

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER  
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

REDIGIERT VON  
DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

---

110. JAHRGANG

**1939**

ZWEITES HALBJAHR  
SEITE 3009—4690  
NOVEMBER UND DEZEMBER

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN

1939

# Chemisches Zentralblatt

1939. II. Halbjahr

Nr. 18

1. November

## Geschichte der Chemie.

—, *Prof. Dr. Ernst Cohens Abschied von der Universität zu Utrecht*. Ansprachen, gewechselt anlässlich der Amtsniederlegung von Prof. ERNST COHEN u. Zusammenstellung seiner Arbeiten. (Chem. Weekbl. **36**. 515—19. 22/7. 1939.) DESEKE.

**B. A. Bogoyavlensky**, *Vladimir N. Ipatieff*. Lebenslauf u. Arbeiten des 1852 geborenen Forschers. (Techn. mod. **31**. XIII—XV. 15/7. 1939.) H. ERBE.

**A. I. Smirnow**, *Dmitri Nikolajewitsch Prjanischnikow*. 50 Jahre wissenschaftliche Arbeit. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] **9**. Nr. 4/5. 159—62. 1939.) KLEVER.

**Henri Wuyts**, *Albert Reychler*. Nekrolog mit Verzeichnis der Veröffentlichungen von REYCHLER. (Bull. Soc. chim. Belgique **48**. Nr. 3. V—XV. März 1939.) BEHRLE.

**Chr. F. Jørgensen**, *Professor S. P. L. Sørensen*. Nachruf auf den am 12. Febr. 1939 verstorbenen dän. Forscher. (Ingeniøren **48**. K 17—18. 18/3. 1939.) R. K. MÜ.

**Albert Portevin**, *Gustav Tammann (1861—1938)*. Nachruf. (Rev. Métallurg. **36**. 310—11. Juni 1939.) SKALIKS.

**Dugald C. Jackson**, *Elihu Thomson: Elektroingenieur*. Lebensbeschreibung u. Würdigung der Arbeiten THOMSONS auf dem Gebiet der Elektrotechnik. (Electr. Engng. **58**. 251—55. Juni 1939.) GOTTFRIED.

—, *Georges Urbain*. Nekrolog. (Bull. Soc. chim. Belgique **48**. Nr. 3. III—IV. März 1939.) BEHRLE.

**Ralph E. Oesper**, *Berthold Schwarz*. Aus dem Leben des Erfinders des Schießpulvers. (J. chem. Educat. **16**. 303—06. Juli 1939. Cincinnati, O., Univ.) BOMMER.

**I. I. Schafranowski**, *Die Bedeutung von N. Steno in der Krystallographie (aus Anlaß seines 300. Geburtstages)*. (Природа [Natur] **28**. Nr. 5. 101—04. 1939.) KLEVER.

**Robert Mond**, *Die Geschichte der Ammoniak soda*. (Congr. Chim. ind. Nancy **18**. I. Conférences Nr. 7. 4 Seiten. 1938. — C. 1939. I. 1126.) R. K. MÜLLER.

**Helmer Bäckström**, *100 Jahre Photographie*. (Nord. Tidskr. Fotogr. **23**. 1—4. 1939.) H. ERBE.

**G. F. Rudolf Blochmann**, *Rudolf Sigismund Blochmann, der Begründer der deutschen Gas-technik*. Berlin: VDI-Verlag. 1939. (71 S.) 8° = Schriftenreihe der Arbeitsgemeinschaft für Technikgeschichte des Vereines deutscher Ingenieure. M. 2.75; f. VDI-Mitgl. M. 2.45.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**H. A. C. McKay**, *Künstliche Radioaktivität und die Lücken im periodischen System*. Kurze Übersicht über die Beiträge, die die Erforschung der künstlichen Radioaktivität zur Entdeckung u. Identifizierung der Elemente mit den Ordnungszahlen 43, 61, 85, 87 u. jenseits 92 gebracht hat. (Chem. and Ind. **58**. 762—63. 12/8. 1939.) BORN.

**Fred Vlès und Madeleine Gex**, *Über die Beziehungen zwischen den Packungseffekten von Salzen und bestimmten Merkmalen der Ionen und Atome*. Ableitung einiger empir. Beziehungen zwischen der Ionenkonz. in Lsgg. u. einigen physikal. Eig. wie Valenz, Polarisierbarkeit, Assoziation. Möglichkeit der experimentellen Best. der effektiven Ordnungszahl eines Ions aus einer colorimetr. Messung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **209**. 377—79. 16/8. 1939. Paris, Akad.) NITKA.

**Stefan Meyer**, *Eine einfache Formel zur Berechnung der Atomgewichte aus den Massenzahlen und Packeffekten*. Der Massendefekt der Kerne steigt nicht linear mit den Massenzahlen an, sondern bleibt mit wachsendem Neutronenüberschuß gegenüber der Linearität zurück. Vgl. gibt für den Verlauf des Massendefektes mit der Massenzahl folgende Gleichung an:  $\Delta = 0,009(M - 1) - 0,00013J^2$ . ( $\Delta$  = Massendefekt,  $M$  = Massenzahl,  $J$  = Neutronenüberschuß.) Das wahre At.-Gew. läßt sich damit zu  $A = (M - \Delta) \cdot 1,007853$  berechnen. Eine beigefügte Tabelle zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten mit Ausnahme einiger Elemente unterhalb  $M = 20$ , deren Abweichung eine systemat. Periodizität zugrunde

zu liegen scheint. (S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 147. 249—60. 1938. Wien, Inst. f. Radiumforsch.)  
STUHLINGER.

\* **John A. Swartout und Malcolm Dole**, *Das Protium-Deuteriumverhältnis und das Atomgewicht von Wasserstoff*. Das H:D-Verhältnis in natürlichen W.-Proben wird auf folgendem Wege bestimmt: Durch fraktionierte Elektrolyse wird D-freier Wasserstoff hergestellt, der schwere Wasserstoff der W.-Probe durch die wiederholte Austauschkr.  $H_2 + HOD \rightleftharpoons HD + HOH$  (an Pt-Asbest bei 450°) entfernt u. die hierbei auftretende D.-Änderung des W. sehr genau ermittelt. Für W. aus dem Michigansee ergibt sich ein Verhältnis H:D = 6970:1, für W. aus dem atlant. Ozean wie 6900:1. Ein Vgl. dieser W.-Proben mit W. aus der Verbrennung von D-freiem Wasserstoff mit atmosphär. Sauerstoff ergibt für letzteren ein um  $0,000119 \pm 0,000002$  At.-Gew.-Einheiten höheres Atomgewicht als für den Sauerstoff der W.-Proben. Das chem. At.-Gew. des Wasserstoffs wird aus dem gefundenen H:D-Verhältnis zu 1,0080 berechnet in Abweichung von dem kürzlich durch das Internationale At.-Gew.-Komitee angenommenen Wert von 1,0081. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2025—29. Aug. 1939. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)  
REITZ.

**Koju Noguchi**, *Elektrolytische Gewinnung von schwerem Wasser*. V. In einer vorhergehenden Mitt. war festgestellt worden, daß der elektrolyt. Trennungsfaktor vom Gasdruck in der Elektrolysezelle im Druckbereich 1—70 at unabhängig ist. In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß der elektrolyt. Trennungsfaktor von Deuterium durch Verringerung des Druckes unter 1 at vermindert wird, u. zwar nimmt er linear mit dem Gasdruck in der Elektrolysezelle ab. Mit einem 1% NaOH u. 0,06%  $D_2O$  enthaltenden Elektrolyten wurde bei der Elektrolyse mit Ni-Elektroden bei 22° der Trennungsfaktor 3,2 für 240 mm Druck u. der Faktor 4,1 bei 760 mm beobachtet. (J. electrochem. Assoc. Japan 7. 261—65. Aug. 1939. Inst. of Phys. and Chem. Res. [nach engl. Ausz. ref.])  
SKALIKS.

**J. N. E. Day**, *Schwerer Sauerstoff*. Übersicht experimenteller Ergebnisse. (Sci. Progr. 34. 47—54. Juli 1939. London, Univ. Coll.)  
REITZ.

**H. G. Thode und H. C. Urey**, *Die weitere Anreicherung von  $^{15}N$* . (Vgl. C. 1939. I. 4.) Die Isotopentrennung beruht auf einer chem. Austauschkr.: werden Ammoniumgas u. Ammoniumsalzlg. in Berührung gebracht, so tauschen sich schwere u. leichte N-Atome so aus, daß in der Fl. eine Anreicherung des schweren  $^{15}N$ -Isotops entsteht. — Die App. bestand aus drei hintereinandergeschalteten, langen, mit Glasstücken gefüllten Glasrohren. Ammoniumnitrat wurde oben zugeführt u. am Boden jeder Röhre mit Na-Hydroxyd gekocht, so daß das  $NH_3$  frei wurde u. in der Röhre nach oben stieg; in der Lsg. am Boden jeder Röhre reicherte sich dabei  $^{15}N$  an. Die  $^{15}N$ -Konz. am Boden der dritten Röhre betrug bis zu 72,8%. Bei mehrtägigem Betrieb wurden einige g dieser Konz. gewonnen. (J. chem. Physics 7. 34—39. Jan. 1939. New York, Columbia Univ., Dep. of Chemistry.)  
STUHLINGER.

**J. W. Beams und C. Skarstrom**, *Die Isotopenanreicherung nach der Gaszentrifugenmethode*. Nach einleitenden theoret. Bemerkungen über die Isotopentrennung von Gasgemischen beschreiben Vff. eine mit Luft angetriebene Zentrifuge, die im wesentlichen aus einem rotierenden Stahlzylinder von etwa 8 cm Durchmesser u. 30 cm Länge besteht. Wichtig zur Aufrechterhaltung einer einmal eingetretenen Entmischung der vorhandenen Isotope sind Radialrippen im Zylinder, der mit etwa 1000 Umdrehungen/Sek. umläuft. Speziell für den Fall der Cl-Isotope, die in Form von  $CCl_4$ -Dampf vorlagen, war in Aehsensnähe des rotierenden Zylinders das Verhältnis des leichten zum schweren Isotop um etwa 2,5% höher als an der Peripherie. Dieser Trennfaktor nimmt bei abnehmender Temp. zu. (Physic. Rev. [2] 56. 266—72. 1/8. 1939. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia.)  
NITKA.

**M. I. Lewina und N. P. Szibarowskaja**, *Das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gas bei hohen Drucken und Temperaturen*. IV. Die Löslichkeit von Luft in Wasser und in Natriumhydroxydlösungen verschiedener Konzentration. (III. vgl. RYSSAKOW u. BRESSTKIN, C. 1939. II. 3.) Die Best. der Löslichkeit der Luft in W. bei einem Druck von 100 kg/qcm bei Temp. von 0—240° zeigte, daß sowohl die Löslichkeit der Luft als auch die des  $O_2$  u.  $N_2$  mit Temp.-Erhöhung zunächst abnimmt, ein Minimum bei 75° aufweist u. dann wieder zunimmt. Die Best. der Löslichkeit der Luft in 0,5-, 2- u. 4-n. NaOH-Lsgg. unter gleichen Bedingungen ergab eine Abnahme der Löslichkeit mit Zunahme der NaOH-Konzentration. Gleichzeitig nahm auch die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temp. ab. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 12. 653—59. 1938. Leningrad, Inst. f. hohe Drucke.)  
KLEVER.

\*) Schwerer Wasserstoff s. auch S. 3013, 3015.

**G. P. Lutschinski**, *Die Bedingungen der Phasengleichgewichte in Halogenide und freie Halogene enthaltenden Systemen*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1939. II. 311.) Die Tension von Br<sub>2</sub> über W. steigt bis zum Sättigungspunkt (3,32% Br in W.), während die W.-Dampfension nur wenig abfällt. Bis zu 0,5% Br in der Br-W.-Lsg. wächst die Br-Konz. der Dampfphase schnell auf 93% u. danach langsam bis auf 98,9%; azeotrop. Punkte sind nicht vorhanden. Für das Syst. H<sub>2</sub>O-Br<sub>2</sub>-KBr wird die Br<sub>2</sub>-Tension durch eine Reihe von Isobaren dargestellt; die Br-Löslichkeit verändert sich gleichmäßig mit der KBr-Konzentration. (*Журнал Общей Химии* [J. Chim. gén.] 9. 708—13. 1939. Moskau, Inst. f. Arbeitsschutz.)

