na-Hypochlorit u. 1—5% eines Puffers hinzu. Als Puffer sind verwendbar *Leim, Alkali- oder alkal. reagierende Salze, Fettalkohole, Zucker, Dextrine, sulfonierte Öle u. verseifte u./oder emulgierte Fette u. Öle*. Man behandelt das Gut in diesem Bade bei etwa 100 bis 110° F 15—20 Min., steigert die Badtemp. während 12 Min. auf etwa 180° F. Abschließend spült man das Gut kurze Zeit in einem Na-Stearat u. ein Bläuungsmittel enthaltenden Bade bei etwa 105° F. (A. P. 2 143 804 vom 11/3. 1937, ausg. 10/1. 1939.) SCHWECHTEN.

British Celanese Ltd., London, *Schlichten von Textilgut aller Art*, bes. von aus Celluloseestern oder -äthern hergestelltem Gut. Man behandelt dieses mit wss. Lsgg.

oder Dispersionen, die *Gelatine*, *sulfonierte Fettalkohole* oder *sulfonierte Fette* oder *Öle*, ein wasserlöslich. *Kunstharz*, z. B. *Glykolborboratharz* (I) oder *Polyvinylalkoholharze* u. gegebenenfalls nichtsulfonierte Öle u. Fette enthalten. — Celluloseacetatgarn wird mit einer wss. Lsg. behandelt, die 5—14% einer Mischung aus 12,5 (Teilen) *Gelatine*, 1,5 sulfoniertem *Oleivenöl*, 0,5 des *Na-Salzes* des *Laurinalkoholsulfonats* u. 1 I enthält. Nach dem Trocknen besitzt das Garn einen nichtklebenden Überzug. (E. P. 490 110 vom 18/10. 1937, ausg. 8/9. 1938. A. Prior. 20/10. 1936.) SCHWECHTEN.

Böhme-Fettchemie-Ges. m. b. H., Chemnitz, *Herstellung wässeriger Emulsionen* von Fettstoffen, höheren Alkoholen, KW-stoffen, Halogen-KW-stoffen, heterocycl. Verbb. u. dgl. mittels alkylierter Cellulose im Gemisch mit einem Netzmittel, dad. gek., daß als Netzmittel sulfonierte höhere Alkohole der Fettreihe, mit Ausnahme der den gesätt. Fettsäuren mit 16—18 C-Atomen entsprechenden Alkohole, verwendet werden. — 1 (Teil) des *Na-Salzes* des *Laurinalkoholsulfonats* u. 1 *Dimethylcellulose* werden in der nötigen Menge W. gelöst u. mit weiteren 100 W. versetzt. In diese Lsg. läßt man 25 *Olein* unter Rühren einlaufen. Die so erhaltene Emulsion dient als Spinnerschmälze. (D. R. P. 670 822 Kl. 23c vom 25/4. 1929, ausg. 25/1. 1939.) SCHWECHTEN.

Eastman Kodak Co., übert. von **Joseph B. Dickey** und **James G. McNally**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Textilgut*. Garne u. Fäden aus organ. Cellulosederivv., z. B. aus *Celluloseacetat*, *Celluloseacetatpropionat*, werden durch Be-



handlung mit einem Ketoäther der nebenst. allg. Formel, in der R einen Alkylrest bedeutet, für das Wirken, Weben u. Verspinnen geeigneter gemacht. Verwendbare Stoffe sind z. B. *Diacetonäthyläther*, *Diacetonhexyläther* oder *Diacetonbutyläther*. Man kann die genannten Stoffe zusammen mit mineral., tier. oder pflanzlichen Ölen verwenden. Die Ketoäther können auch unmittelbar den Spinnbädern zugegeben werden. — *Celluloseacetatgarn*, das zum Wirken bestimmt ist, wird mit 4—25% bezogen auf das Warengewicht, einer Mischung aus 70 (Teilen) *Diacetonmethyläther* u. 30 *Oleivenöl* behandelt. (A. P. 2 126 314 vom 26/11. 1937, ausg. 9/8. 1938.) SCHWECHTEN.

British Celanese Ltd., London, *Beschweren von Textilgut*, bes. von aus *Celluloseestern* oder -äthern hergestelltem Gut. Man tränkt das Gut mit einer mindestens 30%, vorzugsweise 45—55% warmen Lsg. eines Metallsalzes, z. B. eines *Ti-*, *Zn-*, *Sb-* oder *Cd-Salzes*, u. behandelt dann das Gut mit einer Lsg. gleicher Zus., deren Temp. jedoch nur höchstens 25° durchgehen darf. Anschließend wird dann die auf dem Gut befindliche lösl. Metallverb. durch Hydrolyse oder durch Behandlung mit *Alkaliphosphaten* u./oder *Silicaten* in eine unlösl. Verb. übergeführt. (E. P. 488 836 vom 18/1. 1938, ausg. 11/8. 1938. A. Prior. 21/1. 1937.) SCHWECHTEN.

Adolph Scholler, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Mattieren und Wasserdichtmachen von Textilien, besonders von Seide und Kunstseide*. Man stellt eine stabile, wss. konz. Emulsion her, die ein Wachs, z. B. *Paraffin* oder *Karnaubawachs*, ein anorgan. Mattierungsmittel, z. B. *TiO₂*, *BaO*, *BaSO₄*, u. einen Stabilisator, vorzugsweise *Tapiokastärke*, enthält. In der Dispersion können weiterhin 2- oder 3-wertige Metallsalze, z. B. *Al-Sulfat* oder -*Acetat*, *Seife*, *sulfonierte Öle* oder *Fettalkoholsulfonate* u. Schutzkoll., wie *Gelatine* oder *Leim*, vorhanden sein. Weizen-, Mais- oder Kartoffelstärke sind als Stabilisator weit weniger brauchbar. Die konz. Emulsion wird verd. u. das Gut mit dem so erhaltenen Prod. behandelt. — Eine aus 1 (Teil) *Seife*, 43 W., 5,5 *Gelatine* u. 20 *Paraffinwachs* bestehende Emulsion wird mit einer Lsg. aus 8 *Al₂(SO₄)₃*, 22 W., 0,5 *Soda* u. 0,2 *HCHO* (40%ig.) gemischt. Zu 30 dieser Emulsion fügt man noch eine Lsg. von 30 *Tapiokastärke* in 50 W., ferner eine Paste aus 5 *TiO₂* u. 5 W. u. außerdem 2 *HCHO* hinzu u. verd. mit W. soweit, daß die verd. Emulsion das 50- bis 300-fache Vol. der konz. Emulsion besitzt. (E. P. 489 895 vom 9/8. 1937, ausg. 1/9. 1938. A. Prior. 29/8. 1936.) SCHWECHTEN.

Theron P. Sager und **David F. Houston**, Washington, D. C., V. St. A., *Gas- undurchlässigmachen von Ballonhüllen*. Ein dicht gewebtes Ballongewebe wird mit einem Film versehen, der durch Aufbringen einer ein Olefinpolysulfidrk.-Prod. (I) u. Kautschuk enthaltenden M. u. anschließendes Trocknen erzeugt ist. Das I ist eine plast. M., die durch Umsetzung eines Alkali- oder Erdalkalipolysulfids mit einer organ. Methylengruppen enthaltenden Verb. erhältlich ist. — Man stellt eine innige Mischung aus 100 (Teilen) I, 10 geräuchertem *Kautschuk*, 10 *ZnO*, 20 *Gasruß* u. 0,25 *Tetramethylthiuramdisulfid* her. Die M. wird in 1100 g β -*Trichloräthan* dispergiert u. die Dispersion auf ein dichtgewebtes Ballongewebe, das 2 Unzen je Quadratyard wiegt, aufgebracht.

Das Gewebe wird dann 60 Min. bei 264° F vulkanisiert. (A. P. 2 126 818 vom 22/8. 1936, ausg. 16/8. 1938.) SCHWECHTEN.

Kali Manufacturing Co., übert. von: **Eugene Wolgamuth Wall**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Knitterfestmachen von Textilgut*. Man behandelt das Gut mit einem Bade, das ein Lösungsm. für *Sucroseoctaacetat* (I) u. je 2—5% I u. eines Weichmachungsmittels (II) enthält. Als Lösungsm. sind verwendbar z. B. *Alkohole*, *Aceton*, *CO₂*, *Pineöl*, *Bzl.*, *Trichloräthylen* oder *Terpentinöl*. Als II kommen in Frage pflanzliche Öle, z. B. *Leinöl*, *Fettsäuren*, z. B. *Ölsäure*, höhere *Alkohole*, z. B. *Cetylalkohol*, *Fettalkoholsulfonate* oder *Sulfonierungsprodd.* von *Ölen* u. *Fetten*. Gegebenenfalls kann man noch *Schellack*, *Kolophonium*, *Sandarak* oder *Bienenwachs* zugeben. (A. P. 2 126 936 vom 23/3. 1936, ausg. 16/8. 1938.) SCHWECHTEN.

Robert Reindl, Frankreich, *Verhinderung der Laufmaschenbildung bei Strümpfen*. Die Strümpfe werden mit einer Suspension getränkt, die durch Eingießen von 5 g einer Lsg. aus 25 (Teilen) *Kolophonium*, 100 A. u. 4 *Ammoniak* in 125 W. erhalten ist. Nach dem Trocknen wird gebügelt. Man kann auch auf trockenem Wege arbeiten, indem man die Strümpfe in einem geschlossenen Behälter mit Harzpulver schüttelt. Hierauf wird das überschüssige Harzpulver durch Schütteln entfernt u. dann gebügelt. (F. P. 833 284 vom 1/2. 1938, ausg. 18/10. 1938.) SCHWECHTEN.

Soc. des Produits Peroxydés, Frankreich, *Behandlung von Wollgut*. Um das Wollgut für das Walken u. Filzen geeigneter zu machen, behandelt man es mit einer angesäuerten (*HNO₃*, *H₂SO₄*, *Oxal.*, *Essigsäure*) *H₂O₂-Lsg.*, deren p_H-Wert etwa 1—3 beträgt, in Ggw. von *Oxydationskatalysatoren*, z. B. *Alkaliwolframat* oder *Cernitrat*. — Ein mit Küpenfarbstoffen gefärbtes Streichgarngewebe wird im rohen Zustand 3 Std. mit einer 35° warmen Lsg., die 0,5% *H₂O₂* (30%/ig), 0,4% *H₂SO₄* u. 3% *Cernitrat* enthält, behandelt (die angegebenen Mengen beziehen sich auf das Warengewicht). Nach dem Beizen wird das Gut gespült, mit *NH₃* neutralisiert, mit *Seife* gewalkt. (F. P. 831 480 vom 30/12. 1937, ausg. 5/9. 1938. D. Prior. 30/12. 1936.) SCHWECHTEN.

Produits Chimiques De La Mer Rouge, Frankreich, *Walken von Wollgeweben oder Mischgeweben mit pflanzlichen oder künstlichen Fasern*. Als Walkfl. verwendet man neutral reagierende *Flotten*, die *Alkalisalze* von *Fettalkoholsulfonaten* oder von *Kondensationsprodd.* aus *Fettsäuren* mit *Oxy-* oder *Aminoäthansulfonsäure* enthalten. (F. P. 832 413 vom 1/5. 1937, ausg. 27/9. 1938.) SCHWECHTEN.

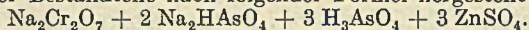
Ernest Lee Jackson, Washington, D. C., V. St. A., *Unschrumpfbarmachen von Wolle*. Man behandelt das Gut mit einer Mischung aus *tert. Butyl-* oder *tert. Amylhypochlorit* u. einem *prim.* oder *sek. einwertigen, aliphat. Alkohol* mit höchstens 5 C-Atomen. Vorzugsweise benützt man als letzteren eine Lsg. von *absol. Methylalkohol* in einem inerten Lösungsm., z. B. in *CCl₄*. (A. P. 2 132 342 vom 12/11. 1929, ausg. 4/10. 1938.) SCHWECHTEN.

Joseph S. Reichert, Metuchen, N. J., und **Ralph W. Peakes**, Edgewood Arsenal, Md., V. St. A., *Unschrumpfbarmachen von Wolle*. Man behandelt das Gut mit einer Lsg. von *tert. Butyl-* oder *tert. Amylhypochlorit* in *CCl₄*. Die Geschwindigkeit der Chlorierung kann durch Erhöhung oder Verminderung des Feuchtigkeitsgeh. der Wolle gesteigert oder verlangsamt werden. Vorzugsweise wird das Gut vor der Chlorierung mit einem sauren Puffer, z. B. *Na-Acetat*, imprägniert. Hierdurch wird die Chlorierung beschleunigt u. die Einführung einer größeren Cl-Menge in das Gut ohne Schädigung der Wolle ermöglicht. Abschließend kann eine Behandlung mit einem Entchlorungsmittel, z. B. *Na-Bisulfid* oder *Na-Thiosulfat*, vorgenommen werden. (A. P. 2 132 345 vom 6/3. 1930, ausg. 4/10. 1938.) SCHWECHTEN.