ANDRUSSOW.

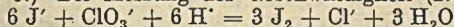
\* **W. E. Stefanovsky** und **A. M. Zanko**, *Über die Kinetik und den Mechanismus der Oxydations-Reduktionsreaktionen*. (Vgl. C. 1938. I. 4589.) Es werden die Anomalien der Redoxpotentialänderungskurven der K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. bei Red. durch verschied. Red.-Mittel untersucht. Die Anomalien treten nur auf bei Anwendung der Red.-Mittel Fe<sup>2+</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, AsO<sub>2</sub><sup>3-</sup>, Sn<sup>2+</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cr<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; bei anderen Verbb. (J', NO<sub>2</sub>', Hg', C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>) werden keine Anomalien beobachtet. Es wird festgestellt, daß diese Anomalien nicht durch die Polarisation der Elektroden erklärt werden können, vielmehr wird die intermediäre Bldg. instabiler Zwischenverbb. von höherer Aktivität angenommen. Weiter wird die Red. von KClO<sub>3</sub> durch NaAsO<sub>2</sub> in saurer Lsg. mit u. ohne Zugabe eines Katalysators (OsO<sub>4</sub>) untersucht. Es zeigt sich, daß die Rk. ohne Katalysator nur bei großem Säureüberschuß u. erhöhter Temp. (75°) mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Erhöhung der Säurekonz. beschleunigt die Rk. also bedeutend; ebenso haben die Rk.-Prodd. (Cl') eine beschleunigende Wrkg., indem sie ihrerseits reduzierend auf das Chlorat wirken. Verss. in einer salzsauren Lsg. ergeben, daß die Rk.-Geschwindigkeit von der Arsenitkonz. prakt. unabhängig ist. Verss. in Ggw. des Katalysators weisen auf eine Rk.-Hemmung durch Arsenitionen hin; als Ursache des anomalen Verh. wird eine Komplexbldg. der oxydierten u. red. Form des Arsens mit OsO<sub>3</sub> u. OsO<sub>4</sub> angenommen, wodurch die Regeneration u. akt. Konz. des Katalysators vermindert wird. Ferner werden Verss. über die Red. des KClO<sub>3</sub> durch FeSO<sub>4</sub> mitgeteilt, in denen festgestellt wurde, daß die Rk.-Geschwindigkeit der Konz. jedes des Rk.-Partner proportional ist. Eine Beschleunigung der Rk. durch Cl'-Ionen wurde nicht beobachtet. (*Acta physicochim. URSS* 9. 635—48. 1938. Dnepropetrowsk, L. Pissarschewski-Inst. f. physikal. Chem.)

v. MÜFFLING.

**Pierre Carré** und **Louis Peigné**, *Einige antioxygene Wirkungen vom Gesichtspunkte der praktischen Regel der „Elektronenverschiebung“*. (Vgl. C. 1936. II. 2519. 3283.) Das verschied. Verh. von POCl<sub>3</sub> u. CCl<sub>4</sub> hinsichtlich der oxydationshemmenden Wrkg. (bei POCl<sub>3</sub> 5-mal stärker als bei CCl<sub>4</sub>; vgl. DUFRAISSE u. HORCLOIS, C. 1931. I. 2792) läßt sich auf eine durch „Elektronenverschiebung“ bedingte Polaritätsdifferenz erklären; der akt. O<sub>2</sub> wird durch POCl<sub>3</sub> stärker festgehalten u. darauf inaktiviert als durch CCl<sub>4</sub>. Bei CSCI<sub>2</sub> ist die Polaritätsdifferenz zwischen C u. S größer als diejenige zwischen C u. O bei COCl<sub>2</sub>; demgemäß erweist sich auch die oxydationshemmende Wrkg. von CSCI<sub>2</sub> bei der Oxydation von Benzaldehyd mit Luft als größer als diejenige von COCl<sub>2</sub>, wie in Verss. belegt wird. Es besteht somit offenbar ein Zusammenhang zwischen der oxydationshemmenden Wrkg. u. der Polaritätsdifferenz der im wirkenden Körper direkt aneinandergelassenen Elemente. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 208. 108—09. 9/1. 1939.)

R. K. MÜLLER.

**Karl Weber** und **Ramiza Valić**, *Über Hemmungserscheinungen bei der katalysierten Oxydation des Jodions mit Chlorat*. II. Mitt. *Rutheniumchlorid als Katalysator*. (I. vgl. C. 1939. I. 9.) Die Messung der Geschwindigkeit (R.G.) der Rk.:



in salzsaurem Lsg. zeigt in Ggw. von RuCl<sub>3</sub> als Katalysator mit steigender Säurekonz. (c) eine Abnahme. Da durch entsprechende Verss. nachgewiesen wird, daß die Cl'-Ionen keinen Einfl. auf die R.G. ausüben, muß die Hemmung durch H'-Ionen verursacht werden, indem diese die Konz. des durch Hydrolyse des RuCl<sub>3</sub> entstehenden katalyt. wirksamen Ru(OH)<sup>2+</sup>-Ions verringern. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach der bimol. Gleichung bestätigt die Richtigkeit dieser Annahme u. zeigt, daß die R.G. proportional  $\sqrt{c}$  ist. Übereinstimmend mit diesen Ergebnissen nimmt die R.G. mit sinkender Konz. an RuCl<sub>3</sub> ab. Auch in schwefelsaurer Lsg. wird die R.G. mit zunehmender Säurekonz., u. zwar stärker als durch HCl herabgesetzt. Aus den Messungen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnCl<sub>2</sub> ergibt sich, daß das SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion die R.G. herabsetzt, da es ebenfalls die Hydrolyse des Ru beeinflusst. Auch die Schwermetallionen üben für sich eine hemmende Wrkg. auf die Rk. aus. Ihr Einfl. läßt sich so erklären, daß sie sich in die das J'-Ion umgebende Ionenwolke einbauen u. durch ihre

\*) Kinetik u. Mechanismus von Rkk. organ. Verbb. s. S. 3036—3048, 3059, 3066, 3070.

Anwesenheit die Elektronensprünge vom J'-Ion zum Katalysator u. zum H'-Ion verhindern. — Im Temp.-Bereich von 40—25° wird für  $c = 0,05$  Mol/l bei Abwesenheit hemmender Zusätze der Temp.-Koeff. für 10° zu 1,90 berechnet, was einer Aktivierungsenergie von 11 900 cal entspricht. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 1488—95. 2/8. 1939. Agram [Zagreb], Univ., Inst. f. physikal. Chem.) BERNSTORFF.

Thomas Bokorny, *Chemie-Skelett*. Kurzes, in Tabellenform abgefaßtes Vademecum der anorganischen u. organischen Chemie. 3. berichtigte u. erg. Aufl. Leipzig, H. Beyer. 1939. (61 S.) gr. 8°. M. 3.—.

Karl Jellinek, *Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Heft 2. Elektrochemie, Phasenlehre, Lehre von den Phasengrenzflächen (Kolloidchemie), chemische Kinetik. Deventer (Niederlande): N. V. Uitgevers-Maatschappij A. E. E. Kluwer. 1939. (XII, 292 S.) gr. 8°. fl. 7.50.

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

Giulio Dalla Noce, *Die Elementarteilchen in der Universumstheorie von Eddington*. Zusammenfassende Darst. über die Beziehungen der physikal. Naturkonstanten (M. der Elementarteilchen, PLANCKsches Wrkg.-Quantum, Lichtgeschwindigkeit, Feinstrukturkonstante, Ladung der Elementarteilchen) zu der Gesamtzahl der im Weltall vorkommenden Atome u. dem Radius des Universums nach der Theorie von EDDINGTON. (Atti Soc. ital. Progr. Sci. 5. 201—07. Juni 1939. Bologna, Univ.) NITKA.

Bernard Kwal, *Über die unabhängigen Gleichungen in der Theorie des Photons*. Es wird gezeigt, daß von den 31 Gleichungen in der DE BROGLIESchen wellenmechan. Theorie des Photons 16 unabhängige sind, während die restlichen unmittelbar aus ihnen folgen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 1387—89. 1/5. 1939.) H. ERBE.

H. R. Robinson, *Die Ladung des Elektrons*. Fortschrittsbericht. Als bester Wert wird  $e = (4,8029 \pm 0,0005) \cdot 10^{-10}$  angenommen. (Rep. Progr. Physics 4. 212—17. 18/8. 1939.) H. ERBE.

J. A. Bearden, *Die spektroskopischen und freien Elektronenwerte von  $e/m$* . (Vgl. C. 1939. I. 582.) Diskussion der in der Literatur vorliegenden Daten für  $e/m$  führte zu dem Wert  $(1,7591 \pm 0,00008) \times 10^7$  absol. elektromotr. Einheiten. (Physic. Rev. [2] 55. 584. 15/3. 1939. Baltimore, Md., Univ.) GOTTFRIED.

Hans Kleinwächter, *Die Darstellung der ebenen Bewegung von Elektronen in magnetischen und elektrischen Feldern mit komplexen Ortsvektoren*. Vf. ermittelt die Bewegung von Elektronen in solchen elektr. u. magnet. Feldern, deren Verlauf durch einfache Funktionen des Ortsvektors darstellbar ist, u. zeigt, daß sich bei Verwendung komplexer Ortsvektoren die Lsg. einfach wiedergeben läßt. In vielen Fällen erhält man dabei die Differentialgleichung der gedämpften harmon. Bewegung, allerdings mit komplexen Koeffizienten. Auch hier ergeben sich Resonanzbedingungen infolge des Auftretens von Doppelwurzeln. — Unter der Annahme abstandsproportionaler Kräfte (die für kleine Abstandsänderungen als Näherung der COULOMB-Kräfte dienen können) läßt sich das Mehrkörperproblem in geschlossener Form lösen. (Arch. Elektrotechn. 33. 479—86. 12/7. 1939. Dresden, Techn. Hochsch., Inst. f. allg. Elektrotechnik.) HENNEBG.

L. I. Golik und S. D. Gwosdower, *Über die Abhängigkeit der die elastische Streuung von Elektronen in Gasen charakterisierenden mittleren Werte vom Wirkungsquerschnitt für die Impulsübertragung*. (Vgl. C. 1939. II. 1240.) Bei Berücksichtigung der Streuung von Elektronen in Gasen geht der Wrkg.-Querschnitt für die Übertragung des Moments  $Q(v)$  oder der mit dem Differentialquerschnitt  $\delta(v, q)$  verbundene Streuungsgrad  $\delta(v)$  in die mittleren Werte ein, die die Streuung kennzeichnen. Auf Grund der Unterr. von RAMSAUER u. KOLLATH (C. 1932. I. 2281. 3380) werden die Werte von  $Q(v)$  u.  $\delta(v)$  für He, Ne u. Ar graph. wiedergegeben; aus diesen Werten können die davon abhängigen (wie Diffusionskoeff., Beweglichkeit usw.) errechnet werden. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 8. 1151—58. Okt./Nov. 1938. Moskau, Pädagog. Inst., Physikal. Labor.) R. K. MÜLLER.

S. M. Dancoff, *Über Strahlungskorrekturen für Elektronenstreuung*. Mathemat. Abhandlung. (Physic. Rev. [2] 55. 959—63. 15/5. 1939. Berkeley, Cal., Univ.) GOTTFRIED.

Jacqueline Oppenheimer und W. A. Fowler, *Streuung und Energieverlust schneller Elektronen und Positronen in Blei*. Elektronen u. Positronen mit anfänglichen Energien von 5—17 MeV wurden nach Durchdringen einer 0,33 mm dicken Pb-Folie in einer WILSON-Kammer untersucht. Die Streuung stimmte mit den Erwartungswerten angenähert überein, während der Energieverlust das ca. 1,5-fache der theoret. Werte betrug. Für zwei Gruppen mit durchschnittlichen Energien von 9,0 u. 13,5 MeV ergab sich ein Energieverlust von 35 bzw. 54 MeV/cm. Zwischen dem Verh. von Elektronen u. Positronen bestand kein Unterschied. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 22; Physic. Rev. [2] 53. 928. 1938. California Inst. of Technology.) THIEL.

**A. Barber und F. C. Champion**, *Die Streuung schneller  $\beta$ -Teilchen an Hg-Kernen*. In einer mit  $N_2$  und Hg-Dimethyldampf gefüllten WILSON-Kammer mit Magnetfeld wurde die Streuung von  $\beta$ -Teilchen des RaE (bis zu 1,1 MeV) untersucht. Der an Hg-Kernen gestreute Anteil wurde dadurch ermittelt, daß die Zahl der an  $N_2$  gestreuten Teilchen nach einer früheren Arbeit (CHAMPION, C. 1936. II. 3055) berechnet u. von der Gesamtzahl abgezogen wurde. Die Zahl der unelastischen Zusammenstöße war erheblich größer, als sie theoret. erwartet wurde; vielleicht lag zum Teil ein Elektroneneinfang der Hg-Kerne vor. Paarbildg. an Hg-Kernen wurde wiederholt beobachtet, der Wrkg.-Querschnitt ergab sich zu etwa  $3 \cdot 10^{-22}$  qcm. Die Energie des ursprünglichen Elektrons war dabei stets größer als 1 MeV. Die Zahl der elast. Zusammenstöße mit Hg-Kernen war sehr viel kleiner, als nach der Theorie von MOTT (C. 1932. II. 827) erwartet wurde, während die Streuung an  $N_2$  mit dieser Theorie übereinstimmte. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 168. 159—67. 25/10. 1938. London, King's College.) STUHLINGER.

**F. C. Champion und A. Barber**, *Die elastische Streuung schneller  $\beta$ -Teilchen an Atomkernen*. (Vgl. vorst. Ref.) In der Nebelkammer wurde die Streuung von  $\beta$ -Teilchen des RaE im Energiebereich 0,7—1,2 MeV untersucht. Für N stimmt die gemessene Streuung mit der von MOTT berechneten überein, für J ist sie 2,5 mal, für Hg 7 mal kleiner. Vff. nehmen zur Erklärung der Unstimmigkeit an, daß die Streuung nicht nur auf das COULOMB-Feld, sondern auch auf die Wrkg. der Kernkräfte zurückzuführen ist oder aber, daß die beobachtete anomale elast. Streuung eng mit der unelast. Streuung u. der Paarbildg. zusammenhängt. (Physic. Rev. [2] 55. 111. 1/1. 1939. London, Univ., King's College.) STUHLINGER.

**L. A. Sliv**, *Über den Impuls der Rückstoßatome beim  $\beta$ -Zerfall*. Der Emissionswinkel zwischen  $\beta$ -Teilchen u. Neutrinos hängt von dem Impuls der Teilchen in verschied. Weise ab, je nachdem, ob man der Berechnung die FERMISCHE oder die KONOPINSKI-UHLENBECKSCHE Theorie zugrunde legt. Aus der Verteilungskurve der Emissionswinkel läßt sich die Impulsverteilung der Rückstoßatome herleiten. Die mit verschied. Formen der FERMISCHEN u. der KONOPINSKI-UHLENBECKSCHEN Theorie ermittelten Verteilungskurven werden mitgeteilt. Ihr Verlauf ist nur unmerklich von der Gestalt des  $\beta$ -Spektr. abhängig. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 23 (N. S. 7). 340—42. 5/5. 1939. Leningrad, State Univ., Physical Institute.) STUHLINGER.

**W. H. Zinn, S. Seely und V. W. Cohen**, *Stoßquerschnitte für die D-D-Neutronen*. Nach Beschreibung der Neutronenerzeugungssp. mit Hilfe der D-D-Rk., wobei Neutronen einer Energie von  $2,88 \pm 0,04$  MeV Geschwindigkeit entstehen, u. nach Beschreibung der Ionisationskammer mit Verstärkeranordnung teilen Vff. ihre Ergebnisse über die Wrkg.-Querschnitte von 22 Elementen gegenüber Neutronen mit. Ein einheitlicher Zusammenhang zwischen Wrkg.-Querschnitt u. At.-Gew. besteht darnach nicht. Der experimentell ermittelte Wrkg.-Querschnitt des Protons in Paraffin u. in W. ( $\sigma = 2,36 \cdot 10^{-24}$  qcm) liegt niedriger als der theoret. Wert. Während beim Proton der Wrkg.-Querschnitt mit zunehmender Neutronenenergie schwach abnimmt, gibt es auch einige Elemente, bei denen eine Zunahme (C, O, S) oder eine Abnahme (N, Na, Al, K) festgestellt werden konnte. (Physic. Rev. [2] 56. 260—65. 1/8. 1939. New York, Columbia-Univ.) NITKA.

**Emmett Hudspeth und T. W. Bonner**, *Der Durchgang schneller Neutronen durch Blei*. Die Energieverteilung der Neutronen aus der Rk.  ${}^2\text{H} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + {}^1_0\text{n}$  wurde nach Durchdringen einer 3 cm starken Bleischicht an den Rückstoßprotonen in einer WILSON-Kammer untersucht. Es zeigte sich, daß 10—15% der 2,5-MeV-Neutronen im Blei unelast. Zusammenstöße unter Energieverlusten von 0,5—1,3 MeV erleiden. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 22; Physic. Rev. [2] 53. 928. 1938. Houston, Tex., Rice Inst.) THIEL.

**Bruno Pontecorvo**, *Über die Streuung von monokinetischen Neutronen durch Protonen*. Nach BETHE u. BACHER (vgl. C. 1936. II. 1113) kann man den Wrkg.-Querschnitt  $\sigma$  für die Streuung von Neutronen durch Protonen ausdrücken durch die Gleichung:

$$\sigma = \frac{h^2}{\pi M} \left( \frac{1}{4} \frac{1}{[E_1] + \frac{1}{2}W} + \frac{3}{4} \frac{1}{[E_0] + \frac{1}{2}W} \right)$$

wo  $M$  die M. des Protons,  $E_0$  die Bindungsenergie des Neutrons im Grundzustand (Spin = 1) u.  $E_1$  die Energie des anderen Zustandes bedeutet, in welchem die Spins des Protons u. Neutrons antiparallel sind.  $E_0$  ist  $-2,17 \cdot 10^8$  eV, für  $E_1$  ergibt sich aus den Wrkg.-Querschnitten der Resonanzneutronen von Ag u. Rh 120 000 eV. Mit diesem Wert errechnet sich  $\sigma$  für Neutronen mit  $\sim 200$  keV zu  $7,4 \cdot 10^{-24}$  qcm. Verss. von GOLDHABER (vgl. C. 1936. II. 3053) mit Neutronen von 225 keV, erhalten durch

photoelektr. Zers. von D<sub>2</sub> (Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlen von 2,6 MeV) ergaben  $\sigma$ -Werte, die nicht in Übereinstimmung mit dem theoret. Wert waren. Aus diesem Grunde wiederholt Vf. die Verss. von GOLDBABER (Einzelheiten über die Meth. s. Original) u. erhält für  $\sigma$   $8,1 \cdot 10^{-24}$  qcm unter Annahme von  $|E_1| = 120\,000$  eV. Die Genauigkeit des  $\sigma$ -Wertes wird auf 15% geschätzt. Mit dem obigen  $\sigma$ -Wert erhält man  $|E_1| = 90\,000$  eV. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß der Wert von 120 000 zu hoch ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 206. 1003—05. 28/3. 1938.) GOTTFRIED.

J. Cichocki und A. Sołtan, *Durch schnelle Neutronen in Schwefel und Phosphor erzeugte radioaktive Produkte.* (Acta phys. polon. 7. 240—44. 1938. — C. 1939. I 4426.) WALENTOWSKI.

W. E. Good und R. D. Hill, *Untersuchung der Kernreaktionen von Bor bei Beschiebung mit langsamen Neutronen.* Entgegen früheren Verss. mit einer WILSON-Kammer über die <sup>10</sup>B(n,  $\alpha$ )-Kernrk., wonach eine asymm. Richtungsverteilung der Zerfallsprodd. bestehen sollte, konnten die neuen ausführlichen Verss. mit einer Ionisationskammer eine symm. Verteilung feststellen. (Physic. Rev. [2] 56. 288. 1/8. 1939. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) NITKA.

Francis Perrin, *Rechnung bezüglich der zu einer Kettenreaktion des Urans notwendigen Bedingungen.* Falls die Annahme zutrifft, daß bei der Umwandlung des U durch Neutronen mehr Neutronen emittiert als absorbiert werden, liegt die Möglichkeit einer Kernkettenrk. mit dem Freiwerden großer Energiemengen vor. Vf. berechnet unter der Annahme, daß pro Umwandlung drei Neutronen freigesetzt werden, aus dem Diffusions- u. Absorptionskoeff. der Neutronen im U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, daß man zur Ermöglichung der Kettenrk. eine U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Kugel von mindestens 130 cm Radius (40 t) verwenden muß; wird der äußere Teil der Kugel durch einen 35 cm starken Fe-Panzer ersetzt, so ist noch eine U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Kugel von 12 t erforderlich. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 208. 1394—96. 1/5. 1939. Académie des Sciences.) STUHLINGER.

Hans von Halban jr., Lew Kowarski und Paul Savitch, *Über den einfachen Einflug von thermischen Neutronen und Resonanzneutronen durch Uran.* Der Wrkg.-Querschnitt des U für die therm. Neutronen, die zu einem  $\beta$ -akt. Isotop des U führen, wurde durch Vgl. der U-Aktivität mit der unter denselben Bedingungen erzielten Au-Aktivität ermittelt. Für Au wurde der Wrkg.-Querschnitt zu  $7,1 \cdot 10^{-23}$  qcm angenommen, für U ergab er sich zu  $(1,3 \pm 0,45) \cdot 10^{-24}$  qcm. U besitzt für 25-V-Neutronen ein breites Resonanzniveau. Der Bruchteil von schnellen Neutronen, die bei ihrer Verlangsamung in UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in dieses Resonanzgebiet fallen u. absorbiert werden, wurde durch Vergleich der durch Neutronenbestrahlung mit u. ohne vorgeschaltetes UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Filter erzielten Aktivität eines Au-Cd-Detektors zu  $0,16 \pm 0,025$  ermittelt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 208. 1396—98. 1/5. 1939. Académie des Sciences.) STUHLINGER.

H. L. Anderson, E. Fermi und Leo Szilard, *Neutronenerzeugung und ihre Absorption in Uran.* In den in C. 1939. II. 12. 13 referierten Arbeiten war über eine starke Neutronenemission bei der Beschiebung von Uran mit langsamen Neutronen berichtet worden. Vf. untersuchen jetzt zahlenmäßig das Verhältnis der emittierten zu den absorbierten Neutronen. Zu diesem Zwecke wurde die Zahl der Neutronen mit therm. Geschwindigkeiten in einem W.-Tank gemessen, in dessen Mitte sich die Neutronenquelle befand; sie ist mit zahlreichen kleinen Behältern allseitig umgeben, die entweder leer oder mit U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Gesamtmenge 200 kg) gefüllt waren. Der Nachw. der Neutronen erfolgte durch Messung der in Mn durch die Neutronen induzierten Aktivität; das Mn befand sich als 10%ig. Lsg. in dem W.-Tank. Nach den neuen Messungen beträgt die in Mn induzierte Aktivität etwa 10% mehr bei Anwesenheit von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Demnach werden mehr Neutronen emittiert als absorbiert. Die Auswertung ergibt etwa 1,5 emittierte auf 1 absorbiertes Neutron, so daß sich auf diese Weise eine Kernkettenrk. aufrechterhalten läßt. Einzelheiten über den Mechanismus der Rk. werden mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 56. 284—86. 1/8. 1939. New York, Columbia Univ.) NITKA.