August C. Fischer, St. Louis County, Mo., V. St. A., *Mollenfestmachen von Textilgut*. Man behandelt das Gut mit einem fl. KW-stoff, z. B. *Bzn.*, *Gasolin*, *Chlor-KW-stoffe* wie *CCl₄*, in dem eine 4—10%/ig. wss. *Mg-Silicofluoridlg.*, gegebenenfalls mit Hilfe von *Dispergiemitteln*, z. B. *Fettalkoholsulfonaten*, dispergiert ist. Man verwendet die *Silicofluoridlg.* in einer Menge von 1/8—1/2 Unze je pound des zu behandelnden Gewebes. (A. P. 2 127 252 vom 10/8. 1936, ausg. 16/8. 1938.) SCHWECHTEN.

Bolidens Gruvaktiebolag, Stockholm, Schweden, übert. von: **Bror Olof Häger**, Stockholm, Schweden, *Wässrige Holzimprägnierungslösung*. Die Lsg. enthält *Alkalibichromat*, *Arsensäure* u. *Zinkverb.* in solchem Mengenverhältnis, daß nach erfolgter *Imprägnierung* u. *Red.* des *Bichromats* schwer lösl. *Zinkarseniat* u. *Chromarseniat* gebildet werden. Dieser Bedingung entspricht etwa folgendes mol. Mengenverhältnis: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{ZnCl}_2 + 2 \text{ZnO} + 5 \text{H}_3\text{AsO}_4$, oder in Gewichts-%: 20,6% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 +$

55,9% H_2AsO_4 + 12,8% ZnO + 10,7% $ZnCl_2$. Zweckmäßig wird eine solche Lsg. durch Auflösen der Bestandteile nach folgender Formel hergestellt:



Statt des Zinksulfats können auch andere lösl. Zn-Salze verwendet werden. Vgl. F. P. 811285; C. 1937. II. 2457. (A. P. 2 139 747 vom 9/1. 1936, ausg. 13/12. 1938. Schwed. Prior. 22/10. 1935.) LINDEMANN.

Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, Berlin, übert. von: **Bernhard Müller**, Berlin-Charlottenburg, *Nicht brennbare Gegenstände aus organischen Faserstoffen*. Man setzt dem Faserstoffbrei, aus dem die Gegenstände hergestellt werden, neben Ammoniak lösl. Phosphate, bes. Ammoniumphosphate u. kieselflußsaure Salze, bes. $MgSiF_6$ zu, aus denen sich durch doppelte Umsetzung auf den Faserstoffen schwer lösl. Phosphate u. H_2SiO_3 niederschlagen, worauf die Weiterverarbeitung in an sich bekannter Weise vorgenommen wird. — Z. B. verarbeitet man 170 kg Holz-Strohfasermasse in üblicher Weise zu einem Brei, setzt 85 kg 25%ig. NH_4OH -Lsg. u. 24 kg $NH_4H_2PO_4$, in 110 l W. gelöst, hinzu u. schließlich 57 kg $MgSiF_6 \cdot 6 H_2O$, in 150 l W. gelöst. (A. P. 2 128 782 vom 26/10. 1936, ausg. 30/8. 1938. D. Prior. 14/12. 1935.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Feuerschutzmittel*, bestehend aus Zucker (I), Harzen aus Harnstoff (II) oder Thioharnstoff (III) u. $HCHO$ (IV) u. gegebenenfalls Salzen, wie Borax oder Diammoniumphosphat, Pigmenten u. Metallpulvern. Man stellt die Prodd. vorzugsweise durch gleichzeitige Umsetzung von II oder III mit IV in Ggw. von I her. Die wss. Lsgg. dieser Prodd. werden zur Herst. von Überzügen verwendet. (F. P. 830 363 vom 4/12. 1937, ausg. 28/7. 1938. D. Prior. 11/12. 1936.) SCHWECHTEN.

Champagne Paper Corp., New York, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Papierstoff aus Flachsstroh oder ähnlichem Fasermaterial* durch mechan. Zerfasern des Ausgangsmaterials u. durch anschließendes Kochen des Faserstoffes mit wss. Lsg., die 8 Teile $NaOH$ u. 32 Teile Schwefel enthält, unter Druck. Der erhaltene Stoff wird gewaschen u. gebleicht. (E. P. 498 027 vom 25/3. 1937, ausg. 2/2. 1939. A. Prior. 26/3. 1936.) M. F. MÜLLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Luther Bishop Arnold jr.**, Fairville, Pa., V. St. A., *Herstellung von weichem und wasserdichtem Papier* durch Imprägnieren der Papierbahn mit einem wss. Gemisch eines aliphat. Alkohols mit 12—20 C-Atomen u. eines wasserlösl. Salzes eines sulfonierten aliphat. Alkohols mit 12—20 C-Atomen u. anschließend mit einer wss. Emulsion eines Waxes in einer wss. Lsg. von deacetyliertem Chitin. — Z. B. wird zunächst eine Lsg. benutzt, die 3% eines zu 50% sulfonierten Oktadecylalkohols (Na-Salz), 3,6% Oktadecylalkohol, 0,4 9,10-Oktadecenylsulfonat (Na-Salz), 1,5 Propylenglykol u. 92,5% W. enthält. Anschließend wird eine 30%/ig. Emulsion benutzt, die 16,7 Teile *Asiat. Wachs*, 1,3 teilweise deacetyliertes Chitin, 0,7 des Diäthylcyclohexylaminsalzes des Dodecylschwefelsäureesters, 1,3 Eisessig, 1,9 Al-Acetat u. 78,1 W. enthält. (A. P. 2 142 986 vom 13/2. 1936, ausg. 10/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

Insulite Co., Minneapolis, übert. von: **George H. Ellis**, St. Paul, und **William H. Schlafke**, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Herstellung von Hartpappe* von großer Zerreibfestigkeit u. W.-Widerstandsfähigkeit aus gewöhnlichem Holzstoff durch Anrühren mit einem pflanzlichen Öl, wie *Tungöl*, *Perillaöl*, *Sojaöl*, *Maisöl* oder *Leinöl*, u. durch Verpressen der M. in der Wärme zu einer Pappenbahn. Von dem Öl werden 5—30% des Stoffgewichtes benutzt. Der Stoff wird mit Harz geleimt, indem die wss. Harzleimlg. dem Öl zugesetzt u. damit emulgiert wird. (A. P. 2 143 831 vom 2/1. 1932, ausg. 10/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

International Paper Co., New York, übert. von: **Robert G. Quinn**, Glens Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von gegen tierische und pflanzliche Schädlinge widerstandsfähiger Pappe*. Der Stoff Suspension wird eine Harzemulsion u. anschließend $ZnSO_4$ zugesetzt, bis der pH -Wert etwa 6,4 beträgt. Dabei fällt *Zn-Resinat* (I) aus. Schließlich wird As_2O_3 in Pulverform zugesetzt, so daß die M. etwa 0,15% Zn in Form von I u. 0,3% As_2O_3 enthält. (A. P. 2 144 271 vom 5/8. 1933, ausg. 17/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries Ltd. und **Victor Lefebure**, London, *Herstellung von Mehrfachpappe* unter Verwendung eines Gemisches von Gips u. Harnstoffformaldehydharz (I), dem gegebenenfalls noch ein Füllmittel, wie Sägespäne, beigegeben ist, als Bindemittel. Ein solches Bindemittel besteht z. B. aus 100 (Teilen) Gips, 8 Sägespänen, 10 I u. 55 Wasser. Die damit verklebten Pappenbahnen werden bei 100—150°

getrocknet. Sie besitzen eine große Festigkeit. (E. P. 491 882 vom 11/3. 1937, ausg. 6/10. 1938.) M. F. MÜLLER.

Soc. Binny & Co. (Madras) Ltd., British Indien, *Belagstoffe*, bes. für Bedachungen. Man leitet 2 Gewebbahnen getrennt durch ein Imprägnierbad, das aus einer auf 130—150° erhitzten Mischung aus 37,5—40 (Teilen) Asphalt „soufflé R₂“, 25—20 Asphalt „D₃“ u. 37,5—40 Asphalt „Rubberoid“ besteht, zunächst über eine in diesem Bad befindliche Streckwalze, vereinigt die beiden Bahnen u. leitet über den äußeren Teil einer bis zur Hälfte in das Bad tauchenden Walze. Dann wird die Bahn zunächst auf der äußeren Seite in einem bes. Raum u. dann durch Wenden auf der Innenseite mit zerkleinerten Wollfasern bestreut, zwischen Druckwalzen verpreßt, getrocknet, gespannt u. aufgewickelt. (F. P. 836 706 vom 15/4. 1938, ausg. 25/1. 1939.) SEIZ.

West Virginia Pulp & Paper Co., übert. von: Edward M. Frankel, New York, und Edward H. Barry, Dobbs Ferry, N. Y., V. St. A., *Kochen von Sulfitzellstoff* unter konstantem Druck, der durch Zuführung von Dampf mit konstantem Druck aufrecht erhalten wird. — Z. B. wird ein mit Holzschnitzeln gefüllter Kocher mit einer Sulfitlsg. von 60—80° beschickt. Dann wird Dampf von gleichmäßigem Druck zugeführt, so daß die Kochertemp. auf 135—145° steigt. Diese Temp. wird 5—7 Stdn. lang gehalten. Darauf wird der Dampf abgestellt u. der Kocher 2—3 Stdn. stehen gelassen. Anschließend wird der Kocher abgelassen. — Zeichnung. (A. P. 2 141 384 vom 10/4. 1935, ausg. 27/12. 1938.) M. F. MÜLLER.

Paper Patents Co., übert. von: Walter H. Swanson, Neenah, und Donald C. Porter, Appleton, Wis., V. St. A., *Wiedergewinnung von schwefliger Säure bei dem Sulfitzellstoffkochverfahren*. Die in den Abgasen enthaltene SO₂ wird in W. aufgefangen u. die erhaltene schweflige Säure Lsg. wird bei der Herst. von frischer Sulfitkochlauge verwendet. Dies geschieht in der Weise, daß die saure Lsg. in der Mitte des für die Herst. von Sulfitkochlsgg. üblichen Rk.-Turmes eingeleitet wird, so daß sie zwischen der üblichen Zu- u. Abführung der den Turm durchfließenden Lsg. zugeleitet wird. — Zeichnung. (A. P. 2 141 886 vom 11/10. 1935, ausg. 27/12. 1938.) M. F. MÜLLER.

Babcock & Wilcox Ltd., London, übert. von: Leslie Swales Wilcoxson, Ridgewood, N. J., V. St. A., *Wiedergewinnung der chemischen Stoffe und der Wärme aus Zellstoffabläugen* von der Herst. von Sulfat-, Soda- oder Sulfitzellstoff für die Papierfabrikation durch Zerstäuben in einer Verbrennungskammer, wobei die Ablaugen zur Trockne verdampft u. der Rückstand abgebrannt wird. In der Ofenkammer sind zahlreiche Rohrbündel eingebaut, die bes. zur Vorwärmung u. zum Wärmeaustausch dienen. — Zeichnung. Vgl. A. P. 2 138 278; C. 1939. I. 2338. (E. P. 497 357 vom 17/6. 1937, ausg. 12/1. 1939. A. Prior. 22/8. 1936.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Heinrich Fink und Richard Hofstadt, Wolfen, *Celluloselösungen in H₂SO₄ für künstliche Fäden, Bänder, Filme usw.* werden hergestellt durch Mischen wasserfeuchter Cellulose mit H₂SO₄ von einer solchen Konz., daß die Fl. 52—57% H₂SO₄ enthält, worauf die Fl. auf —3° abgekühlt u. dann mit starker H₂SO₄ auf 62—63% H₂SO₄-Geh. gebracht wird. (A. P. 2 141 383 vom 19/6. 1937, ausg. 27/12. 1938. E. P. 497 273 vom 15/6. 1937, ausg. 12/1. 1939. Beide D. Prior. 21/7. 1936.) BRAUNS.

Henry Dreyfus, London, England, *Verseifen von Kunstseide oder dergleichen* aus Cellulosederivv. mit wss. Bädern von Cyclohexylamin in Mengen von 1—10% bei Temp. von 30—60°. (F. P. 835 993 vom 31/3. 1938, ausg. 6/1. 1939.) BRAUNS.

Celanese Corp. of America, übert. von: William Whitehead, Cumberland, Md., V. St. A., *Behandlung von Stapelfaser* mit einem 50—85° heißen Bade, das einen sulfonierten Fettalkohol enthält, z. B. mit einer 5%ig. Emulsion des Na-Salzes des sulfonierten Laurylalkohols. (A. P. 2 144 354 vom 26/9. 1936, ausg. 17/1. 1939.) BRAUNS.

Harold Alvin Levey, New Orleans, La., V. St. A., *Folien aus Stärke*. Man erhitzt Stärke, z. B. Kassavastärke, unter Rühren in einer verd. wss. Alkalilsg., z. B. auf 160° F u. gießt die so erhaltene Lsg., gegebenenfalls nach Zusatz eines Konservierungsmittels, wie β -Naphthol, eines Weichmachungsmittels, wie Glycerin, u. bzw. oder eines Klärmittels, wie Triäthanolamin, oder anderer Amine oder Amide auf polierte Flächen aus, auf denen die Trocknung bei 35—185° erfolgt. Die Filme können ein- oder beiderseitig durch Bestreichen mit Lsgg. von Cellulosederivv., Harzen, Kautschuk, Kautschukderivv. oder Wachsen wasserfest gemacht werden. (A. P. 2 137 168 vom 20/5. 1936, ausg. 15/11. 1938.) SARRE.