J. C. Mouzon und R. D. Park, *Verzögerte Emission von  $\gamma$ -Strahlen von Uran bei Aktivierung durch Neutronen.* Die in C. 1939. II. 14 mitgeteilten Verss. über die Bldg. von  $\gamma$ -Strahlen bei der Neutronen-Uranrk. werden unter Verwendung einer WILSON-Kammer in einem Magnetfeld fortgesetzt. Die App. zur Neutronenerzeugung mit Hilfe der Deuteron-Deuteronrk. (Neutronen einer Energie von 2,5 MeV) wird beschrieben. Gemessen wird die während u.  $\frac{1}{2}$  Sek. nach Beendigung der Neutronenbestrahlung auftretende  $\gamma$ -Strahlung. Aus den Messungen kann geschlossen werden, daß ein größerer Teil der  $\gamma$ -Strahlung von einem Zerplatzen des Urankerns als von einer n. Zerfallsperiode herrührt. (Physic. Rev. [2] 56. 238—41. 1/8. 1939. Durham, Univ.) NITKA.

**Otto Hahn und Fritz Strassmann, Weitere Spaltprodukte aus der Bestrahlung des Urans mit Neutronen.** Bei der Bestrahlung einer U-Lsg. mit langsamen Neutronen entstehen neben anderen Spaltprodd. X u. Kr. Diese Edelgase konnten mit Hilfe eines über Absorptionskohle geleiteten Luftstroms gewonnen werden; folgende Zerfallsreihen wurden mit den dazugehörenden Halbwertszeiten sichergestellt:  $U + n$ :  $Kr \rightarrow Rb \rightarrow Sr \rightarrow Ba \rightarrow La \rightarrow Ce?$  u.  $U + n$ :  $X \rightarrow Cs \rightarrow Ba \rightarrow La$  u.  $U + n$ :  $X \rightarrow Cs \rightarrow Ba \rightarrow La \rightarrow Ce$ . Außerdem wurden zu 4 J-Isotopen die Halbwertszeiten zugeordnet. Daneben wurden zwei Br-Isotope schwacher Intensität mit 35 Min. u. 230 Min. Halbwertszeit gefunden. (Naturwiss. 27. 529—34. 4/8. 1939. Berlin-Dahlem.)

STUHLINGER.

**O. Hahn, F. Strassmann und S. Flüge, Über einige Bruchstücke beim Zerplatzen des Thoriums.** Radiothorarmes Th wurde mit Li-D-Neutronen hoher Intensität bestrahlt; aus dem Präp. ließen sich durch chem. Abtrennung u. nachfolgende fraktionierte Krystallisation zwei Ba-Isotope von 300 Stdn. u. 86 Min. Halbwertszeit abtrennen, außerdem Mo u. Te, die beide etwa 66 Stdn. Halbwertszeit haben. Aus dem Te bildet sich J von 2,3 Stdn. Halbwertszeit. Alle diese Spaltprodd. waren schon von der Umwandlung des U durch Neutronen her bekannt. (Naturwiss. 27. 544—47. 11/8. 1939. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemic.)

STUHLINGER.

**C. F. v. Weizsäcker, Über Elementumwandlungen im Innern der Sterne.** II. (I. vgl. C. 1937. II. 3716.) Die bisherige Annahme, daß alle bekannten hoher Intensität in den heute existierenden Sternen entstanden sind u. noch entstehen, wird aus folgenden Gründen aufgegeben: Die schwereren Elemente müßten nach der früheren Betrachtungsweise durch Neutronen aufgebaut werden, deren Erzeugung notwendigerweise mit der Bldg. von He verbunden ist. Die quantitative Unters. dieses Mechanismus führt zur Aufstellung einer unteren Schranke der Häufigkeit von He im Stern, die mit der Erfahrung unverträglich ist. U u. Th müssen über rasch zerfallende Zwischenkerne hinweg aufgebaut werden. Entgegen der bisherigen Annahme reicht die räumliche Konz. der Energiequellen nicht aus, um dem Aufbauprozess die hierzu notwendige Geschwindigkeit zu geben. Die früher gegebene Erklärung der HARKINSSchen Regel läßt sich kernphysikal. nicht rechtfertigen. Die allg. Beziehung zwischen Massendefekt u. Häufigkeit drängt zur Annahme der Elemententstehung bei einer Temp., bei der Abbau- u. Aufbauprozesse sich ins Gleichgewicht setzen konnten. Die Unters. führen zu der Annahme, daß die Energieerzeugung der Sterne allein auf den Rkk. leichter Kerne beruhen dürfte. Welche Rkk. die maßgebenden sind, kann noch nicht entschieden werden. Wenn die zusammengesetzten Elemente nicht erst in den heutigen Sternen entstehen, braucht kein autokatalyt. Rk.-Cyclus gefordert zu werden. Am wahrscheinlichsten ist ein Cyclus, in dem C als Katalysator der Bldg. von He wirkt. Es wird ferner angenommen, daß die Elemente in einem thermodynam. Gleichgewicht der Kernrkk. entstanden seien. Aus der im Mittel gleichmäßigen Häufigkeitsverteilung der Elemente folgt eine erste Entstehungstemp. von rund  $2 \cdot 10^{11}$ , die gerade der durch Kernrkk. im ganzen freierwandelnden Energie entspricht. Die Feinstruktur der Verteilung scheint durch eine tiefere Temp. von etwa  $5 \cdot 10^9$  endgültig bestimmt worden zu sein. (Physik Z. 39. 633—46. 1938. Berlin-Dahlem, Max-Planck-Inst.)

G. SCHMIDT.

**D. S. Kothari, Eine untere Grenze für die Energieentwicklung in stellarer Materie.** Vf. berechnet die Minimalenergie, die bei verschied. Wasserstoffkonz. durch die Kombination zweier Protonen zu einem Deuteron (die nach BETHE u. CRITCHFIELD, [C. 1939. II. 1830] als Hauptenergiequelle für Sterne leichter als die Sonne anzusehen ist) frei wird. Diese Minimalenergie wird in der Weise gewonnen, daß die Rk.-Wahrscheinlichkeit für eine Geschwindigkeitsverteilung entsprechend einem völlig entarteten Protonengas gemittelt wird. (Nature [London] 142. 916. 19/11. 1938. Delhi, Univ., Physics Dept.)

HENNEBERG.

**R. S. Richardson und R. Minkowski, Die Spektren der hellen chromosphärischen Eruptionen von  $\lambda$  3300 bis  $\lambda$  11500.** In den Eruptionen auf der Sonnenscheibe werden folgende Linien gefunden: He  $\lambda$  10830, das infrarote CaII-Triplett, die Balmerserie von H $\alpha$  bis H $\epsilon$  u. die CaII-Linien  $\lambda$  3968,494; 3933,684; 3736,919. In den Eruptionen am Rande werden außer diesen Linien identifiziert: H  $\lambda$  10938,12 u. 10049,39; He  $\lambda$  6678,149; 5875,79 u. 4471,48. An der Grenze der Balmerserie wird keine Emission beobachtet. Die schwarze Strahlung steht mit den hellen Eruptionen in keinem Zusammenhang. (Astrophysic. J. 89. 347—55. April 1939. Carnegie Inst. of Washington, Mount Wilson Obs.)

H. ERBE.

**Ralph H. Baldwin, Der Ursprung der Emission in  $\gamma$ -Cassiopeiae.** Das Auftreten von Fe III-Linien deutet auf die Anwesenheit 2-fach ionisierter Fe-Atome hin. Das starke Fe II-Spektr. ist hauptsächlich ein Rekombinationsspektrum. Auch das Auf-



treten von BALMER-Linien des H ist auf Rekombination zurückzuführen. (Astrophysic. J. 90. 204—06. Juli 1939. Northwestern Univ., Dearborn Obsrv.) H. ERBE.

I. A. Chwostikow, *Die Fluoreszenz des Himmels*. Zusammenfassende Darst. des Problems der Himmelsstrahlung. (Vgl. hierzu C. 1938. II. 1536.) (Испрота [Natur] 28. Nr. 5. 25—31. 1939.) KLEVER.

P. P. Dobronravine und I. A. Khvostikov, *Das Lumineszenzspektrum des Nachthimmels im ultravioletten Gebiet*. Mit Quarz-Fluorit-Sylvinspektrographen ( $f: 1,0$  u.  $f: 0,58$ ) wurden die UV-Spektren des Nachthimmels aufgenommen. Vff. finden, daß das UV des Nachthimmels eine größere Intensität als das des Tages besitzt. Es ist möglich, daß dieses Phänomen durch bes. günstige Verhältnisse der Dispersion der Sonnenstrahlung hervorgerufen wird, u. zwar durch eine starke selektive Refraktion, die durch die anomale Dispersion nahe der Absorption des Ozons u. des Sauerstoffs bedingt wird. Die Anwesenheit der FRAUNHOFERSchen Linien auf dem kontinuierlichen Grund scheint diese Hypothese zu bestätigen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 23 (N. S. 7). 233—37. 25/4. 1939. Poulkovo, Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Inst. f. theoret. Geophys. u. Astron. Observ.) LINKE.

James Franck und Carol Anger Rieke, *Bemerkung zur Deutung der D-Linien im Nachthimmlicht*. Der zur Anregung von Resonanzlinien der Alkalien bei der UV-Bestrahlung von Alkalihalogeniden führende Vorgang besteht in der Photodissoziation in ein n. Halogen- u. ein angeregtes Alkaliatom. Auf Grund einer Diskussion der Potentialkurven von NaCl wird dieser Vorgang zur Entstehung der D-Linien im Nachthimmlichtspektr. in Beziehung gebracht. (Astrophysic. J. 89. 463—64. April 1939. Chicago, Univ., Dep. of Chem.) H. ERBE.

\* E. W. Foster, *Komplexe Atomspektren*. Fortschrittsbericht. (Rep. Progr. Physics 4. 319—23. 18/8. 1939.) H. ERBE.

R. W. B. Pearse, *Die Spektren der Alkalimetallhydride*. Fortschrittsbericht. (Rep. Progr. Physics 5. 249—56. 18/8. 1939.) H. ERBE.

Arthur S. King, *Temperaturklassifizierung von Europiumlinien*. Es werden die Wellenlängen u. die Temp.-Klassifizierung von 3950 Eu-Linien zwischen 2100 u. 10 165 Å mitgeteilt. Etwa 2200 Linien gehören dem neutralen Europium an. Drei Viertel der von EDER (S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. II a 126 [1917]. 473) einer unbekannt Substanz „Eurosamarium“ zugeschriebenen Linien werden als solche bekannter seltener Erden, davon etwa zur Hälfte des Eu, identifiziert. Schließlich werden 17 Banden des  $\text{EuCl}_3$  im Bereich zwischen  $\lambda$  5695 u.  $\lambda$  7450 mitgeteilt. (Astrophysic. J. 89. 377—430. April 1939. Carnegie Inst. of Washington, Mount Wilson Observ.) H. ERBE.

Henry Norris Russell und Arthur S. King, *Das Bogenspektrum von Europium*. Die meisten starken Eu I-Linien stammen von Übergängen zwischen Termen der Multiplizität 10, 8 u. 6, die durch Hinzufügen von 2 Elektronen zum  $(4f)^7 s^0$ -Zustand des Eu III entstehen. Dieser Teil des Spektr. ist in jeder Hinsicht regulär u. enthält typ. Multipletts u. zahlreiche kurze Serien. Das niedrigste Niveau ist  $f^7 s^2 s_0^0$ . Alle durch Hinzutreten von  $6s7s$ ,  $6s8s$ ,  $6s5d$ ,  $6s6d$ ,  $6s6p$ - $6s7p$ - u.  $5d6p$ -Elektronen entstandenen Terme werden identifiziert, ebenso ein Teil der von  $6s7d$ ,  $6s5f$ ,  $6s6f$ ,  $(5d)^2$ - u.  $(6p)^2$ -Elektronen herrührenden. Eine große Zahl zusätzlicher Energieniveaus entstammen wahrscheinlich den Konfigurationen  $f^6 d s^2$  u.  $f^6 d^2 s$ . Im ganzen werden 1156 Linien zugeordnet, darunter 200 der stärksten. Das Ionisationspotential beträgt 5,64 Volt. In Tabellen werden die Terme u. nichtklassifizierten Niveaus, die Elektronenkonfigurationen, die Serienbeziehungen, die Multiplettintensitäten u. alle klassifizierten Linien zusammengestellt. Der wahrscheinliche Fehler beträgt  $\pm 0,010$  Å für die stärkeren u.  $\pm 0,017$  Å für die schwächsten Linien. (Astrophysic. J. 90. 155—203. Juli 1939. Washington, Carnegie Institution, Mount Wilson Obs.) H. ERBE.