Harold Alvin Levey, New Orleans, La., V. St. A., *Flitter für Dekorationszwecke*, dad. gek., daß sie aus Kohlenhydraten bestehen, z. B. aus γ -Cellulose, wasserlösl. Abbauprod. u. Derivv. der Cellulose u. Stärke, Hemicellulosen, wie Pentosangumme usw. Z. B. vermischt man 10 (Gewichtsteile) Stärke, bes. Kassavastärke, mit 80 W., das 0,1 NaBO₃ als Härtungsmittel gelöst enthält, erhitzt die M. unter Rühren bis zur klaren Lsg., läßt sie 1 Stde. bei 200° F stehen u. gießt sie in üblicher Weise zu sehr dünnen Folien, die zu Flittern zerkleinert werden. Die Flitter können durch Bestreichen mit Lsgg. von Cellulosederivv., natürlichen oder künstlichen Harzen, natürlichem oder künstlichem Kautschuk, Kautschukderivv. oder Wachsen wasserfest gemacht werden. (A. P. 2 137 170 vom 26/6. 1936, ausg. 15/11. 1938.) SARRE.

Harold A. Levey, New Orleans, La., V. St. A., *Folien aus Hemicellulosen*. Man vermischt Hexosan- oder Pentosangumme, z. B. solche aus Johannisbrotkernen mit W., z. B. im Gewichtsverhältnis von 1 : 40 bis 60, bearbeitet die M. mechan., z. B. in einer Koll.-Mühle u. gießt aus der koll. Lsg. in üblicher Weise Folien, die durch Bestreichen mit Lsgg. von Cellulosederivv., natürlichen oder künstlichen Harzen, natürlichem oder künstlichem Kautschuk oder Kautschukderivv. wasserfest gemacht werden können. (A. P. 2 137 171 vom 25/9. 1936, ausg. 15/11. 1938.) SARRE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Frederick M. Meigs**, Wilmington, Del., V. St. A., *Proteinderivate*. Ein Protein wird mit einem niedrigen aliphat. Aldehyd- oder Keton u. einem prim. oder sek. Amin, das weniger als 9 C-Atome enthält, umgesetzt. — Zu einer Lsg. von 200 ccm *Formalin*, die 1 g K₂CO₃ enthält, gibt man unter Kühlung 250 ccm *Piperidin*; die *Methylolpiperidin*lsg. wird zu einem Gemisch aus 1500 ccm Methanol, 75 ccm W. u. 250 g *Zein* zugefügt; man rührt, läßt über Nacht stehen, zentrifugiert, konz. im Vakuum, gießt in W., wäscht, preßt u. trocknet den Nd., vermahlt zu einem feinen Pulver. 239 g *Piperidylmethylzein*, leicht lösl. in verd. wss. Essigsäure. — Als Ausgangsstoffe sind u. a. noch genannt: *Methyloldimethylamin*, *Diäthylaminomethanol*, *Dibutylamin*, *Cyclohexyläthylaminmethylolverb.*, *Piperazin*, *Glycinin* (Sojabohnenprotein), *Gladin*, *Methylendimethylamin*, *Casein*, *Gelatine*, *Blutalbumin*, *Hordein*, *Legumin*, *Edestin*, *Keratinspaltprodd.*, *Morpholin*, aromat. Amine, wie *Benzylamin*, *Acet.*, *Propion.*, *Isobutyraldehyd*, *Acrolein*, *Chloral*, *Methacrylaldehyd*, *Aceton*, *Methyläthylketon*. Bas. Katalysatoren können zugegen sein. Die Prodd. lösen sich unter Salzbldg. in anorgan. u. organ. Säuren u. können auf geformte Gebilde, wie *Fäden*, *Filme*, sowie auf *Überzugsmassen* verarbeitet werden. (E. P. 494 327 vom 18/1. 1937, ausg. 24/11. 1938. A. Prior. 17/1. 1936. A. P. 2 143 023 vom 17/1. 1936, ausg. 10/1. 1939. D. Prior. 18/6. 1935.) DONLE.

Curt Piorkowski, Die Zellwollerzeugung der Thüringischen Zellwolle Aktiengesellschaft, Schwarza, Saal. Leipzig: Arnd. 1938. (89 S.) gr. 8° = Deutsche Großbetriebe. Bd. 46. M. 2.30.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

W. H. Cadman, *Tief- und Mitteltemperaturverkokung*. — In Retorten zu verarbeitende, ölliefernde Rohstoffe. Eingehender zusammenfassender Bericht auf Grund der Literatur des Jahres 1937: Stand u. Aussichten der Ölgewinnung aus Kohle in England, bes. auf Grund des FALMOUTH-Berichts, sowie in anderen Ländern. — Besprechung der verschied. Verff. der Tieftemp.-Verkokung (auch im Hinblick auf Rauchvernichtung) von Kohle sowie von Torf u. Gras, der Mitteltemp.-Verkokung u. der Dest. von Öl-Kohlegemischen, von Ölschiefern u. a. Rohstoffen. — Erfinderschutz. (Annu. Rev. Petrol. Technol. 3. 399—444. 1938.) VOLGER.

Georg Geißelbrecht, *Bildung von kristallinem Schwefel in Gashochdruckleitungen*. Als Ursache für das Auftreten von kristallinem S in Gashochdruckleitungen wurde die Umwandlung von CS₂ in H₂S infolge Erwärmung in den Gasverdichtern nachgewiesen. (Gas- u. Wasserfach 82. 24. 14/1. 1939. Nürnberg.) SCHUSTER.

A. S. Krendel, *Extraktion von Schwefel aus technischen Gasen durch Arsensalze unter technischen Bedingungen*. Das Entfernen von H₂S aus techn. Gasen nach dem Soda-Arsen- u. Ammoniak-Arsenverf. wird besprochen u. gefolgert, daß unter optimalen Bedingungen diese Verff. ohne nachfolgender Trockenreinigung eine vollständige Reinigung (99,8—100%) des Gases vom H₂S ermöglichen. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimicheskoi Promyshlennosti] 14. 288—92. 1937.) v. FÜNER.

Günter Goos, *Der Korrosionsschutz erdverlegter Gasrohrleitungen*. Beschreibung der Verff. u. ihrer Entw. unter bes. Berücksichtigung der Verwendung von Bitumen. (Bitumen 8. 175—80. Okt. 1938. Hamburg.) CONSOLATI.

—, *Die italienischen Naturgase*. Überblick über die Verwertung u. die einzelnen Vorkommen. (Ind. miner. Italia Oltremare 12. 508—12. Dez. 1938.) R. K. MÜ.

Winifred S. E. Clarke, *Erdölliteratur*. Die 1937 in Buch- u. Broschürenform erschienene Literatur betreffend Erdölgeologie u. -physik, Transport u. Lagerung, Raffination, Spaltung, Giftgase, leichte Destillate, Bzn., Leuchtöl, Motoren, Diesellole, Gasöle, schwere Heizöle, Schmieröle u. Schmierung, Spezialprodd., Erdölanalyse u. -prüfung, Erdölchemie, Hydrierung, Polymerisation sowie über Ölgewinnung aus Steinkohle wird kurz zusammenfassend referiert. (Annu. Rev. Petrol. Technol. 3. 445—55. 1938.) VOLGER.

Thelma Hoffman, *Erdöl-Gas, -Benzin und -Flüssiggase*. Literatur- u. Patentübersicht 1937 (143 Zitate) betreffend Eigg., Fabrikation u. Verwendung von Helium, Gas (bes. auch Flüssiggas) u. Bzn. von Erdölquellen. (Annu. Rev. Petrol. Technol. 3. 211—38. 1938.) VOLGER.

E. Thornton, *Chemische und physikalische Raffinationsverfahren*. Zusammenfassende Besprechung von 1937 erschienenen Veröffentlichungen u. Patenten, bes. auch betreffend Doctor-Behandlung (Pb-Empfindlichkeit wird durch Polysulfide geschädigt), Cu-, Süßung, Verbesserung der H₂SO₄-Behandlung, Bzn.-Raffination mit Bleicherde in der Dampfphase. (Annu. Rev. Petrol. Technol. 3. 107—13. 1938.) VOLGER.

W. E. J. Broom und T. C. G. Thorpe, *Spezialprodukte*. 185 Veröffentlichungen u. Patente aus dem Jahre 1937 werden kurz zusammenfassend referiert: KW-stoffe (Verwertung von Raffinerieabgasen, Umwandlung von KW-stoffen in verschied. Chemikalien, bes. durch katalyt. Verff.), Paraffin (Umwandlung in Schmieröle, Fette u. Seifen u. a. Prodd.), Lösungsmittel (u. a. halogenierte, bes. fluoridierte Lösungsmittel), Naphthensäuren u. Naphthenate, S-Verbb. (Entfernung u. Verwertung), Verwertung von Säureteeren, Isolieröle (Herst. u. Unters.), Insekticide, Kohleschwarz u. Petrolkoks, Schneidöle u. a. Produkte. (Annu. Rev. Petrol. Technol. 3. 303—20. 1938.) VOLGER.

G. Egloff, Martha M. Doty und Jane Jordan, *Spaltverfahren*. 521 Veröffentlichungen u. Patente werden referiert (vgl. C. 1938. II. 3039). (Annu. Rev. Petrol. Technol. 3. 115—210. 1938.) VOLGER.

W. W. Scheumann, *Brennstoffanforderungen des neuzeitlichen Automobilmotors an die Erdölindustrie*. Kennzeichen der neuzeitlichen Automobilkonstruktion u. die sich daraus ergebenden Anforderungen an die Brennstoffeigg., bes. hinsichtlich Octanzahl u. Flüchtigkeit, werden an Hand zahlreicher Diagramme besprochen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 17. 643—47. 651. Dez. 1938. Cities Service Oil Co.) VOLGER.

W. W. Scheumann, *Automobilkonstruktion beherrscht die modernen Raffinationsverfahren*. Gekürzte Wiedergabe der vorst. ref. Arbeit. (Oil Gas J. 37. Nr. 25. 42 bis 43. 90. 3/11. 1938.) VOLGER.

J. L. M. van der Horn van den Bos, *Ein Notbrennstoff*. Bemerkungen zu HANSWA (vgl. C. 1939. I. 299). Hinweis auf einschlägige Patente. (Chem. Weekbl. 36. 124. 25/2. 1939. Haag [s-Gravenhage].) GROSZFELD.

Stanwood W. Sparrow, *Der Sicherheits-Zähflüssigkeitsgrad für Automobilmotoren-schmiermittel*. Vor- u. Nachteile der Anwendung niedrigviscoser Schmieröle im Automobilbetrieb werden an Hand zahlreicher Abb. u. Diagramme erörtert. (SAE Journal 43. 393—402. Okt. 1938. Stubebaker Corp.) VOLGER.

J. L. Taylor, *Schmierstoffe und Schmierung*. Zusammenfassendes Ref. über 373 Veröffentlichungen u. Patente aus dem Jahre 1937: Schmierölfabrikation, bes. Raffinationsverff. — Schmierstoffeigg., bes. Zähigkeit (Zähfl.-Druckabhängigkeit, Zähfl.-Messung), Oiliness u. Filmfestigkeit, chem. Konst., Farbe, Oberflächenspannung — Schmierstoffanalysen- u. Prüfmethode — Motoren- u. Lagerschmierung — sonstige industrielle Anwendungen — Zusatzstoffe. (Annu. Rev. Petrol. Technol. 3. 279—302. 1938.) VOLGER.

Beveridge J. Mair und Charles B. Willingham, *Erschöpfende Fraktionierung des „Extrakt“-Teils der Schmierölfraction eines Midcontinent-Rohöls*. Die SO₂-Extrakte der 16 Schmierölfractionen der vom A.P.I.-Research-Projekt 6 bearbeiteten Midcontinent-Rohölprobe (vgl. drittnächstes Ref.) werden in SO₂-Lsg. 5 mal bei —55° mit PAe. extrahiert. Die im SO₂ zurückbleibenden Anteile werden als „Asphalt“-Teil auf Brechungsindex u. Erweichungspunkt untersucht. Die PAe.-lösl. Anteile werden untereinander u. mit dem entsprechenden, bei der Herst. des „wasserhellen“-Teils

im Kieselgel zurückgehaltenen Material zu 3 Mischölen mit Zähfl. von 0,113, 0,171 u. 0,322 Stokes bei 210° F („Extrakt“-Teil, weitere Analysendaten vgl. Original) vereinigt. Aus diesen werden in der zur Fraktionierung des „wasserhellen“ Teils benutzten Mol.-Dest.-Vorr. (MAIR, SCHICKTANZ u. ROSE, C. 1936. I. 3245) durch 8-malige systemat. fraktionierte Dest. bei 10⁻⁴ mm Hg 144 nahezu konstant sd. Fraktionen erhalten. Von diesen werden 12 Schlüsselfraktionen analysiert: mit von 176,6—289,2° steigenden Kpp.₁ zunehmende Zähfl. von 0,0559—0,540 bei 210° F, Mol.-Gew. von 287—491, Anilinpunkte von 7,2—52,6, H-Gehh. von 10,1—10,8, steigende Werte in der Formel C_nH_{2n+x} von 21,1—35,9, bei fallenden x von —13,3 bis —18,7. Durch Vermischung einiger benachbarter Fraktionen werden 5 Mischöle mit Kpp.₁ von A 180,4 bis 189,4°, B 198,4—204°, C 214—218°, D 232,4—237,4° u. E 251,4—258,2° hergestellt, die man in 16,7 m-Rückflußkolonnen nach CANNON u. FENSKE (C. 1938. II. 3640) mittels Methylcyanid, zum Teil im Gemisch mit bis 30% Aceton, in je 34—42 Fraktionen zerlegt. Diese werden auf kinemat. Viscosität bei 100 u. 210° F, kinemat. Viscositätsindex, Refraktionsindex sowie zum Teil auch auf D., Dispersion, opt. Drehung, Anilinpunkt, Löslichkeit in Methylcyanid, spezif. Refraktion u. Dispersion, Kp., Mol.-Gew. u. auf Elementarzus. untersucht. Die Eigg. der Fraktionen einschließlich Rückstände zeigen untereinander erhebliche Abweichungen, z. B. bei denen aus Mischöl C die 100° F-Zähfl. von 248—0,36 Stokes, die kinemat. Viscositätsindices von —3350 bis +112, die Refraktionsindices von 1,641—1,4711, die Dispersionen von 0,0298 bis 0,0082, die DD. von 1,076—0,8560, Anilinpunkte von 1,6—111,1, Mol.-Gew. von 303—420 (trotz annähernd gleicher Kpp.) u. Werte x der Formel C_nH_{2n+x} von —20,9 bis —1,83. Der S wird nicht in den ersten Extraktionsfraktionen angereichert, vielmehr steigt der S-Geh. von 0,77% in den 1. Fraktionen auf 1,50% in den Fraktionen 5—12, um dann wieder zu fallen. Dagegen werden N-haltige Substanzen in den 1. Fraktionen konzentriert. Zahlreiche weitere Einzelheiten u. ausführliche Analysentabellen vgl. Original. — Es wird eine Dest.-Vorlage für fraktionierte Hochvakuumdest. beschrieben. Ferner ausführliche Angaben über die angewandten Analysenmethoden. (J. Res. nat. Bur. Standards 21. 535—63. Nov. 1938. Washington, Amer. Petroleum Institute, Research Project 6 National Bureau of Standards.) VOLGER.

Beveridge J. Mair, Charles B. Willingham und Anton J. Streiff, Hydrierung des „Extrakt“-Teils aus der Schmierölfraction eines Midcontinent-Rohöls. Um durch Messung von x in der Formel C_nH_{2n+x} vor u. nach Hydrierung den Geh. der Originalfraktion an aromat. Ringen zu bestimmen (Meth. VLUGTER, WATERMAN u. VAN WESTEN, C. 1936. I. 695), werden 15 ausgewählte Fraktionen des „Extrakt“-Teils (vgl. vorst. Ref.) erschöpfend hydriert. Die Hydrierung der Öle erfolgt am besten in Methylcyclohexan-Lsg. mit großen Mengen (bis 50 g auf 20 g Öl) RANEY-Nickelkatalysator bei 230—250° unter 170—210 at H₂-Druck in 10—12 Stdn. u. wird wiederholt (bis 10-mal), bis das Öl aromatenfrei ist. Die Analysendaten der hydrierten Fraktionen werden auf ausführlichen Tabellen mitgeteilt. Es wird der Nachw. geführt, daß vollständige H₂-Absättigung ohne Mol.-Spaltung statthatte. (J. Res. nat. Bur. Standards 21. 565—80. Nov. 1938.) VOLGER.

Beveridge J. Mair, Charles B. Willingham und Anton J. Streiff, Chemische Konstitution des „Extrakt“-Teils der Schmierölfraction eines Midcontinent-Rohöls. Die Analysendaten der Fraktionen des „Extrakt“-Teils (vgl. vorst. Ref.) im Zusammenhang mit denen der hydrierten Fraktionen (vgl. vorst. Ref.), denen des „wasserhellen“ Teils (MAIR u. SCHICKTANZ, C. 1937. I. 2102) u. deren synthet. KW-stoffe werden ausgewertet. Die Dispersionen, gegen fallende Löslichkeiten (steigende % extrahierten Materials) aufgetragen, ergeben fallende Kurven. Flach verlaufende Kurvenstücke von 100—94% (Dispersionen 96—101) bzw. 92—76% (122—130) werden als Naphthene bzw. Bzl.-Homologe identifiziert, indem man die Kurve in ein Diagramm überträgt, das in Abhängigkeit von der Anzahl C-Atome je Mol. Kurven für die Dispersionen von Paraffinen u. Naphthenen, Bzl.- u. Tetralin homologen (1 aromat. Ring), Diphenylmethan homologen (2 getrennte aromat. Ringe) u. Naphthalin homologen (2 kondensierte aromat. Ringe) auf Grund synthet. KW-stoffe enthält. — Ähnlich zeigen die spezif. Refraktionen, gegen % extrahierten Materials u. in ein Diagramm, das theoret. Kurven der KW-stoffe C_nH_{2n+x} für x = +2 bis —8 gegen Anzahl C-Atome im Mol (vgl. VLUGTER, WATERMAN u. VAN WESTEN, C. 1936. I. 695) enthält, gezeichnet, z. B. für Reihe C im Rückstand, 98%, Naphthene, dann durch Ansteigen von 93—90%, jedoch nicht bis zu dem theoret. Wert für 1 aromat. Ring, u. Fallen bis zu einem Minimum bei 73—69%, zunehmenden Geh. an Naphthenringen, durch Steigen ab

69% Übergang zu Moll. mit 2 aromat. Ringen u. schließlich durch ein Minimum bei 41% das Ende dieses Mol.-Typs. — Die Dispersion hängt nur vom Naphthenringgeh., die Refraktion vor allem vom Aromatenringgeh. ab. — Die H-Aufnahme, als Maß des Aromatenringgeh. ausgewertet, fällt mit der Löslichkeit. Flache Kurvenstücke von 88—71 bzw. 62—44% entsprechen 1 aromat. Ring bzw. 2 kondensierte aromat. Ringe enthaltenden KW-stoffen. Der Ringgeh., gegen % extrahierten Materials aufgetragen, ergibt anfangs 3 aromat. Ringe u. 1 naphthen. Ring im Mol., dann Fallen des aromat. u. Steigen des Naphthenringgeh., bei > 90% nur Naphthene. Aromat. u. Naphthenringe befinden sich in demselben Mol. (keine Gemische von aromat. u. naphthen. Material). — Die Ringanalyse wird durch Entfernung von S, O u. N u. Absättigung von olefin. Doppelbindungen nicht merkbar beeinflusst. — Die opt. Drehung zeigt Minima, wo Dispersion Maxima hat u. umgekehrt. Im Zusammenhang mit der Hypothese, daß Sterine das Ausgangsmaterial der opt.-akt. Erdölbestandteile seien, wird hervorgehoben, daß der Bereich hoher opt. Drehung sich von C₂₃—C₃₄ erstreckt. — Die Anilinpunkt/Löslichkeitskurven steigen mit ausgesprochenen Unterbrechungen. In ein Diagramm mit Anilinpunktskurven synthet. KW-stoffe der verschied. Mol.-Typen übertragen, ergänzen sie obige Ringanalysen. — Die Zähfl. fällt mit steigenden % extrahierten Materials, hat jedoch bei ca. 94% ein Maximum. — Zähfl. u. opt. Drehung lassen Übereinstimmung der schwerl. Teile des „Extrakt“-Teils mit den leichtl. Teilen des „wasserhellen“ Teils erkennen. Mit steigender Ringzahl, d. h. fallenden % extrahierten Materials wird die Zähfl. durch Hydrierung zunehmend erniedrigt, bei 3 Extrakt.% bis auf 1/100 der ursprünglichen; der Viscositätsindex wird erhöht. Es wird eine Beziehung zwischen Ringgeh. u. Viscositätsindex aufgezeigt. — Die Kpp. werden durch Hydrierung um bis zu 50° herabgesetzt. (J. Res. nat. Bur. Standards 21. 581—607. Nov. 1938.) VOLGER.

H. N. Bassett, *Schmierölwiederauffrischung*. Die gebräuchlichen Methoden zur Wiederauffrischung von Schmierölen einschließlich Dampfturbinenölen werden besprochen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 14. 359—62. Sept. 1938.) VOLGER.

Ottokar Janacek, *Über die Emulgierung von estnischem Schieferteer (Estobit)*. Ausführliche Beschreibung von Verss. zur Emulgierung von estn. Schieferteerbitumen. Dieses läßt sich sehr schwer emulgieren; durch Zugabe von mexikan. Petrolasphalt oder durch stufenweise Emulgierung kann eine befriedigende Emulsion erhalten werden. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 38. 783—89. 16/11. 1938. München.) CONS.

H. Grosse-Oetringhaus, *Über die Analyse von Kohlenwasserstoffen*. I. Mitt. *Die Jodzahlmethoden auf dem Kohlenwasserstoffgebiet*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1939. I. 1906 referierten Arbeit. (Petroleum 35. Nr. 5. 75—82. Nr. 7. 112—14. 15/2. 1939. Breslau.) PANGRITZ.

Rupert James Langham, Tynemouth, England, übert. von: **Jean Burellier**, Paris, *Brennstoff*. Um die Verbrennung von festen Brennstoffen zu verbessern, setzt man ihnen eine Mischung aus 26 (Gewichtsteilen) MnO_2 , 8 Fe_2O_3 , 24 $NaCl$, 23 $NaClO_3$, 5 $KClO_3$, 3 $K_2Cr_2O_7$, 8 $Ba(OH)_2$ u. 3 Holzkohle zu. (Can. P. 377 219 vom 24/4. 1937, ausg. 18/10. 1938. F. Prior. 29/4. 1936.) BEIERSDORF.

Houdry Process Corp., Wilmington, Del., V. St. A., *Verwertung von Rauchgasen*. Heiße Rauchgase, die giftige oder unvollständig verbrannte Stoffe, wie z. B. CO, Öldämpfe, S-Verbb. u. dgl., enthalten, werden zusammen mit Luft oder W.-Dampf in eine mit Katalysatoren beschickte Rk.-Kammer nach Vorwärmung durch Wärmeaustausch eingeleitet, wodurch die Oxydation der genannten Stoffe erfolgt u. eine wesentliche Temp.-Steigerung der Gase erzielt wird, die in einer Kraftmaschine, z. B. Turbine, oder zu Heizwecken ausgenutzt wird. Als Katalysatoren dienen z. B. stückiger Bimsstein, Kaolin, feuerfeste Steine u. dgl., gegebenenfalls zusammen mit Metallen, wie Cu, Fe, Co, Ni oder Pb, oder deren Oxyden. (E. P. 494 098 vom 19/4. 1937, ausg. 17/11. 1938. A. Prior. 8/5. 1936.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verbesserung der Binde-
mitteleigenschaften von Teeren*. Den auf höhere Tempp. erhitzten Teeren werden wenige Zehntel % eines Polymerisats des Acrylsäurevinylesters, gegebenenfalls gelöst, zugesetzt. (Schwz. P. 199 639 vom 6/8. 1936, ausg. 16/11. 1938. D. Prior. 21/12. 1935. Zus. zu Schwz. P. 196 916; C. 1939. I. 1295.) BÖTTCHER.

Deutsche Erdöl-Akt.-Ges., Deutschland, *Reinigung von Phenolen*. 1. Man extrahiert nur die phenolreichen (niedrigsd.) Teerfraktionen mit NaOH u. behandelt die Phenolatlaugung mit Adsorptionsmitteln. Z. B. löst man 1000 kg einer Braunkohlen-

teerfraktion (Kp. 170—240°), die etwa 20% Kreosot enthält, in 750 kg 10%ig. NaOH u. behandelt bei 80—90° mit 30 kg akt. Kohle. Aus der Lauge scheidet man die Phenole mit CO₂ ab, ohne daß ein Klardämpfen erforderlich ist. Man kann die Phenole auch in der Weise anreichern, daß man Phenole oder Phenolate zum Teeröl oder zur Phenolatlauge zugibt. — 2. Man behandelt die in Freiheit gesetzten Phenole mit etwa 1% CH₂O u. dest. im Vakuum. (Vgl. hierzu Aust. P. 105 326; C. 1939. I. 2344.) (F. P. 838 526 vom 12/4. 1938, ausg. 19/1. 1939. D. Prior. 27/4. 1937.) NOUVEL.