J. Teltow, *Das linienhafte Absorptionsspektrum des Bichromations bei 20° K*. Das sichtbare Absorptionsspektr. des Bichromations in  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  besteht bei 20° K aus etwa 20 scharfen u. 30 diffusen Linien im Gebiet von 18 165—19 190  $\text{cm}^{-1}$  u. einem nach kürzeren Wellen allmählich ansteigendem Kontinuum. Bei Temp.-Erhöhung verlieren die Linien sehr rasch an Intensität u. Schärfe, so daß sie bei 60° K nicht mehr zu beobachten sind. Die scharfen Linien werden als reine Elektronenübergänge gedeutet, die infolge des asymm. Krystallfeldes u. der komplizierten Gestalt des  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ -Radikals weitgehend aufgespalten sind. Die diffusen Linien, das Kontinuum u. die beobachtete Temp.-Abhängigkeit erklären sich durch das Mitwirken einer fast kontinuierlichen Folge

von Gitterschwingungen. (Z. physik. Chem., Abt. B 43. 375—83. Juli 1939. Göttingen, Univ., II. Physikal. Inst.) H. ERBE.

**Gabriel Duch**, *Berichtigung zu einer früheren Mitteilung über einen sonderbaren Effekt dynamischer Doppelbrechung, der während der Ausdehnung eines Flüssigkeitsfilms erhalten wurde*. Vf. stellt fest, daß mit seiner Anordnung (vgl. C. 1939. II. 795) der Effekt der Doppelbrechung nicht festgestellt werden kann, obwohl die betreffende Schicht doppelbrechend sein mußte. Die beobachteten Effekte werden durch die Änderung des Fl.-Films während der Dehnung verursacht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 1880—81. 12/6. 1939.) LINKE.

**Donald M. Packer**, *Optische und photoelektrische Eigenschaften von Kalium bei der Temperatur der flüssigen Luft*. An frischen, im Vakuum hergestellten, flüssigluftgekühlten K-Filmen werden die opt. Konstanten für die Hg-Linien im Intervall 5780 bis 3131 Å gemessen. Extinktionskoeff. u. Reflexionskurve fallen von hohen Werten im Sichtbaren zu sehr niederen in der Nähe von 3500 Å ab; der Brechungskoeff. steigt hingegen vom Sichtbaren zum UV in an, mit einer krit. Wellenlänge von 3250 Å. Das Maximum bei etwa 4300 Å verschiebt sich mit dem Alterwerden der Schicht nach dem UV zu. Trotz guter Vers.-Bedingungen war es nicht möglich, an ein u. derselben Oberfläche die Messungen zu wiederholen. (Bull. Amer. physic. Soc. 14. Nr. 2. 17; Physic. Rev. [2] 55. 1121. 1939.) KREBS.

**J. C. Ghosh**, *Die Herstellung optisch-aktiver Substanzen und metallischer Filme von Silber, Platin und Palladium durch zirkular polarisiertes Licht*. Vf. findet, daß  $\alpha$ -Chlorophyll in Acetonlsg. opt.-akt. ist u. Zirkulardichroismus zeigt. Werden koll. Lsgg. von anorgan. Katalysatoren unter dem Einfl. links- oder rechtszirkularpolarisierten Lichtes dargestellt, wie z. B. Wolframsäure aus Natriumwolframat u. HCl, so ist die Lsg. zirkular dichroitisch. Eine koll. Lsg. von Wolframsäure red. Glucose nur im Licht. Es wird gefunden, daß die unter der Einw. links- bzw. rechtszirkularpolarisierten Lichtes gewonnenen Wolframsäuren verschied. Rk.-Geschwindigkeiten besitzen. Ein photokatalyt. Syst. für sichtbare Strahlung kann dadurch erhalten werden, daß man in gewöhnlichem Licht eine Mischung von Natriumvanadat mit einem Überschuß von d- oder l-Weinsteinsäure reduziert. Es resultiert dann eine rote Lsg., die in gewöhnlichem Licht zu 4-wertigem Vd red. wird, so daß eine violette Lsg. entsteht. Diese ist im Gegensatz zu der roten opt.-akt. u. zirkulardichroitisch. Mit l-Weinsteinsäure werden ähnliche Resultate, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen erhalten. Zur Herst. opt.-akt. Ag-Filme wurde Ag im Hochvakuum auf spannungsfreie Deckgläser aufgedampft. Die Ag-Spiegel wurden durch Einw. von Cl in AgCl verwandelt, mit dest. W. angefeuchtet u. naß dem Licht eines Hg-Bogens bis zur Violettfärbung ausgesetzt. Wenn dieser violette Film 30 Min. dem d-Licht eines Kohlebogens ausgesetzt wird, entwickelt er sowohl opt. Aktivität wie Zirkulardichroismus. Rotation bei 6700 Å — 0,1°, Elliptizität + 0,04. Die Dicke des Ag-Films wurde zu  $3 \cdot 10^{-5}$  cm gefunden, so daß für 1 cm Dicke ein Drehvermögen von — 10000° resultiert. Der entwickelte AgCl-Film ergab für Ag eine Drehung von — 0,06° u. eine Elliptizität von + 0,04. Wird der Ag-Film mit Pt getönt, so ergibt der resultierende Pt-Film eine Drehung von — 0,1° u. eine Elliptizität von + 0,15. Selbst Behandlung solcher Pt-Filme mit HNO<sub>3</sub> zur Prüfung des völligen Ersatzes des Ag durch Pt führt zu keiner Änderung der opt. Konstanten. Tönen mit Pd ergibt ähnliche Resultate. (J. Indian chem. Soc. 16. 51—62. Febr. 1939. Dacca, Univ., Chem. Labor.) LINKE.

**Avni Refik Bekman**, *Der Bau der Moleküle*. Kurze zusammenfassende Übersicht. (Kimya Annali [Ann. Chim.] 2. 40—44. 1937. [Orig.: türk.]) DESEKE.

**E. L. Lederer**, *Zur Berechnung von Kernabständen, Trennungsenergien und Atomrefraktion*. Es wird gezeigt, daß die früher abgeleiteten Formeln (vgl. C. 1937. II. 917) sich bei der Prüfung an allen Individuen, über die experimentelle Daten zugänglich sind, bewährt haben, sofern es sich nicht um angeregte oder ionisierte Atome handelt u. kein Einfl. benachbarter Gruppen vorherrscht. Der Atomradius ist hierbei definiert als jene Entfernung, bis auf welche ein anderer Kern mit seinem Mittelpunkt bei einer (fiktiven) unendlichfachen Bindung gebracht werden könnte. Für die Kernabstände von Ionen im Kristallgitter, z. B. bei Halogeniden, einigen Oxyden usw., erhält man richtige Werte, wenn als Bindung die Grenze zwischen chem. u. physikal. Beeinflussung angenommen wird. Weiter gelingt es, in einfachen Fällen Aussagen über die Konst. unpolarer Verb. oder deren Stabilität zu machen, sowie einen einfachen Zusammenhang zwischen den Kernabständen u. den Atomrefraktionen (nach EISENLOHR-AUWERS) anzugeben. (Acta physico-polon. 7. 110—24. 1938. Hamburg.) H. ERBE.

**J. Monteath Robertson**, *Die Wasserstoffbindung und andere Bindungen zwischen Molekülen*. An Hand des vorliegenden experimentellen Tatsachenmaterials über die intermol. Abstände in Kristallgittern wird ein zusammenfassender Überblick gegeben

über die sogenannte Wasserstoffbindung u. die OH-Bindung. (Sci. Progr. 33. 663—75. April 1939. London, Royal Institution, Davy Faraday Labor.) GOTTFRIED.

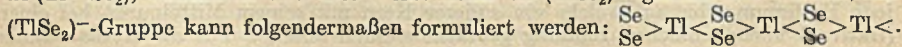
C. V. Raman und T. M. K. Nedungadi, *Gitterschwingungen in Krystallen*. Die Ionen oder Moll., welche die Zellen eines Krystallgitters besetzen, sind im allg. opt. anisotrop u. sollten auch fähig sein, kleine winkelige Schwingungen um ihre Gleichgewichtslagen auszuführen. Wenn der Krystall mit monochromat. Licht der Frequenz  $N$  bestrahlt wird, dann sollten die lokalen Schwankungen in der opt. Polarisation, die durch solche Schwingungen hervorgerufen werden, Streustrahlung mit veränderter Frequenz bedingen; die Theorie sagt aus, daß diese Streustrahlungen einen eigenen Polarisationscharakter aufweisen. Verss. an  $\text{NaNO}_3$  bei Bestrahlung mit der Linie 4358 Å, u. zwar in drei zueinander senkrechten Richtungen bestätigten die Theorie. (Nature [London] 143. 679. 22/4. 1939. Hebbal, Bangalore.) GOTTFRIED.

William Shockley, *Die Beziehung zwischen Oberflächenzuständen und Energiebanden in Krystallen*. Unter Bezugnahme auf eine Arbeit von TAMM (vgl. C. 1931. II. 3051) über die Existenz von Oberflächenwellenfunktionen an der Grenze eines Krystalls u. eine spätere Diskussion von FOWLER (vgl. C. 1933. II. 3100) über dasselbe Thema untersucht Vf. das gleiche Problem für den Fall eines endlichen linearen Gitters von Potentialwellen, welche symm. in bezug auf ihre Zentren sind, aber sonst beliebige Gestalt besitzen. Bei großen Gitterkonstanten spalten sich die Atomenergieniveaus in Banden von erlaubten Niveaus, von denen keines Oberflächenniveau ist. Die Oberflächenniveaus treten nur auf, wenn die Banden sich kreuzen, u. werden dargestellt durch die zwei isolierten Niveaus, die in den Lücken liegen. (Bull. Amer. physic. Soc. 14. Nr. 3. 13; Physic. Rev. [2] 56. 212. 1939. Bell Telephone Laborr.) GOTTFRIED.

G. G. Harvey, *Über Diskontinuitäten in der diffusen Röntgenstrahlenstreuung von Krystallen bei kleinen Winkeln*. Unter Bezugnahme auf eine Arbeit von LAVAL (vgl. C. 1936. I. 4113), welcher gefunden hatte, daß bei kleinen Winkeln die Streuung von Röntgenstrahlen in diskontinuierlicher Weise mit dem Streuwinkel variiert, zeigt Vf., daß die von LAVAL (l. c.) beobachteten Lagen der Diskontinuitäten in der diffusen Streustrahlung von Krystallen an solchen Stellen auftreten, welche Reflexionen von  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  usw. der Wellenlänge des Hauptstrahles entsprechen. Mikrophotometrierte Filme von Al-Aufnahmen zeigen keine Diskontinuitäten in der von LAVAL berichteten Art; sie zeigen nur Maxima, entsprechend der Reflexion von Strahlung von der halben Wellenlänge der prim. Wellenlänge. Ganz allg. wird geschlossen, daß der von LAVAL (l. c.) beobachtete Effekt nicht existiert. (Physic. Rev. [2] 56. 247—49. 1/8. 1939. Cambridge, Mass., Inst. of Technology, Eastman Labor.) GOTTFRIED.

G. Molière, *Quantenmechanische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in Krystallen. I. Ableitung und allgemeine Diskussion der dynamischen Grundgleichungen*. (Ann. Physik [5] 35. 272—96. 15/5. 1939. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) GOTTFRIED.