Ernest Alexander Ocon, V. St. A., Spalt- und Raffinationsverfahren für Erdöl, Kohleextraktions- und -verflüssigungsprodukte usw. Das Ausgangsmaterial wird in den unteren Teil einer Dest.-Kolonne eingeführt, wo es mit den mit H₂ vermischten Prodd. aus einer Hydrierungszone in Berührung kommt. Aus der Kolonne wird eine Gasölfraktion abgezogen u. in einer Spaltzone bei 2—25 at während 10—2 Min. auf 400 bis 485° erhitzt. Zwei leichtere Fraktionen, bes. eine Leuchtöl- bzw. Schwerbenzfraktion vom Siedebereich 175—260°, werden in einer Reformierungszone bei z. B. 28 at während weniger als 2 Min. auf 540° erhitzt. Beim Gebrauch von Katalysatoren erniedrigt sich die Behandlungsdauer auf weniger als 1 Min. u. die Behandlungstemp. auf ca. 455°. Die in der Spaltzone u. der Reformierungszone gebildeten Prodd. werden in einem Separator von schwereren Anteilen getrennt. Die dampfförmig aus diesem entweichenden Anteile gelangen zusammen mit den am Kopf der Destillierkolonne entweichenden Dämpfen u. Gasen in einen Fraktionator, in dem Benzindämpfe von einem schwereren Rückfluß abgetrennt werden. Die Bzn.-Dämpfe werden anschließend über Bleicherde raffiniert, bes. von Harzbildnern befreit u. darauf in üblicher Weise kondensiert. Die bei der Refinement gebildeten fl. Polymerisationsprodd. sowie der Verdampfungsrückstand aus dem Separator u. der Rückfluß aus dem Fraktionator gelangen zusammen mit den in der Bzn.-Kondensationsanlage abgeschiedenen, in einer Heizzone erhitzten Spaltgasen, bzw. mit 17 cbm H₂ auf 4,5 l Fl., in eine Hydrierungszone, wo sie während 1—5 Min. bei 5—20 at u. 260—485° behandelt werden, um dann — wie bereits erwähnt — in die Dest.-Kolonne eingeführt zu werden. Der Rückstand aus dieser kann, sofern er sich hierfür eignet u. nicht gleichfalls der Hydrierungszone zugeführt wird, durch aufeinanderfolgende Behandlung mit 2—10% AlCl₃, 9% konz. H₂SO₄, NaOH u. W.-Dampf bei 260° auf Schmieröl verarbeitet werden. Die Arbeitsweise kann entsprechend den jeweiligen Erfordernissen vielfältig abgeändert werden. (F. P. 834 993 vom 8/3. 1938, ausg. 8/12. 1938. A. Prior. 8/3. 1937.) LINDEMANN.

George Frederick Forwood, Limpfield, Surrey, England, Verfahren zum Spalten von schweren Kohlenwasserstoffölen durch Erhitzen eines Gemisches aus Öl u. W.-Dampf in Ggw. einer Eisenlegierung als Katalysator, dad. gek., daß als Katalysator eine Legierung von Zinn, Eisen u. Nickel oder Chrom oder Kobalt oder Molybdän oder zwei oder mehr dieser Elemente verwendet wird. Vorzugsweise setzt sich der Katalysator aus ca. 2 (Teilen) Zinn, 1 Eisen u. 1 Nickel zusammen. Vgl. Can. P. 338106; C. 1935. I. 3084. (D. R. P. 668 732 Kl. 23b vom 12/3. 1932, ausg. 9/12. 1938.) LINDEM.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung einheitlicher mehrkerniger Verbindungen. Man unterwirft Kohleextrakte einer milden Spaltung, wobei, falls unter Zusatz von H₂ gearbeitet wird, keine wesentliche Hydrierung stattfinden soll u. arbeitet die anfallenden Prodd., gegebenenfalls nach einer Dehydrierung auf mehrkernige cycl. Verbb., wie Anthracen, Fluoren, Chrysen, Pyren, Methylpyrene, auf. Man kann auch die Kohleextrakte vor der Spaltung mit Hilfe selektiver Lösungsmittel in H-reiche u. H-arme Anteile zerlegen u. nur die H-armen auf cycl. Verbb. aufarbeiten. (F. P. 834 062 vom 21/2. 1938, ausg. 10/11. 1938. D. Prior. 27/2. u. 27/3. 1937. E. PP. 493 447 u. 493 508 beide vom 6/4. 1937, ausg. 3/11. 1938.) J. SCHMIDT.

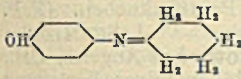
Franz Plankl, Wien, Schwelung von Holz, Torf und dergleichen. Holz oder Torf wird in einer Retorte schichtweise mit Kalk vermischt u. unter Überdruck bis zu 20 at verkohlt, während gleichzeitig der wss. oder wasserlös. Anteil des Schweldestillats in Dampfform von unten in die Retorte über eine Schicht von Kalk, die im unteren Teil der Retorte auf einem Teller unter dem Rost angeordnet ist, eingeblasen wird. Die Schweldämpfe durchziehen eine an die Retorte angeschlossene birnenförmige Spaltkammer, in der bei etwa 10 at u. bei Temp. von 460—470° eine Spaltung der Teerdämpfe unter Bldg. von KW-stoffen mit hoher Octanzahl erfolgt, die durch fraktionierte Kühlung in als Motortreibstoffe geeignete Fraktionen zerlegt werden. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 155 320 Kl. 10 c vom 15/2. 1937, ausg. 27/12. 1938.) DERSIN.

Lubri-Zol Corp., Wickliffe, übert. von: **Carl F. Prutton**, Cleveland Heights, und **Delton R. Frey**, East Cleveland, O., V. St. A., *Motortreibstoff*. Man kann die Bldg. von Ndd. in mit metallorgan. Verb., wie Eisencarbonyl, versetzten Motortreibstoffen verhindern, wenn man dem Treibstoff gleichzeitig einen Fettsäureester eines Äthers eines mehrwertigen Alkohols zusetzt. Bes. geeignet ist *Diäthylenglykolstearat*. (A. P. 2145 889 vom 27/10. 1936, ausg. 7/2. 1939.)

BEIERSDORF.

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **George D. Martin**, Nitro, W. Va., V. St. A., *Antioxydationsmittel*. Als Antioxydationsmittel für Motortreibmittel werden Kondensationsprodd. aus Aminophenolen u. Ketonen, bes. Cyclohexanon, verwendet. Derartige Prodd. erhält man z. B. durch Kondensation von p-Aminophenol mit Aceton bei 160—170° in Ggw. von Br₂, von p-Aminophenol u. Cyclohexanon durch Erhitzen am Rückflußkühler, F. 195°; ähnliche Prodd. erhält man aus o-Aminophenol u. Aceton, ferner aus p-Aminophenol u. Methylisobutylketon, Anthrachinon oder Acetophenon. (A. P. 2137 175 vom 12/9. 1935, ausg. 15/11. 1938.)

J. SCHMIDT.



Tide Water Associated Oil Co., Bayonne, N. J., übert. von: **Arthur Walther Lewis**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Schmiermittel*, bes. für Cd-Ag-, Cd-Ni-, Cu-Pb-Legierungen, bestehend aus einem Mineralschmieröl u. geringen Mengen (0,2%) β -Naphthonitril. Durch diesen Zusatz wird eine Korrosion weitestgehend verhindert. (A. P. 2134 306 vom 8/12. 1936, ausg. 25/10. 1938.)

KÖNIG.

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Robert C. Moran**, Wenonah, N. J., V. St. A., *Schmiermittel* für Getriebe, bestehend aus einem Mineralschmieröl, einem Ester einer dreiwertigen Phosphorsäure (Triphenyl-, Trikresyl-, Trioleylphosphit) u. einem *Dixanthyläthyläther* [Xanthyläthyläther (?) d. Ref.]. Der Xanthyläther soll gegenüber dem Ester im Überschuß vorhanden sein. (A. P. 2133 828 vom 18/9. 1936, ausg. 18/10. 1938.)

KÖNIG.

Standard Oil Development Co., übert. von: **George M. Maverick**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Schmiermittel für Verbrennungsmotore*, bestehend aus einem hochsd. *KW-stofföl* mit einer Viscosität, die niedriger als sonst notwendig ist, u. *Polymerisationsprodd. von Olefinen* (Isobutylen, Inden, Styrol), *Oxydationsverhinderern* (Phenole, Naphthylamin) u. einem *Schlammverteiler*. (A. P. 2135 092 vom 20/12. 1933, ausg. 1/11. 1938.)

KÖNIG.

Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Raymond Reuter**, Medford Lakes, N. J., V. St. A., *Kohlenwasserstofföle*, erhalten durch den Zusatz von Estern aus mehrbas. Säuren (Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Sebacin-, Fumar-, Tricarballyl-, Phthal-, Isophthalsäure) u. ein- oder mehrwertigen Alkoholen. Hochdruckeigenschaften. Beispiele: *Butylsebacat*, *Dibutoxyäthylphthalat*, *Dibutylphthalat*, *Butylphthalatbutylglykolat*, *Butylacetylricinoleat*. (A. P. 2134 736 vom 19/4. 1935, ausg. 1/11. 1938.)

KÖNIG.

Fleming Mfg. Co., übert. von: **John D. Wicks**, Providence R. I., **James D. Condon**, Pittsburgh, und **Frederick H. Franklin**, Providence, R. I., V. St. A., *Olfilter für Verbrennungskraftmaschinen*, bes. zum Entfernen von Kohleteilchen aus gebrauchtem Schmieröl, enthaltend *Ton* oder *tonähnliches Material* oder *Diatomeenerde*, die etwa 80% SiO₂ u. daneben noch andere Oxyde enthält, zusammen mit einem Faserstoff, z. B. *Baumwolle*, als Filtermaterial. — Zeichnung. (A. P. 2143 044 vom 3/10. 1936, ausg. 10/1. 1939.)

M. F. MÜLLER.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Roy R. Wilson**, **Ernest K. Brown** und **Frank L. White**, Casper, Wyo., V. St. A., *Extrahieren*. Bei der Gegenstrombehandlung von Öl mit einem Lösungsm., das nur teilweise mit dem Öl nicht mischbar ist u. sich von dem Öl durch seine D. unterscheidet, gelangen die einzelnen Bestandteile in mehrere übereinander befindliche Rühr- u. Absetzzonen, wobei das Verhältnis der Ausdehnung der Rührzone zur Absetzzone in der Strömungsrichtung des Lösungsm. fortschreitend zunimmt. Das Verf. soll zur Extraktion von *Schmieröl* mit Chlorex, Phenol, Furfural u. dgl. dienen. (A. P. 2139 871 vom 6/8. 1937, ausg. 13/12. 1938.)

E. WOLFF.

Indian Refining Co., Lawrenceville, Ill., übert. von: **Francis X. Govers**, Vincennes, Ind., V. St. A., *Mineralölextraktion*. Man entparaffiniert Mineralöle mit einem Lösungsmittelgemisch, Methylchlorid u. fl. SO₂ oder ähnlichen Lösungsmitteln ohne Trennung in 2 fl. Phasen, wozu etwa 90% des Lösungsmittelgemisches aus Methylchlorid bestehen müssen. Anschließend setzt man dem Raffinat soviel fl. SO₂

zu, daß dessen Anteil im Lösungsmittelgemisch 40—50% beträgt u. erhält dann bei etwa gleichbleibenden Temp. (etwa 1—18°) eine Zerlegung in paraffin. u. nichtparaffin. Anteile. (A. P. 2 137 218 vom 27/12. 1932, ausg. 15/11. 1938.) J. SCHMIDT.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Entparaffinieren von Mineralölen*. Mineralöle, die nur einen geringen Geh. an Paraffin aufweisen, z. B. sogenannte Neutralschmieröle, werden mit Lösungsmitteln, bes. Propan, unter Zusatz geringer Mengen von hochmol. Paraffin (Vaseline) bei etwa —23 bis —40° entparaffiniert. Hierbei ist ferner darauf zu achten, daß der Filterkuchen im Paraffinfilter etwa 9—6 mm stark ist. Nur unter diesen Bedingungen läßt sich das sonst aus diesen Ölen in schlecht filtrierbarer Form anfallende Paraffin mit guten Filtriergeschwindigkeiten abtrennen. Durch den Zusatz von Vaseline erhält man einen körnigen Paraffinkuchen. (F. P. 834 196 vom 24/2. 1938, ausg. 15/11. 1938.) J. SCHMIDT.

Union Oil Co. of California, übert. von: **Philip Subkow**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen*. Man läßt Mineralöl in feiner Verteilung durch ein schweres selektives Lösungsm., das stark gekühlt ist, aufsteigen, wobei sich alle Teile außer dem Paraffin in dem Lösungsm. lösen u. mit diesem unten aus dem Bohrungsturm abgeführt werden, während das Paraffin sich oben sammelt u. als Krystallmasse kontinuierlich entfernt wird. (A. P. 2 137 549 vom 10/5. 1935, ausg. 22/11. 1938.) J. SCHMIDT.

Texas Co., New York, übert. von: **James H. Grahame**, Mount Vernon, und **William L. Douthett**, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., *Entfernen von Asphalt und Paraffin aus Mineralölen*. Man scheidet zunächst bei etwa 28—38° unter Zusatz beschränkter Mengen fl. Propan's harten Asphalt in körniger Form ab, fügt dann weiteres Propan zu u. trennt bei etwa 55—65° den restlichen Asphalt einschließlich des Weichasphaltes ab. Dann wird unter Zusatz von weiterem Propan u. dem körnigen Asphalt in Mengen von etwa 2—5% des Gesamtasphaltgeh. nach Vorwärmung auf etwa 65—90° in bekannter Weise in der Kälte entparaffiniert. Der Hartasphaltzusatz ermöglicht eine Steigerung der Filtriergeschwindigkeit um das Vielfache (bis 100-fach). (A. P. 2 137 207 vom 24/11. 1936, ausg. 15/11. 1938.) J. SCHMIDT.

Texas Co., New York, übert. von: **Howard H. Gross**, Beacon, und **Wynkoop Kiersted jr.**, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen*. Mineralöle werden mit Gemischen von etwa 40% Methyläthylketon u. 60% Bzl. entparaffiniert. Hierbei werden die aus der Raffinatlg. entbundenen Lösungsmitteldämpfe nur teilweise kondensiert, während der andere Teil in Dampfform direkt mit dem zu behandelnden Öl in Berührung gebracht wird, wobei freilich eine vollständige Kondensation der restlichen Lösungsmitteldämpfe erfolgen soll. Das so schon mit Lösungsmitteln verd. Öl wird dann mit der erforderlichen Menge weiterer Lösungsmittel versetzt u. in bekannter Weise entparaffiniert. (A. P. 2 137 208 vom 28/10. 1936, ausg. 15/11. 1938.) J. SCHMIDT.

Hermann Jentzsch, Kiel, *Bestimmung des Gehaltes von Stoffen an flüchtigen Bestandteilen*, dad. gek., daß diese Stoffe, z. B. *Treib-*, *Heiz-* u. *Schmieröle*, bestimmten, fest eingestellten Temp., z. B. 300, 500° usw., für bestimmte Zeitabstände, z. B. 1, 2, 3 usw. Min., ausgesetzt werden u. die verdampfte Stoffmenge dann in bekannter Weise gewichts- oder mengenmäßig bestimmt wird. Die Erwärmung des zu verdampfenden Stoffes erfolgt zweckmäßig mittels eines mit beliebig vielen Kammern zur Aufnahme von Siedegefäßen u. Thermometern versehenen, gegebenenfalls elektr. heizbaren Blockes. — Zeichnung. (D. R. P. 671 161 Kl. 421 vom 5/6. 1934, ausg. 1/2. 1939.) M. F. MÜLLER.

Dorsey Hager, *Fundamentals of the petroleum industry*. New York: McGraw-Hill. (462 S.) 12°. 3.50.

Curt Philipp, *Technisch verwendbare Emulsionen*. Auf Grund d. dt. u. ausländ. Patentliteratur bearb. 2. erw. u. Neubearb. Aufl. in 2 Bänden. (Bd. 1) Berlin: Allg. Industrie-Verl. 1939. gr. 8°. Vorzugspr. bei gleichzeit. Bestellung beider Bände M. 60.—. (1. Bituminöse Emulsionen, ihre Herst. u. techn. Verwend. an Hand d. Patentliteratur.) (587 S.) M. 36.—.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

György Vágó, *Zur Theorie der Äscherung*. Es wird eine Systematik der Äscherarten an Hand ihrer enthaarenden Wrkg. angestrebt; in Verb. damit werden die Verff. zur schwellungslosen Äscherung der Rohhaut geschildert. — Hydrolysierende Äscher enthaaren langsam, reduzierende Äscher wirken rasch, gefährden aber das Haarkeratin

u. werden durch alkal. Vorbehandlung des Haares wirkungslos. — Theorie u. Praxis des alkal. Immunisierung sowie die enthaarungsfördernde Wrkg. der Amine werden erläutert. Immunisierung u. haarschützende Wrkg. der Formalinbehandlung zeigen die Bedeutung der Entstehung neuer Brückenbindungen innerhalb des Keratinmoleküls. (Magyar Timár [Ung. Gerber] 2. 19—25. Febr./März 1938. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

József Jány, Faß- und Grubengerbung. Die Faßgerbung wird als Gerbung in möglichst konz. Extrakten unter Zuhilfenahme von Wärme u. niedriger Azidität sowie mechan. Hilfsmitteln u. unter weitgehender Entwässerung der Hautfasern charakterisiert. Demgegenüber arbeitet die Grubengerbung mit kalten, sauren, hochdispersen, stark verd. Brühen unter mäßiger Entwässerung der Fasern. Das faßgegerbte Leder ist dichter, elast., zeigt geringere W.-Aufnahmefähigkeit als das grubengare, doch ist seine Faserstruktur loser infolge der Einlagerung grobdisperser Gerbstoffteilchen. Anschließend werden die analyt. Kriterien dicht u. lose gegerbter Leder kurz geschildert. Ferner wird die Best. der in der Vol.-Einheit enthaltenen Hautsubstanzmenge als Kriterium der dichten Faserstruktur vorgeschlagen. (Magyar Timár [Ung. Gerber] 2. 39—44. April/Mai 1938. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

József Jány, Über die Änderungen des faßgegerbten Leders beim Tragen. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden abgetragene Sohlen von Straßenschuhen u. Arbeiterstiefeln bzgl. der Änderung ihrer chem. Zus. u. ihrer physikal. Eigg. untersucht. Es wurde festgestellt, daß richtig hergestellte faßgare Sohlen sich beim Tragen tadellos verhalten u. weder Lockerung ihrer Faserstruktur noch Abnahme ihrer Widerstandsfähigkeit gegen W. erleiden. (Magyar Timár [Ung. Gerber] 2. 49—52. Okt. 1938. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

György Wodnyánszky, Untersuchung des Lederwiderstandes gegenüber Wasser. Bei der Qualitätsbeurteilung verschied. Ledersorten ist die zahlenmäßige Best. der Diffusion von Gasen u. Dämpfen, weiter die W.-Durchlässigkeit ein wichtiges Kriterium. Die Faktoren, d. h. die bei der Gerbung usw. verwendeten Materialien u. Operationen, die einen Einfl. auf den Widerstand des Leders gegenüber Durchdringen durch W. u. Gase ausüben, können je nach Art ihrer Wrkg. in reversible u. irreversible eingeteilt werden. Um die Genauigkeit der Unters. zu erhöhen, wurden die Wirkungen der reversiblen Faktoren möglichst ausgeschaltet. Es werden eine Meth. bzw. ein App. (Abb., Hersteller FA. ERDÉLY ÉS SZABÓ, BUDAPEST) beschrieben zur Best. der W.-Aufnahme u. der W.- u. Gasdurchlässigkeit von Leder, Holz, Textilien u. a. faserigen Materialien bei konstantem Druck. (Magyar Timár [Ung. Gerber] 2. 33—36. April/Mai 1938. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

A. Müller, Einfluß der Zeit bei der hydrothermischen Prüfung beim Lederaltern. Nach den bisherigen Ergebnissen ist die hydrotherm. Prüfung ein sehr geeignetes Kriterium für die künstliche Alterung von Leder, denn der Zers.-Grad läßt sich einerseits durch die Feststellung des Wertes *LH* (gesamtlösl. Hautstoff im Leder), andererseits durch die Best. des Absinkens der Zugfestigkeit ermitteln. Vf. verfolgte den Einfl. der hydrotherm. Prüfung auf die mechan. Eigg. verschied. Lederarten u. stellte fest, daß die Schmierung unter bestimmten Bedingungen eine merkliche Schutzwrgk. ausübt. Für die einzelnen Lederarten müssen aber noch die Bedingungen (Zeit, Temp. usw.), unter denen die hydrotherm. Prüfung angewendet werden kann, festgestellt werden. (Techniká Hlídka Koželužská 15. 1—4. 15/1. 1939.) ZINECKER.

Enrico Zucchelli, Italien, Gerbverfahren. Man verwendet pflanzliche Gerbstofflsgg., bes. Kastanienholzauszüge, die mit H₂ oder N₂ oder NH₃ behandelt worden sind. (F. P. 836 340 vom 8/4. 1938, ausg. 16/1. 1939. It. Priorr. 5. u. 20/5. 1937.) SEIZ.

Chemische Fabrik Joh. A. Benkiser G. m. b. H., Ludwigshafen (Erfinder: Kurt Lindner, Berlin-Lichterfelde), Gerben von Häuten und Fellen mit polymeren Metaphosphorsäuren, dad. gek., daß als gerbende Stoffe die Umsetzungsprod. polymerer Metaphosphorsäuren oder solche enthaltender Schmelzgemische mit OH-Gruppen enthaltenden organ. Verbb. oder deren lösl. Salzen mit ein- oder mehrwertigen Metallen, NH₃ oder organ. Basen allein oder in Kombination mit anderen Gerbmitteln zur Anwendung gelangen. — Aus 250 (g) Hexametaphosphorsäure u. 50 Kresol entsteht bei 100—110° ein in W. lösl. Rk.-Prod., welches in einer Gerbflotte von pH = 2,5—3,5, die durch Zugabe von NaOH oder Na₂CO₃ zur wss. sauren Lsg. erhältlich ist, ein Gerbmittel ergibt, das bei Anwendung von 20—40% Kalbsblöße in ein volles weißes Leder überführt. (D. R. P. 671 019 Kl. 28a vom 21/7. 1937, ausg. 30/1. 1939.) SEIZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gerbstoffe*. Bei der Vereinigung von *Sulfitablauge* (I) mit einem Phenolkondensationsprod. wird aus der I durch Erhitzen mit Alkali SO₂ abgespalten. Z. B. erhitzt man 188 g I (35° Bé, pH = 7,4) im geschlossenen Gefäß mit 22 g 32,5%ig. NaOH 3 Stdn. auf 120°. Bei 60° gibt man dann 33 g eines Kondensationsprod. zu, das aus 94 g *Phenol*, 50 g CH₂O-Lsg., 200 g W. u. 3 g HCl hergestellt ist, säuert an u. wäscht das Rk.-Prod., das als *Gerbstoff* verwendet wird. Andere geeignete Kondensationsprodd. erhält man aus Phenol oder *Kresol* u. *Chloracetone*, α, β -*Dichlordiäthyläther*, S₂OCl₂ oder *Zucker* bzw. aus 4,4'-*Dioxydiphenylsulfon* u. CH₂O. (E. P. 496 898 vom 10/6. 1937, ausg. 5/1. 1939.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Alles**, Mannheim), *Wasserlösliche Kondensationsprodukte*. *Sulfitcelluloseablauge* (I), aromat. Sulfonsäuren u. Amine oder Harnstoff werden mit CH₂O alkal. kondensiert. Z. B. erhitzt man 200 g I (32° Bé), 20 g *Hexamethylentetramin* (in 30 g W.), 30 g *Kresolsulfonsäure* (in 70 g W.) u. 50 g 30%ig. CH₂O in alkal. Medium 3—4 Stdn. auf 90—100°. Das Rk.-Prod. wird mit W. verd. u. mit 20 g 85%ig. Ameisensäure angesäuert. Es dient als *Gerbstoff*. Andere geeignete Ausgangsstoffe sind *Harnstoff* bzw. *Anilin* u. β -*Naphthalinsulfonsäure* bzw. das Kondensationsprod. aus *Dioxydiphenylsulfon* u. *Formaldehydbisulfit*. Statt der Sulfonsäuren können deren Kondensationsprodd. mit Aldehyden oder Ketonen verwendet werden. (D. R. P. 671 663 Kl. 12 q vom 22/9. 1934, ausg. 11/2. 1939.) NOUVEL.

Marie-Thérèse Baudier, geb. **Boissier**, Frankreich, *Sohlenschutzmittel*, bestehend aus einer Harz- bzw. Lacklsg. (I) mit einem Geh. an harten Pigmenten (II). Als I wird z. B. eine Lsg. von 100 (Teilen) Phenolharz, 100 Standöl, 6 Mn-Pb-Resinat u. 250 Lösungsm. u. als II Korund, Quarz usw. verwendet. (F. P. 837 081 vom 15/10. 1937, ausg. 2/2. 1939.) SEIZ.

Boston Blacking Co. of Canada, Ltd., Montreal, Can., übert. von: **Walter Herbert Wedger**, Belmont, Mass., V. St. A., *Verklebung von Schuhwerk*. Man bestreicht zunächst die Ledersohle mit einer Chloroprenlsg., trocknet den Klebstoff, taucht die Sohle kurz in W. u. bestreicht die Klebstoffschicht mit einem Quellungs- mittel. Dann wird das mit einer Chloroprenlsg. bestrichene Oberleder unter Druck mit der Ledersohle verklebt. (Can. P. 378 773 vom 2/7. 1937, ausg. 10/1. 1939. Aust. P. 105 653 vom 27/10. 1937, ausg. 24/11. 1938. A. Prior. 12/3. 1936.) SEIZ.

Paper Patents Co., Neenah, Wis., übert. von: **Charles A. Fourness**, Appleton, Wis., V. St. A., *Lederersatz*. Man tränkt Papierbahnen in der Weise mit Kautschukmilch, daß man dieselben zwischen 2 Walzen durchführt, deren untere in die Imprägnierfl. eintaucht u. so die Papierbahn mit einer Klebstoffschicht versieht u. deren obere beheizt ist. Nach dem Trocknen werden die Bahnen gekreppt. 15—20 so hergestellte Bahnen werden durch Anwendung von Druck miteinander verklebt, oberflächlich mit Anstrichen versehen u. lederartig zugerichtet. (A. P. 2 143 911 vom 17/10. 1935, ausg. 17/1. 1939.) SEIZ.