J. A. A. Ketelaar, W. H. t'Hart, M. Moerel und D. Polder, *Die Krystallstruktur von  $\text{TlSe}$* . Aus Drehkrystall-, Schwenk- u. Pulveraufnahmen mit  $\text{Cu K}_\alpha$ -Strahlung wurde die Elementarzelle von  $\text{TlSe}$  als tetragonal bestimmt mit den Dimensionen  $a = 8,02 \pm 0,01$ ,  $c = 7,00 \pm 0,02$  Å,  $c/a = 0,873 \pm 0,004$  mit 8 Moll. in der Zelle. Raumgruppe ist  $D_{2h}^{16}$ . In dem Gitter liegen 4 Tl, in  $0\ 0\ \frac{1}{4}$ ;  $0\ 0\ \frac{3}{4}$ ;  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}$ ;  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}$ , 4  $\text{Tl}_{II}$  in  $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4}$ ;  $0\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}$ , 8 Se in  $x, \frac{1}{2} + x, 0$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} - x, 0$ ;  $\frac{1}{2} + x, \bar{x}, 0$ ;  $\frac{1}{2} - x, x, 0$ ;  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$  mit  $x = 0,179 \pm 0,003$ . In dem Gitter sind die  $\text{Tl}_{II}$ -Atome von 4 Se-Atomen verzerrt tetraedr. in einem Abstand von 2,68 Å umgeben, 4 weitere Se-Atome liegen in 4,04 Å. Dagegen haben die  $\text{Tl}_I$ -Atome 8 Se-Atome in einem Abstand von 3,42 Å. Die Se-Tetraeder bilden Schnuren parallel der  $c$ -Achse, indem benachbarte Tetraeder gemeinsame Kanten besitzen. Diese Struktur mit den zwei verschied. Arten von Tl-Atomen führt zu der Auffassung, daß das Selenid als *Thalothallselenid*,  $\text{Tl}^+(\text{Tl}^{III}\text{Se}_2)$ , anzusehen ist. Die Verb. kann  $\text{Tl}^+(\text{TlSe}_2)^-$  geschrieben werden; die  $(\text{TlSe}_2)^-$ -Gruppe kann folgendermaßen formuliert werden:



Der Valenzwinkel bei dem Se-Atom ist  $82^\circ$ , die Winkel  $\text{Se}-\text{Tl}-\text{Se}$  sind  $115$  bzw.  $98^\circ$ . — Im Anschluß wird über vorläufige Unterss. über das Syst.  $\text{Tl}-\text{Se}$  berichtet. Gefunden wurde, daß in dem Syst. als intermediäre Phasen nur  $\text{TlSe}$  u.  $\text{Tl}_2\text{Se}$  auftreten; eine Andeutung für die Verb.  $\text{Tl}_2\text{Se}_3$  wurde nicht gefunden. (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 101. 396—405. Juli 1939. Leiden, Univ., Labor. for Inorganic and Physical Chem.) GOTTFRIED.

J. A. A. Ketelaar und E. W. Gorter, *Die Krystallstruktur von Thallosulfid ( $\text{Tl}_2\text{S}$ )*.  $\text{Tl}_2\text{S}$  wurde dargestellt durch Zusammenschmelzen von Tl u. S in berechneten Mengen in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei einem Druck von 6 cm Hg. Es bildet blauschwarze,

metallglänzende Blättchen,  $D_4^{25}$  8,40. — Aus Pulver- u. Drehkristallaufnahmen ergab sich eine hexagonale Zelle mit den Dimensionen  $a = 12, 20 \pm 0,07, c = 18,17 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,490$ . In dieser Elementarzelle sind 27 Moll. enthalten. Raumgruppe ist  $C_3^4 - R_3$ , das Elementarrhomboeder hat die Dimensionen  $a = 13,61 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 82^\circ$ . In der hexagonalen Zelle liegen 6-mal je 9 TI-Atome in  $(0\ 0\ 0, \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}, \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}) + x\ y\ z$ ,  $\bar{y}\ x - y, z; \bar{y} - x, \bar{x}, z$  mit  $x_1 \cong x_2 \cong x_3 = 0,12, y_1 \cong y_2 \cong y_3 = 0,20, z_1 \cong z_2 - \frac{1}{3} \cong z_3 - \frac{2}{3} = 0, x_4 \cong y_5 \mp x_6 = 0,23, y_4 \cong y_5 \cong y_6 = 0,09, z_4 \cong x_5 - \frac{1}{3} \cong z_6 - \frac{2}{3} = 0,152 \pm 0,002$ . 3-mal je 9 S-Atome liegen in den gleichen Punktlagen mit  $x_1 = \frac{1}{3}, x_2 = \frac{2}{3}, x_3 = 0, y_1 = \frac{1}{3}, y_2 = 0, y_3 = \frac{2}{3}, z_1 = z_2 - \frac{1}{3} = z_3 - 0,243 \pm 0,002$ . Die Struktur läßt sich mit einer geringen Idealisierung als ein Antischichtengitter vom  $\text{PbJ}_2$ -Typ bezeichnen. (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 101. 367—75. Juli 1939. Leiden, Univ., Labor. f. anorgan. u. physikal. Chemie.) GOTTFRIED.

J.-E. Hiller, *Zur Kristallstruktur des Valleriits*. Mittels Pulveraufnahmen (Fe-Strahlung) wurde Vallerit von Kaveltorp untersucht. Die Diagramme ließen sich unter Annahme rhomb. Symmetrie indizieren u. ergaben die Elementarkörperdimensionen  $a = 6,13, b = 9,81, c = 11,40 \text{ \AA}$ . Raumgruppe ist wahrscheinlich  $D_{2h}^6$ . In der Zelle sind 2 Moll. enthalten. Die Formel des Minerals ist vielleicht  $\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{S}_7$ , vielleicht  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$ . Es wird ein Strukturvorschlag gemacht. (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 101. 425—34. Juli 1939. Berlin, Univ., Mineralog. Inst.) GOTTFRIED.

H. Brasseur und A. de Rassenfosse, *Die Kristallstruktur von Kaliumchlorostannithydrat*.  $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde dargestellt durch Mischen von  $\text{KCl}$  u.  $\text{SnCl}_2$  in stöchiometr. Verhältnissen in leicht angesäuertem Lösung. Aus dieser Lsg. kryst. das Salz in nadelförmiger Form aus. Drehkristallaufnahmen u. die drei Hauptachsen des rhomb.-bipyramidal krystallisierenden Salzes ergaben die Elementarkörperdimensionen  $a = 8,21, b = 12,05, c = 9,10 \text{ \AA}$ . In der Zelle sind 4 Moll. enthalten, Raumgruppe ist  $D_{2h}^{16} - Pbnm$ . FOURIER-PATERSON-HARKER-Analyse führte auf die folgende Struktur: 4 Sn in  $0\ 0\ 0; 0\ 0\ \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ; 8 Cl in der allgemeinsten Lage mit  $x = 0,12, y = 0,25, z = -0,033, 4\ \text{Cl}_{\text{III}}$  in  $x\ y\ \frac{1}{4}; \bar{x}\ \bar{y}\ \frac{3}{4}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}$  mit  $x_{\text{Cl}_{\text{II}}} = 0,21, y_{\text{Cl}_{\text{II}}} = -0,05, x_{\text{Cl}_{\text{III}}} = -0,21, y_{\text{Cl}_{\text{III}}} = 0,05, 4\ \text{K}_1, 4\ \text{K}_{\text{II}}$  wie  $\text{Cl}_{\text{II}}$  u.  $\text{Cl}_{\text{III}}$  mit  $x_{\text{K}_1} = 0,34, y_{\text{K}_1} = 0,20, x_{\text{K}_{\text{II}}} = -0,40, y_{\text{K}_{\text{II}}} = -0,127, 4\ \text{H}_2\text{O}$  in  $\frac{1}{2}\ 0\ 0; \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}; 0\ \frac{1}{2}\ 0; 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ . In dem Gitter werden die Sn-Atome nahezu regulär oktaedr. von je 6 Cl-Atomen umgeben mit den Abständen  $\text{Sn}-\text{Cl}_I = 3 \cdot 15 \text{ \AA}$ ,  $\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{II}} = \text{Sn}-\text{Cl}_{\text{III}} = 2,95 \text{ \AA}$ . Jedes K. hat 6 Cl-Nachbarn,  $\text{K}_{\text{II}}$  6 Cl u. 2  $\text{H}_2\text{O}$ . Jedes W.-Mol. schließlich ist von 4 Cl- u. 2 K-Atomen umgeben. (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A. 101. 389—95. Juli 1939. Lüttich, Univ.) GOTTFRIED.

Robert Byron Jacobs, *Röntgenmessungen der Kompressibilität*. Es wurden nach dem Pulververf. die Kompressibilitäten von  $\text{Cu}$  u.  $\text{Al}$  röntgenograph. gemessen. Während der Aufnahmen standen die Metallproben unter einem hydrostat. Druck von 5000 kg/qcm. Für  $\text{Cu}$  ergab sich für den Bereich von 1—4500 kg/qcm ein mittlerer Wert von  $6,87 \cdot 10^{-7}$ , für  $\text{Al}$   $12,92 \cdot 10^{-7}$ ; die entsprechenden, von BRIGDMAN erhaltenen Werte sind 7,13 bzw.  $13,38 \cdot 10^{-7}$ . Vf. hält es für möglich, daß die röntgenograph. erhaltenen niedrigeren Werte real sind, da röntgenograph. „Gitter“-Kompressibilitäten u. nicht „over all“-Kompressibilitäten gemessen werden. Diese beiden sind nicht notwendigerweise ident. in der Mosaikstruktur des festen Zustandes. (Bull. Amer. phys. Soc. 14. Nr. 3. 13; Physic. Rev. [2] 56. 211—12. 1939. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) GOTTFRIED.

Cyril Stanley Smith, *Konstitution und Mikrostruktur von kupferreichen Silicium-Kupferlegierungen*. Zur Nachprüfung früherer Arbeiten (vgl. hierzu C. 1929. I. 2100) wird das Syst.  $\text{Cu}-\text{Si}$  zwischen 2 u. 70% Si therm. u. mkr. untersucht, bes. im Hinblick auf die neue  $\alpha$ -Phase. Die Legierungen werden aus Elektrolytkupfer u. einem mit Säure gewaschenen Si-Pulver hergestellt u. enthielten außer ca. 0,04% Fe keine nennenswerten Verunreinigungen. Aus den Erhitzungs- u. Abkühlungskurven ergibt sich die Temp. der peritekt.  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung in Übereinstimmung mit dem früheren Wert zu  $852^\circ$ . Durch bes. langsame Abkühlung gelingt es, für die Rk.  $\alpha + \beta \rightleftharpoons \kappa$  einen Haltepunkt bei  $842^\circ$  festzustellen. Die Temp. des eutekt.  $\beta$  Zerfalls u. der peritekt. Bldg. des  $\gamma$ -Mischkristalls liegen mit  $785$  bzw.  $729^\circ$  etwas höher als die früher gefundenen Punkte. Der Zerfall des  $\kappa$ -Mischkristalls verläuft so langsam, daß er therm. nicht zu bestimmen ist. Zur Festlegung der Homogenitätsgebiete werden die Proben nach dem Homogenisieren um 50% kalt gewalzt u. nach entsprechendem Glühen u. Abschrecken mkr. untersucht. Das Gebiet der  $\kappa$ -Phase erstreckt sich von  $842^\circ$  u. 5,9 (Gewichts-%) Si bis 6,85 Si bei  $785^\circ$  u. 6,95 Si bei  $729^\circ$ . Bei  $552^\circ$  zerfällt der  $\kappa$ -Mischkristall mit 5,2 Si eutekt. in  $\alpha + \gamma$ . Die  $\alpha$ -Phase hat einen maximalen Si-Geh. von 5,3% bei  $842^\circ$ , die Löslichkeit für Si nimmt mit sinkender Temp. stark ab. Auf Grund dieser Ergebnisse wird das Diagramm der Cu-Seite des Syst. neu aufgestellt. Wenn  $\alpha$  u.  $\kappa$  im Gleichgewicht miteinander vorliegen, tritt eine eigenartige Struktur von parallelen Bändern auf. Es

gelingt durch noch so langes Glühen nicht, diese Krystallplatten zu koagulieren. Diese Struktur ist entweder durch den geringen Unterschied in der Oberflächenspannung oder durch den Gitteraufbau der beiden Komponenten bedingt. — Es wird eine ausführliche Literaturübersicht gegeben. (Metals Technol. 6. Nr. 4. Techn. Publ. Nr. 1073. 17 Seiten. Juni 1939.)

BERNSTORFF.