Deutsche Celluloid-Fabrik, Eilenburg, *Kunstleder*. Auf eine Unterlage aus Papier oder Gewebe bringt man unter Anwendung von Druck u. Hitze zunächst eine Folie, bestehend aus 55 (Teilen) einer Mischung (I) aus polymerem Vinylchlorid (II) u. Methacrylsäureester (III), 32 Weichmachungsmittel, wie Dibutylphthalat, sowie 13 braunem Farbstoff u. dann eine zweite Folie, bestehend aus 55 I, 32 Trikresylphosphat u. 13 Cadmiumrot. Dann wird ein künstlicher Narben mit einem Kalandar so eingepreßt, daß die Farbe der unteren Folienschicht in den Vertiefungen des Narbenbildes sichtbar ist. — Ferner können Kunstleder dadurch erhalten werden, daß eine Mischung aus 80 I u. 20 II, die mit einer alkal. Methanollsg. angeteigt ist, durch einen auf 130° erhitzten Kalandar, dessen eine Walze mit einem Narbenmuster versehen ist, geleitet wird. (E. PP. 498 742 vom 8/6. 1937 u. 498 840 vom 15/7. 1937, beide ausg. 9/2. 1939.) SEIZ.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

Wilh. Simon, *Die Bestimmung der Viscosität von tierischen Leimen*. Die Angaben von GOEBEL (C. 1939. I. 877) sollen auf einer rechner. unrichtigen Auswertung seiner eigenen Vers.-Ergebnisse beruhen. (Chemiker-Ztg. 63. 13—14. 4/1. 1939.) SCHEIFF.

Soc. Bata, Tschechoslowakei, *Klebstoff*, bestehend aus einer Mischung aus Al-Salzen versetzter Harzseife u. Kautschukmilch. — Z. B. werden 27 g Kolophonium mit 8 Na₂CO₃ gelöst in 600 W., verseift, mit 60 einer Lsg. von 15 Al₂(SO₄)₃ in 50 W.

gefällt, mit 30 Kautschukmilch vermischt u. die Mischung auf 800—1000 mit W. verdünnt. Der so hergestellte Klebstoff dient zum Verkleben von Karton u. Leder. (F. P. 837 191 vom 27/4. 1938, ausg. 3/2. 1939. Tschech. Prior. 28/4. 1937.) SEIZ.

Stein, Hall Mfg. Co., Chicago, Ill., übert. von: **Hans F. Bauer**, Chicago, **Jordan V. Bauer**, Elmwood Park. und **Don M. Hawley**, Geneva, Ill., V. St. A., *Klebstoff aus Stärke* für gummiertes Papier, wie Briefmarken, Klebstreifen oder Klebpapier, bestehend aus größtenteils wasserlös., teilweise *dextrinierter Stärke* (British gum) u. Zusatzmitteln, wie Harnstoff, Glycerin u. Borax. Die unvollständig dextrinierte Stärke ist zu 70—95% in W. von 75° F löslich. — Z. B. werden benutzt 100 (Teile) *Tapiocadextrin* (I), 10 Harnstoff, 5 Glycerin u. 95 Wasser; oder 97 I, 3 Borax, 15 Harnstoff, 5 Glycerin u. 95 Wasser. (A. P. 2 145 195 vom 17/10. 1938, ausg. 24/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

Harry Bennett und **Joseph Starobin**, New York, N. Y., V. St. A., *Klebstoff und Bindemittel*, bestehend aus einer auf 105—110° erhitzten Mischung aus 150—300 (Teilen) Mononatriumphosphat u. 382 Borax, gelöst in 400 W., mit einem Geh. an 2—10 Glycerin, Polyglyceriden, Glykol oder in W. lösl. Aminen. Der so hergestellte Klebstoff dient zum Verkleben von Papier, Textilien, Kautschuk, Linoleum, Holz, Leder, Glas, Porzellan, Metall u. Cellophan. (A. P. 2 143 641 vom 24/1. 1936, ausg. 10/1. 1939.) SEIZ.

Maria Peter I. S. Graaff, Hounslow West, England, *Klebstoff und Farbenbindemittel*, bestehend aus einer Mischung aus 1 (Teil) Casein, 1—10 W., 1—6 CaO, $\frac{1}{2}$ —2 in W. unlösl. Füllstoffen sowie Farbstoffen. Z. B. verwendet man eine Mischung aus 2 Casein, 20 W., 4 CaO, 2 Holzmehl u. 1 Farbstoff. (E. P. 498 131 vom 20/4. 1938, ausg. 2/2. 1939.) SEIZ.

George H. Osgood und **Russell G. Peterson**, Tacoma, Wash., V. St. A., *Herstellung von wasserfestem Stärkeleim*, bes. zum Verleimen von Holz, durch Vermischen von Stärke oder Mehl mit einem in W. lösl. Kunstharz, wie *Harnstoffformaldehyd-* oder *Phenolaldehydharz*, unter Zusatz von ZnCl₂, ZnSO₄ u. Wasser. — Das Gemisch enthält z. B. 75 (Teile) Kassavastärke, 94 W., 25 Harnstoffformaldehydharz, 15 ZnCl₂ u. 7,5 ZnSO₄ — oder 75 (Teile) Stärke, 110 W., 5—60 Phenolformaldehydharz, 4 bis 16 ZnCl₂ u. 2—8 ZnSO₄. (A. P. 2 141 313 vom 26/11. 1934, ausg. 27/12. 1938.) M. F. MÜ.

XXIV. Photographie.

Walter Meidinger, *Untersuchungen über Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilber-Gelatineemulsionen*. IV. *Masse des photolytisch gebildeten Silbers in Abhängigkeit von der Temperatur*. (III. vgl. C. 1938. I. 2301.) Ausgehend von den Beobachtungen u. theoret. Erklärungen von WEBB u. EVANS (vgl. C. 1938. II. 3198) über die Entstehung des latenten Bildes stellt sich Vf. die Frage, ob die geringere Schwärzung des entwickelten, bei tiefer Temp. gebildeten latenten Bildes auf eine veränderte M. des latenten Bildes oder nur auf eine andere Ausnutzung des (in gleicher M., aber in verändertem Verteilungsgrad gebildeten) latenten Ag zurückzuführen ist. Dazu bestimmt Vf. nach den früher (l. c.) von ihm verwendeten Methoden die M. des bei tiefer Temp. (PAe. als Kühlbad) photolyt. gebildeten Ag. Es ergibt sich, daß die maximal in den Schichten gebildeten Ag-Mengen stark von der Temp. abhängen, u. zwar in nicht immer einfach zu übersehender Weise. Die Unters. über den Einfl. von Erwärmungsdunkelperioden zeigen eine deutliche Vermehrung des photolyt. gebildeten Ag gegenüber kontinuierlicher Belichtung, u. zwar proportional den Perioden. (Physik. Z. 40. 73—77. 1/2. 1939. Berlin, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) K. MEYER.

K. Weber, *Infrarotphotographie mit Hilfe des sensibilisierten Herschel-Effektes*. Nach einem Überblick über bisherige Arbeiten über Infrarotphotographie unter Ausnutzung des HERSCHEL-Effektes beschreibt Vf. seine diesbzgl. Versuche. Im weißen Licht diffus vorbelichtete, in Farbstofflsg. gebadete Gaslichtpapiere ergaben bei mehrst. Belichtung in der Kamera hinter strengem Rotfilter (RG⁵ von SCHOTT) direkte Positive. Eine Verkürzung der Belichtungszeit auf einige Min. kann erzielt werden durch Arbeiten mit AgJ-Schichten. Dazu werden AgBr-Papiere vorbelichtet, 10 Min. in einer Lsg. von 10 g KJ, 10 g Na₂SO₃, 30 g Na₂S₂O₅ in 1 l W. gebadet, gewaschen, 3 Min. in einer Lsg. von Malachitgrün 1:25 000 mit einem Zusatz von 1% KBr imprägniert u. getrocknet. Entwickelt wird in alkal. Amidol. Die Empfindlichkeit der Papiere nimmt oberhalb 700 mμ stark ab. (Photogr. Korresp. 75. 22—28. Febr. 1939. Agram [Zagreb], Univ., Inst. f. physikal. Chemie.) K. MEYER.

F. L. English, *Quecksilberübersensibilisierung*. Die Hypersensibilisierung mit Hg nach DERSCH u. DÜRR (vgl. C. 1937. I. 3584) bewirkt bei fast allen Emulsionen Empfindlichkeitszunahmen, die aber prakt. meist ungenügend sind. Die Wrkg. ist unregelmäßig u. in manchen Fällen von der Feuchtigkeit abhängig. (Amer. Photogr. 33. 90 bis 96. Febr. 1939.) K. MEYER.

Friedrich Bürki und Urs Ostwalt, *Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in photographischen Entwicklern und ihren Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit*. Vff. versuchen, den Zusammenhang zwischen der H-Ionenkonz. u. der Entw.-Geschwindigkeit organ. Entwickler festzustellen. Die p_H-Messungen wurden mit der H-, der Sb- u. der Glaselektrode durchgeführt. Die H-Elektrode gibt in sulfithaltigen Lsgg. infolge von Vergiftungserscheinungen keine sicheren Resultate. Die Sb-Elektrode ist ungeeignet zur Messung in Lsgg. von Oxysäuren. Lsgg. von o-Oxyphenolen geben durch Bldg. unlösl. Sb-Verbb. unrichtige Resultate. Diese Schwierigkeiten lassen sich mit der Glaselektrode vermeiden. Die Eichkurve zeigt einen linearen Anstieg bis zu p_H = 12. Für die untersuchten 3 Entwicklersubstanzen, Hydrochinon, Brenzcatechin u. Pyrogallol ergaben sich folgende Schlüsse: Die Entw.-Geschwindigkeit (bestimmt als die zwischen dem Eintauchen der Proben in den Entwickler u. dem Erscheinen der ersten Bildspuren verflossene Zeit) ist eine Funktion des p_H. Die verschied. Alkalien können einander, bei gleichem p_H, vertreten. Dies gilt bei Brenzcatechin u. Pyrogallol allg., bei Hydrochinon mit der Einschränkung, daß sich die Hydroxyde einerseits, die Carbonate andererseits untereinander ersetzen können. Trinatriumphosphat ergibt infolge seiner die Gelatine gerbenden Eig. langsamer arbeitende Entwickler. Die WATKINSSchen Entw.-Faktoren bestehen in einem bestimmten p_H-Bereich zu Recht. Die bekannten Faktoren für Brenzcatechin = 10, u. für Hydrochinon = 5 werden bestätigt, der Faktor für Pyrogallol wurde zu 8 bestimmt. Die Entw.-Geschwindigkeiten bei gleichem p_H folgen der Reihe: Hydrochinon < Brenzcatechin < Pyrogallol u. gehen parallel mit der Reihe der Dissoziationskonstanten. Alle 3 Entw.-Substanzen entwickeln bereits in sulfithaltiger Lsg. ohne Alkalizusatz, was durch hydrolyt. Spaltung des Na₂SO₃ u. Bldg. von Phenolaten erklärt wird. Es werden Verss. beschrieben über die Verwendung von Pyrogallol-Sulfitlsgg. als langsame Entwickler. Dabei wird die Entw.-Geschwindigkeit von der Temp. stark beeinflusst, das γ_∞ wächst mit steigender Temp. linear u. das p_H der Lsg. wird durch Zusatz von K-Metabisulfit weiter herabgesetzt. Die relative Entw.-Geschwindigkeit fügt sich in das allg. Bild ein. (Helv. chim. Acta 22. 30—47. 1939. Basel, Univ. Physikal.-chem. Inst.) K. MEYER.

J. I. Crabtree und R. W. Henn, *Ein neuer Feinkornentwickler*. Vff. geben einen Überblick über bisher beschriebene Feinkornentwickler u. über die Faktoren, die die Körnigkeit beeinflussen. Durch experimentelle Unters. des Einfl. des Geh. an Bromid u. Rhodanid auf Körnigkeit, Entw.-Zeit, Empfindlichkeit u. Schleier gelangen Vff. zu folgender Entwicklerzus.: 5 g Metol, 100 g Na₂SO₃, 2 g Kodalk, 1 g K-Rhodanid, 0,5 g KBr u. 1000 ccm Wasser. Dieser Entwickler (DK 20 genannt) liefert ein feines Korn bei nur 35% Empfindlichkeitsverlust gegenüber der Formel D 76. (Photographic J. 79. 17—26; Camera [Philadelphia] 58. 40. 47; Brit. J. Photogr. 86. 3—5. 19—22. 39—40. Jan. 1939. Rochester, Kodak-Forsch.-Labor., Mitt. 695.) K. MEYER.

J. Stanley Nixon, *Gute Ergebnisse — Glycin*. Die Vorzüge der Glycinentwickler werden geschildert u. Rezepte gegeben. (Camera [Philadelphia] 58. 84—86. Febr. 1939.) K. MEYER.