**Takejiro Murakami und Nisaku Shibata**, *Das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Kupfer-Antimon*. 3. Bericht. *Die Umwandlungen im festen Zustand*. (2. vgl. C. 1939. I. 893.) Mittels dilatometr. u. Widerstandsmessungen sowie auf Grund von mk. Interess. wurde das Zustandsdiagramm des Syst. Cu-Sb festgelegt. Ganz allg. ergab sich, daß außer den schon bekannten Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  u.  $\epsilon$   $\Theta$  als neue Phase gefunden wurde. — Die  $\beta$ -Phase kryst. bei 684° in Form der Verb.  $Cu_3Sb_2$  aus. Die  $\Theta$ -Phase bildet sich aus den  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Phasen in peritekt. Rk. bei 58,95% Cu u. bei 440°. Die Basis der Phase ist die Verb.  $Cu_{11}Sb_1$ . Die  $\beta$ -Phase unterliegt der eutekt. Rk.  $\beta \rightleftharpoons \delta + \Theta$  bei 63,5% Cu u. 436°. Die  $\delta$ -Phase bildet sich in peritekt. Rk. aus den  $\beta$ - u.  $\eta$ -Phasen bei 70,14% Cu u. 488° u. hat einen festen Lsg.-Bereich von etwa 2%<sub>0</sub>. Aus den  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Phasen bildet sich bei 74,17% Cu u. 488° in peritekt. Rk. die  $\eta$ -Phase; diese Phase zers. sich bei 400° in die  $\alpha$ - u.  $\delta$ -Phasen. Das Gebiet der festen Lsg. der  $\eta$ -Phase bei 462° erstreckt sich von 73,5—74,1% Cu, der eutekt. Punkt liegt bei 73,9% Cu. Durch schnelle Abkühlung kann man die  $\eta$ -Phase auf Zimmertemp. bringen, da die eutekt. Rk. sehr langsam verläuft. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., Ser. I 27. 459—84. April 1939. Rsearch Inst. for Iron, Steel and Other Metals. [Orig.: engl.]

GOTTFRIED.

**N. M. Woronow**, *Eisenlegierungen mit Niob*. Die Unters. des Syst. Fe-Nb (therm. Analyse, Mikrostruktur, Härte, elektr. Widerstand, sowie Röntgenanalyse gemeinsam mit **W. G. Kusnetzow**) ergab, daß beide Komponenten in fl. Zustände in allen Verhältnissen im Gebiet von 0—70 Gewichts-% gegenseitig lösl. sind. Im festen Zustande beträgt die Löslichkeit des Nb im Fe bei Raumtemp. etwa 1 Atom-%, u. erhöht sich bei der eutekt. Temp. (1365°) auf 2,5 Atom-%. Das  $\gamma$ -Gebiet der festen Lsg. erstreckt sich bis 1,5 Atom-% Nb. In den Legierungen mit einem Nb-Geh. von über 2,5%<sub>0</sub> kryst. aus der fl. Lsg. eine neue  $\beta$ -Phase aus, die in voreutekt. Legierungen (bis 9,8 Atom-%<sub>0</sub>) gemeinsam mit der  $\alpha$ -Phase (feste Lsg.) im Eutektikum enthalten ist, während dieselbe in den naheutekt. Legierungen als erste krystallisiert. Die Zus. der  $\beta$ -Phase entspricht der chem. Verb.  $Fe_3Nb_2$ . Der Zusatz von Nb erniedrigt etwas den  $A_c$ -Punkt (890°) bei geringen Nb-Zusätzen (bis 0,29 Atom-%<sub>0</sub>), während größere Zusätze denselben bis 987° erhöhen. (Известия Академии Наук СССР. Серия Химическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. chim.] 1937. 1369—79. Akad. d. Wissensch., Inst. f. allg. u. anorgan. Chemie.)

KLEVER.

**P. Schafmeister und R. Ergang**, *Das Zustandsscharbild Eisen-Nickel-Zinn*. Therm. u. metallograph. wurde in dem Syst. Fe-Ni-Sn der Teilbereich Fe-Ni-Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>Sn-Fe untersucht. Festgestellt wurde, daß die kongruent schmelzende Verb. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> u. die inkongruent schmelzende Verb. Fe<sub>2</sub>Sn eine vollkommene Mischkristallreihe bildet. Es treten zwei Vierphasenumsetzungen u. vier Primärausscheidungsflächen ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  u.  $\beta$ ) auf. Weiter wurde die durch die Löslichkeitsverminderung des Sn im Ferrit u. Austenit mögliche Aushärtung untersucht. Schließlich wurden noch die in den Legierungen auftretenden Härten, Koerzitivkräfte u. Remanenzen gemessen. (Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 2. 125—38. Aug. 1939.)

GOTTFRIED.

**K. A. Malyschew**, *Neue Methode zur Aufstellung von Diagrammen des Austenitkornwachses im Stahl*. Bei bestimmten, je nach der Stahlsorte verschied. Temp. beginnt der Wuchs einiger (5—10%) kleiner Austenitkörner im Stahlgefüge. Mit zunehmender Erhitzungsdauer verringert sich die Temp. des beginnenden Kornwachses u. vermehrt sich die Anzahl wachsender Körner. Bei weiterer Temp.-Erhöhung beobachtet man eine Gefügevergrößerung, so daß der Unterschied in den Kornabmessungen abnimmt. Es erscheint daher unrichtig, den Austenitkornwuchs in Abhängigkeit von Temp. u. Zeit durch eine sich aus Mittelwerten von unmittelbaren Kornabzählungen ergebenden Kurve auszudrücken, da dabei der jeweilige Unterschied in den Kornabmessungen unerfaßt bleibt. Vielmehr muß man zur Aufstellung der Schaubilder 3 Faktoren (Mittelgröße grober Körner, Mittelgröße feiner Körner u. Mengenverhältnis zwischen groben u. feinen Körnern) heranziehen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 7. 1261—63. Nov. 1938. Ural, Akad. d. Wiss.)

POHL.

**Gerhard Herzberg**, *Molekülspektren und Molekülstruktur*. 1. Zweiatomige Moleküle. Dresden u. Leipzig: Steinkopff. 1939. (XV, 404 S.) 8° = Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe, Bd. 50. M. 28.—; geb. M. 30.—.

A<sub>3</sub>. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

L. Hartshorn, *Absolute elektrische Messungen*. Fortschrittsbericht über die Best. der elektr. Fundamentalgrößen. (Rep. Progr. Physics 5. 302—33. 18/8. 1939.) H. ERBE.

K. Zakrzewski und A. Piekara, *Über die Theorie der dielektrischen Polarisation in Flüssigkeiten*. Vff. leiten folgenden Ausdruck für Fl. ab:

$$4\pi N \mu^2 / 9 k T = 3(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)^2 / \epsilon(2\epsilon + 1)(n^2 + 2)^3$$

worin  $\mu$  = Dipolmoment eines einzelnen Mol. (=  $\mu$  der dampfförmigen Substanz),  $\epsilon$  = DE. der Fl.,  $n$  = Brechungsindex für unendlich lange Wellen,  $N$  = Zahl der Moll./cm. Dieser Ausdruck weicht jedoch zum Teil beträchtlich von den experimentellen Daten ab. (Nature [London] 144. 250. 5/8. 1939. Krakau, Jagiellonian Univ., Inst. of Exp. Physics, u. Rydzyna, Polen, Sulkowski Lyceum, Phys. Labor.) FUCHS.

S. L. Sossinski und W. A. Dmitrijew, *Die Methode von Drude-Coolidge zur Messung der Dielektrizitätskonstanten und des Absorptionskoeffizienten in Anwendung auf stark absorbierende Flüssigkeiten*. Es wird rechner. gezeigt, daß die nach DRUDE-COOLIDGE ermittelte Verschiebung der Resonanzkurve nicht nur von der DE. des Kondensatormaterials abhängt, sondern auch von dessen Absorptionsvermögen. Vff. leiten Formeln ab, mittels deren aus der experimentell bestimmten Verschiebung u. der Breite der Resonanzkurve der wahre u. scheinbare Anteil der DE. berechnet werden kann. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 8. 1384—90. Dez. 1938. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) R. K. MÜLLER.

R. Goldschmidt, *Physikalische Probleme technischer Isolierstoffe*. An Ozokerit- bzw. Paraffin-Kolophoniumgemischen, wie sie als Vergußmassen benutzt werden, werden die DE., der Verlustwinkel u. Isolationswiderstand in Abhängigkeit von der Temp. bestimmt. Während der Verlustwinkel ein ausgeprägtes Maximum zeigt, das um so höher liegt, je größer der Kolophoniumgeh. ist, zeigt die DE. im gleichen Temp.-Gebiet einen Anstieg, danach allmählichen Abfall. Bei höherem Geh. an Paraffin dagegen tritt sofort ein starker Abfall ein, den Vf. nur durch Krystallisationseffekte beim Erstarren unter Spannung zu deuten vermag. Beim Isolationswiderstand wird die Anomalie, daß die Gemische beider Stoffe besser leitend sind, als dem Anteilverhältnis entspricht, auf Ionenleitfähigkeit zurückgeführt. Auch das physikal. Verh. dieser Massen, wie Tropfpunkt, Schwindung, spezif. Gewicht u. Erstarrungsverlauf, ist zur Beurteilung wichtig. Vf. prüft dann noch die Kunststoffe *Mipolam* u. *Cibanit*, u. weist bes. auf den hohen Anstieg der Verluste des Mipolams hin, der von einer starken Änderung der DE. begleitet ist, während bei Cibanit der außergewöhnlich hohe Isolationswert (bei 100° noch 10<sup>15</sup> Ohm) u. das breite Maximum des Verlustwinkels in Abhängigkeit von der Frequenz auffällt. (Helv. physica Acta 12. 305—12. 7/7. 1939. Lausanne u. Cossonay-Gare, S. A. des Câbleries et Tréfileries.) WOLTER.

G. I. Skanawi, *Dielektrische Verluste in Gläsern bei hohen Frequenzen infolge Relaxation*. (Vgl. C. 1938. I. 2316.) Relaxationsverluste in amorphen festen Körpern können auf Kosten von Zusatzen auftreten u. auf Grund von Polarisationsmodellen berechnet werden. Das Auftreten der tg  $\delta$ -Maxima, das für die Relaxationsverluste charakterist. ist, wird mit anderen Erscheinungen in Zusammenhang gebracht, wie der bei techn. Frequenzen eintretenden Leitfähigkeit u. den sogenannten Strukturverlusten bei hohen Frequenzen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 9. 612—25. 1939. Leningrad.) R. K. MÜLLER.

Andrew Gemant, *Ionenbeweglichkeit in festen Dielektrika*. Wenn ein fester Körper einem konstanten oder einem wechselnden Kraftfeld ausgesetzt wird, muß er sich verschied. verhalten. Im ersten Falle spielt nämlich für die eintretenden Erscheinungen nur die Viskosität (Plastizität) eine Rolle, im zweiten zusätzlich die innere Reibung. Im ersten Teil der Veröffentlichung zeigt Vf., zu welchen Schlüssen bzgl. der Ionenbeweglichkeit diese Theorie bei einem elektr. Wechselfeld führt. Danach hat das Verh. der Ionen einen starken Einfl. auf die DE. u. den Verlustfaktor. Bei Anwendung eines Gleichfeldes treten mit dem Wachsen desselben die mit elast. Verlagerungen verbundenen Erscheinungen in den Vordergrund. Dabei wird Energie gespeichert, was schließlich zu Ionisation führt. Dieser Vorgang tritt bei Feldstärken von 10<sup>4</sup>—10<sup>5</sup> V/cm ein. Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden zeigt die Richtigkeit der Ansätze des Verfassers. (J. appl. Physics 10. 508—13. Juli 1939. Madison, Wis., Univ., Dep. of Electr. Engineering.) REUSSE.