Eugene P. Hanafin jr., *Entwickeln und Kopieren in tropischen Gegenden*. Erfahrungen u. Rezepte. (Amer. Photogr. 33. 98—106. Febr. 1939.) K. MEYER.

H. Dehio, *Gleichmäßiger Kontrast bei der Röntgenentwicklung*. An Entw.-Densogrammen zeigt Vf., daß Gleichmäßigkeit der Ergebnisse bei Röntgenaufnahmen nur dann erhalten werden kann, wenn durch Zugabe von „Regeneratorlsg.“ zum Entwickler stets die optimalen Entw.-Bedingungen eingehalten werden. (Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen 58. 507—10. Nov. 1938. Dessau.) K. MEYER.

H. W. Greenwood, *Fehler bei Entwicklungspapieren und deren Ursachen*. Überblick. (Brit. J. Photogr. 85. 755—57. 2/12. 1938.) K. MEYER.

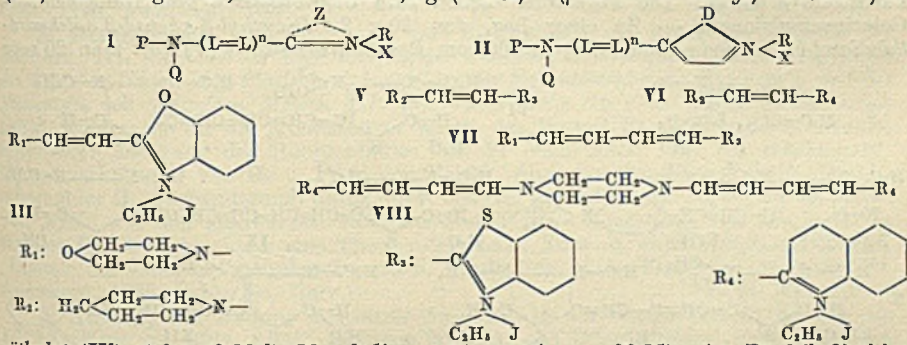
Maximilian Plotnikow, *Beiträge zum Urankopierverfahren*. Vf. beschreibt systemat. Unters. über das Uransalzkopierverfahren. Die Entw.-Papiere (Uranyl-nitrat auf Papier, Entw. in AgNO₃) zeigen, wie auch die Auskopierpapiere (Uranyl-nitrat u. AgNO₃ auf Papier) einen flachen Gradationsverlauf. Entw.-Papiere auf gelatiniertem photograph. Papier haben eine steilere Gradation. Die Entw.-Papiere

müssen nach der Belichtung rasch fertiggestellt werden, da durch Reoxydation des im Licht gebildeten Uransalzes das Bild verschwindet. (Photogr. Korresp. 75. 19 bis 22. Febr. 1939. Berlin, Techn. Hochschule, Inst. f. angew. Photochem.) K. MEYER.

P. Hémardinquer, *Die technischen Verfahren der Kinematographie und der Photographie in Farben*. Zusammenfassende Übersicht über die techn. Verff. der Farbenphotographie. Im einzelnen werden besprochen die additiven Verff. Filmcolor (Lumicolor) u. Dufaycolor u. die subtraktiven Verff.: Kodachrom, Technicolor, Agfacolor u. Gasparcolor. (Technique mod. 31. 93—100. 1/2. 1939.) KLEVER.

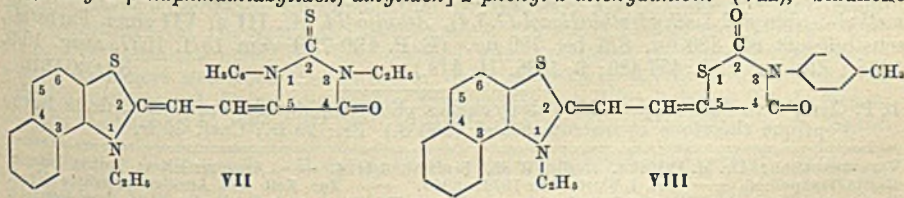
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Lichtempfindliche Emulsion*. Als Bindemittel für die lichtempfindlichen Stoffe werden statt Gelatine ganz oder teilweise hydrolysierte wasserempfindliche Celluloseester verwendet, gegebenenfalls zusammen mit anderen Kolloiden. Als Träger der Emulsion dienen Cellulosederiv., regenerierte Cellulose, Papier, Glas, Metalle, synthet. Harze u. andere. (F. P. 836 468 vom 11/4. 1938, ausg. 18/1. 1939. D. Prior. 19/4. 1937.) GROTE.

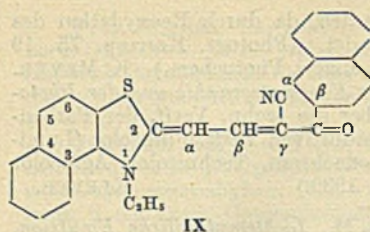
Kodak-Pathé, Frankreich, *Sensibilisieren von Halogensilberemulsionen*. Es werden cyaninähnliche Farbstoffe verwendet, die den Strukturformeln I oder II entsprechen, worin D eine Vinyl- oder Phenylengruppe, L eine Methylengruppe, n eine positive ganze Zahl, nicht höher als 3, Q eine aliphatis. Gruppe, oder P u. Q zusammen nicht-metall. Atome zur Ergänzung eines organ. cycl. bas. oder Pyrrolkerns, R eine Alkylgruppe, X einen Säurerest u. Z nicht metall. Atome zur Ergänzung eines heterocycl. organ. Kerns bedeuten. — Beispiel: Das 1-[β-(4-Morpholyl)-vinyl]-benzoxazoläthyljodid (III) wird hergestellt, indem man 2,2 g (1 Mol) 1-(β-Acetanilidovinyl)-benzoxazoljod-



äthylat (IV), 1,2 g (3 Mol) *Morpholin* u. 15 ccm A. ca. 30 Min. im Rückflußkühler erhitzt werden. Nach zweimaliger Umkrystallisation aus A. schwach gelbe Krystalle, F. bei 211—213°. Man stellt IV her, indem man ca. 48 g *Diphenylformamidin* u. 67 g *1-Methylbenzthiazoläthyljodid* 20 Min. in 365 ccm Essigsäureanhydrid im Rückflußkühler erhitzt. Man trennt IV aus der erkalteten Rk.-Mischung, wäscht mit Aceton u. trocknet. Weitere solche Farbstoffe sind z. B. das 1-[β-(1-Piperidin)-vinyl]-benzthiazoläthyljodid (V); das 2-[β-(1-Piperidin)-vinyl]-chinolinäthyljodid (VI); das 1-[4-(4-Morpholyl)-Δ-1,3-butadienyl]-benzthiazoläthyljodid (VII); das 1,4-Di-[4-2-Chinolin)-Δ-1,3-butadienyl]-piperazindiäthyljodid der Formel VIII. (F. P. 837 009 vom 23/4. 1938, ausg. 1/2. 1939. A. Prior. 23/4. 1937.) GROTE.

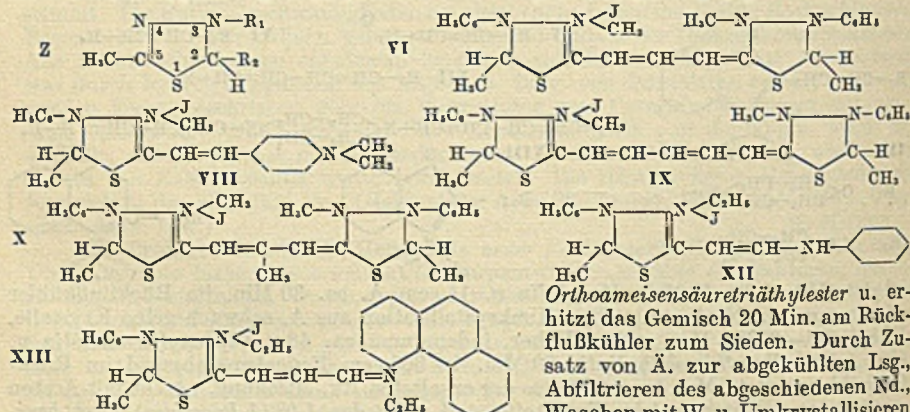
Kodak Ltd., London, *Sensibilisierungsfarbstoffe*. Nach dem Verf. des E. P. 466244 (C. 1937. II. 3421) wird 1-Äthyl-2-formylmethyl-β-naphthathiazolin (I) mit 3-Äthyl-1-phenyl-2-thiohydantoin (II), 1,3-Diphenyl-2-thiohydantoin (III), 3-p-Tolyl-2,4-thiazolidion (IV) oder α-Naphthylacetonnitril oder β-Naphthylacetonnitril (V) in Ggw. von Essigsäureanhydrid (VI) in mol. Mengen kondensiert. — Man erhält: aus I, II u. VI 3-Äthyl-5-[1-äthyl-2-β-naphthathiazyliden)-äthyliden]-1-phenyl-2-thiohydantoin (VII), bläuliche





Krystalle, F. 277—280°; aus I, III u. VI 5-[(1-Äthyl-2-β-naphthathiazyliden)-äthyliden]-1,3-diphenyl-2-thiohydantoin, grüne, metall. glänzende Krystalle, F. 288—291°; aus I, IV u. VI 5-[(1-Äthyl-2-β-naphthathiazyliden)-äthyliden]-3-p-tolyl-2,4-thiazoledion (VIII), bräunliche Krystalle, F. 284 bis 286°; aus I, V u. VI 2-[(γ-Cyan-, β-naphthoyl)-allyliden]-1-äthyl-β-naphthathiazolin (IX), glänzend rote Nadeln, F. 258—260°. Die Farbstoffe dienen zum Sensibilisieren von halogensilberhaltigen Emulsionen u. werden zweckmäßig in Mengen von 0,005—0,1 g je l Emulsion angewandt. (E. P. 493 455 vom 8/4. 1937, ausg. 3/11. 1938. Zus. zu E. P. 466 244; C. 1937. II. 3421.) STARGARD.

Gevaert Photo-Produkten, N. V., und René Stevens, Antwerpen, Belgien, Sensibilisierungsfarbstoffe. Durch Kondensation von quartären Salzen einer heterocycl. Base von der Zus. Z, worin R₁ eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe u. R₂ einen Alkyl- oder Arylrest bedeuten, mit Orthocarbonsäurealkylestern, β-Anilinacroleinanil (I) oder β-Äthoxyacroleinacetal, Diarylformamidin (II) oder Glutaconaldehyddianilidhydrochlorid (III) erhält man Cyaninfarbstoffe. Bei Verwendung von p-Dialkylaminobenzaldehyd an Stelle der letztgenannten Komponenten gelangt man zu Styrylfarbstoffen. Man kann auch durch Kondensation eines quartären Salzes einer Base der Zus. Z mit II u. Weiterkondensieren des entstandenen Rk.-Prod. mit dem quartären Ammoniumsalz einer von Z verschied. heterocycl. Base asymm. Farbstoffe erhalten. Die Farbstoffe dienen zum Sensibilisieren von Halogensilber-Gelatineemulsionen. — Zu einer Lsg. von 20 g 2,5-Dimethyl-3-phenyl-2,3-dihydrothiodiazol-(1,3,4)-jodmethylat (IV) in 200 ccm Essigsäureanhydrid (V) gibt man 20 ccm



aus A. erhält man einen Farbstoff VI, der bis 620 μm sensibilisiert, mit einem Sensibilisierungsmaximum (SM) bei 560 μm. — In entsprechender Weise erhält man: aus IV, A., p-Dimethylaminobenzaldehyd u. Piperidin (VII) einen roten Farbstoff VIII, sensibilisiert bis 640 μm, breites SM von 560—580 μm; aus IV, V, I u. Triäthanolamin einen blauen Farbstoff IX, sensibilisiert von 600—740 μm, SM bei 720 μm; aus IV, V u. Orthoessigsäuretriäthylester einen Farbstoff X, sensibilisiert bis 580 μm, SM bei 550 μm; aus 2,5-Dimethyl-3-phenyl-2,3-dihydrothiodiazol-(1,3,4)-jodäthylat (XI) u. Diphenylformamidin ein Zwischenprod. XII, aus XII u. α-Naphthylcholininjodäthylat in Ggw. von V einen roten Farbstoff XIII, sensibilisiert für das langwellige Gebiet, SM bei 550 μm; aus XII u. XI in Ggw. von V einen Farbstoff mit ähnlichen Eigg. wie VI; aus 2,5-Dimethyl-3-phenyl-2,3-dihydrothiodiazol-(1,3,4), Äthyljodid, A., III u. VII einen Farbstoff, sensibilisiert bis 820 μm, SM bei 780 μm. (E. P. 490 729 vom 15/1. 1937, ausg. 15/9. 1938. Zus. zu E. P. 457 450; C. 1936. II. 419.) STARGARD.

L. P. Clerc, Structure et propriétés des couches photographiques. Paris: Soc. de la Revue d'optique théorique et instrumentale. (160 S.) Br.: 25 fr.; Cart. 30 fr.

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin W 35, Sigismundstr. 4. — Anzeigenleiter: Anton Burger, Berlin-Tempelhof. — DA. I. Vierteljahr 1939: 3257. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreislste Nr. 3. Druck von Metzger & Wittig in Leipzig C 1. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliustr. 3