Olga Gayling von Altheim, *Das Verhalten von amorphem und kristallisiertem Quarz im elektrostatischen Feld*. An der parallel zur opt. Achse geschnittenen Quarzplatte wurde gefunden: Die unter dem Einfl. von Gleichspannung auftretenden Ströme

sind reine Polarisationsströme  $i$ ; ihre Größe beträgt für 200 V u. 2 mm Quarzdicke  $1,9 \cdot 10^{-14}$  Amp./qcm bei  $19^\circ$  bis  $1,7 \cdot 10^{-12}$  bei  $175^\circ$ .  $i$  ist von 10—400 V spannungsproportional;  $i$  nimmt mit der Temp. zu u. mit der Zeit ab. Senkrecht zur opt. Achse wurde prakt. keine Leitung gefunden. In dieser Richtung können unter dem Einfl. der Gleichspannung folgende Phasen der Polarisation unterschieden werden: Sofortige Polarisation, unabhängig von der Temp.; zeitlich schnell ablaufende Polarisation, nur wenig abhängig von der Temp.; langsam fortschreitende Polarisation, deren Sättigungswert mit der Temp. stark steigt. Die Ströme der Polarisation u. Entpolarisation haben bei gleicher Temp. gleichen Verlauf u. sind durch das CURIEsche Superpositionsgesetz miteinander verbunden. An der senkrecht zur opt. Achse geschnittenen Quarzplatte wurde gefunden: Die auftretenden Ströme betragen bei 200 V  $1,1 \cdot 10^{-11}$  Amp./qcm bei  $20^\circ$  bis  $2 \cdot 10^{-7}$  bei  $160^\circ$ ; es setzen sich aus Polarisations- u. Leitungsvorgängen zusammen. Die Rückströme liefern bei Raumtemp. einen größeren Teil der Aufladung als bei höherer Temp.; der Grenzwert der Entladung von etwa  $3 \cdot 10^{-5}$  Coulomb ist unabhängig von der Aufladungsmenge. Die Lade- u. Rückströme sind nicht spannungsproportional; der relative Abfall mit der Zeit nimmt mit wachsender Temp. zu. Schließlich ergab sich für amorphen Quarz: Es treten Polarisations- u. Leitungsströme auf; ihre Größe beträgt bei 200 V  $2 \cdot 10^{-18}$  Amp./qcm bei  $20^\circ$  bis  $2 \cdot 10^{-9}$  bei  $250^\circ$ . Die Rückströme sind mit den Ladeströmen  $j$  durch das Superpositionsgesetz verbunden; beide Ströme sind spannungsproportional.  $\log j$  nimmt linear mit der Temp. zu. Die DE. u. der zeitliche Abfall der Ströme ist von der Temp. fast unabhängig. (Ann. Physik [5] 35. 417—44. Juli 1939. Heidelberg, Philipp-Lenard-Inst.) FUCHS.

E. J. W. Verwey, *Elektronische Leitfähigkeit von Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) und sein Umwandlungspunkt bei tiefer Temperatur*. Die Leitfähigkeit von  $Fe_3O_4$  ist von hohem theoret. Interesse aus folgenden Gründen: Für einen Halbleiter mit teilweise gefüllten Bändern ist die Leitfähigkeit anormal hoch. Ferner ist die Krystallstruktur mit einer wahrscheinlich statist. Verteilung von  $Fe^{2+}$ - u.  $Fe^{3+}$ -Ionen an äquivalenten Gitterpunkten sehr bemerkenswert. Schließlich deuten Anomalien im magnet. Verh., in der spezif. Wärme u. in der Gitterkonstante auf einen Umwandlungspunkt in der Nähe von  $120^\circ$  absol. hin. Vf. führte Widerstandsmessungen mit verschied. Zuss. nahe der stöchiometr. Zuss.  $Fe_3O_4$  durch. Von  $300$ — $117^\circ$  absol. steigt der Widerstand allmählich etwa um den Faktor 10 an, um hier etwa auf den 100-fachen Wert zu springen; nach noch niedrigeren Temp. geht der Widerstand wieder kontinuierlich in die Höhe. Proben mit einem  $Fe_2O_3$ -Überschuß in fester Lsg. zeigen einen kleineren Sprung in der Nähe von  $120^\circ$  absol., oder überhaupt nur eine Änderung des Temp.-Koeffizienten. Der Verlauf der Kurven steht im Einklang mit den Vorstellungen des Vf. über die Natur des Überganges u. mit der Annahme einer Kationanordnung im  $Fe_3O_4$ - (u.  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ -) Gitter. — Die Messungen sollen bis zu He-Temp. ausgedehnt werden. (Nature [London] 144. 327—28. 19/8. 1939. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampen fabrieken, Natuurkundig Labor.) ETZRODT.

Herbert Nelson, *Die Erscheinung der Sekundärelektronenemission*. Vf. hat die Sekundäremission einer dünnen MgO-Schicht ( $\sim 1000$  Å) untersucht, die auf Nichrom niedergeschlagen war. Während in dem gewöhnlich untersuchten Gebiet von einigen Hundert Volt Primärelektronenenergie sich n. Sekundäremissionseigg. (Maximum von 5,4 Sek./Prim. bei etwa 400 V prim.), also z. B. keine Andeutung eines Feldemissions-effektes, zeigten, deuteten gewisse Instabilitätserscheinungen bei kleinen Energien darauf hin, daß die gut isolierende Oxydoberfläche doch eine gewisse Oberflächenaufladung bewirkt; diese reicht zwar nicht zum Entstehen merklicher Feldemission aus, Vf. glaubt aber, daß hierdurch der Sekundärelektronenaustritt erleichtert wird, so daß in dieser Richtung die Erklärung für die relativ hohe Sekundäremission von oxydierten Metallen zu suchen sein würde. (Physic. Rev. [2] 55. 985. 15/5. 1939. Harrison, N. J., RCA Manufact. Comp. Inc.) KOLATH.

Paul L. Copeland, *Sekundäre Elektronenemission von durch Gas verunreinigten Natriumschichten*. Vf. weist im Anschluß an eine Arbeit von NELSON (vgl. vorst. Ref.) darauf hin, daß solche plötzlichen Änderungen der Sekundärausbeute auch bei höheren Primärenergien an den von ihm untersuchten Schichten von Na auf leicht oxydiertem Na aufgetreten sind, also an Stellen der Ausbeutekurve, wo nicht gerade der Ausbeutefaktor 1 über- oder unterschritten wird. (Physic. Rev. [2] 55. 1270. 15/6. 1939. Chicago, Ill., Armour-Inst. of Techn.) KOLATH.

B. Dawydow, *Über die photoelektromotorische Kraft in Halbleitern*. Die experimentell gefundenen photoelektromotor. Kräfte (PhEK.) bei Halbleitern können nur damit erklärt werden, daß in diesen freie Ladungen von beiderlei Vorzeichen vorliegen. Damit läßt sich das Problem mindestens für geringe Belichtung durch ein Syst. von Diffusionsgleichungen lösen. Ist der Widerstand eines belichteten Kontaktes groß, dann ist die

PhEK. bei schwacher Belichtung dieser proportional. Größere Werte der PhEK. können nur dann auftreten, wenn die Dunkelkonz. der freien Ladungen von beiderlei Vorzeichen ziemlich gleich sind oder wenn das Licht freie Ladungen von anderem Vorzeichen erzeugt als die Wärmebewegung. Ist der Kontaktwiderstand klein, dann ist die PhEK. bei schwacher Belichtung eine quadrat. Funktion. Die Ergebnisse von LANDAU u. LIFSCHITZ (C. 1936. II. 2308) werden nicht in allen Fällen bestätigt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 7. 2212—18; Techn. Physics USSR 5. 79—86. 1938. Leningrad.) R. K. MÜLLER.

Paul E. Clark und A. B. Garrett, *Photoelemente: Die spektralen Empfindlichkeiten von Kupfer-, Silber- und Goldelektroden in Elektrolytlösungen*. Die spektralen Empfindlichkeiten von Cu-, Ag- u. Au-Elektroden wurden in Lsgg. von KCl, KBr, KJ u. KNO<sub>3</sub> verschied. Konz. für monochromat. Strahlungen zwischen 3650 u. 6908 Å untersucht. Die einzelnen Kurven werden wiedergegeben. Eine häufig auftretende Empfindlichkeit bei 5461 Å ist auf Oberflächenschichten (Oxyde, Halogenide) zurückzuführen. Auf eine Ähnlichkeit des Mechanismus der Photospannungs- u. der n. lichtelektr. Effekte wird auf Grund eines Vgl. zwischen den lichtelektr. Werten für die langwellige Grenze u. den entsprechenden Werten, die an Photoelementen ermittelt wurden, geschlossen. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1805—10. Juli 1939. Ohio, State Univ.) BRUNKE.

A. D. Fokker, *Eine Bemerkung über die fundamentalen Beziehungen des Thermomagnetismus*. Ausgehend von der Betrachtung eines Paares von magnet. Atomen u. von der Wechselwrkg. zwischen einem magnet. Atom u. einer Spule erhält man die Grundgleichung des Thermomagnetismus durch Berechnung der zur Stabilität notwendigen ponderomotor. Kräfte entweder in der ungeordneten Wärmebewegung oder in der reversiblen Form. (Physica 6. 791—96. Aug. 1939. Haarlem, Naturkundig Labor. van Teyler's Stichting.) FAHLENBRACH.

W. Klemm, *Übersicht über die Erscheinungsformen des Magnetismus. Die Anwendung, insbesondere in der anorganischen Chemie*. Überblick. (Vgl. C. 1939. II. 1006.) (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45. 583—92. Aug. 1939. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.) H. ERBE.

O. Scarpa, *Voltaeffekt und periodisches System der Elemente*. Die bekannten Berührungsspannungen einer Reihe von Metallen sind, auf Platin bezogen, in einem Diagramm als Funktion der Ordnungszahl aufgetragen. Die die Werte verbindende Kurve zeigt einen period. Gang mit einem Maximum u. einem Minimum in jeder Periode des period. Systems. U. a. bilden K u. Na Maxima, Cu, Ag u. Au Minima dieser Kurve. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 29. 273—76. 1/4. 1939. Mailand, R. Politecnico, Labor. di Elettrochimica.) DESEKE.

R. Piontelli und L. Cambi, *Einfluß der Rotation der metallischen Unterlage bei den Vorgängen der elektrolytischen Niederschlagung und der Verdrängung von Metallen aus den Lösungen ihrer Salze*. Der erhebliche Einfl., den die Rotation der Kathode auf die Abscheidungsform der Metalle bei der Elektrolyse ausübt, ließ auch eine Wrkg. einer rotierenden Bewegung der unedleren Metallunterlage beim Auszementieren von Metallen voraussehen. Aus Lsgg. von Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup> wurden die Metalle durch Zn u. außerdem aus einer Ag<sup>+</sup>-Lsg. durch Cu ausgeschieden, wobei die unedlen Metalle in Form kleiner Zylinder, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 1,83 m/Sek. (5000 Umdrehungen) umlaufen konnten, angewandt wurden. Während bei ruhendem Zylinder sich das edlere Metall in schwammiger, nichthaftender Form abschied, ergaben sich bei Rotation dichte, glatte, festhaftende, mikrokristalline Überzüge. Wie bei der Elektrolyse kann der Effekt auch hier darauf zurückgeführt werden, daß bei schnellem Krystallwachstum im Falle ruhender Elektrode der Elektrolyt in den Krystallzwischenräumen an Metallionen verarmt u. dadurch das Breitenwachstum behindert wird, während das Rühren die Diffusion der Metallionen in den der Unterlage anliegenden Fl.-Film begünstigt. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 29. 322—28. 1/4. 1939. Mailand, Univ., Ist. di Chimica Industriale.) DESEKE.

Jean-Lucien Andrieux, *Über die Gewinnung von Legierungen oder binären Verbindungen durch Schmelzflußelektrolyse*. Die bereits für die Herst. von Boriden (C. 1931. II. 1037) u. Phosphiden (C. 1938. I. 4023) beschriebene Meth. der Schmelzelektrolyse von entsprechenden Sauerstoffsalzen oder in geeigneten Mitteln (Anhydriden oder Sauerstoffsalzen) gelösten Oxyden wird auch auf Silicide, Sulfide, Arsenide u. Antimonide ausgedehnt. Es werden auf diese Weise u. a. folgende Verbb. dargestellt: Mg-Silicid aus Mg-Silicat, die Silicide der seltenen Erden, bes. LaSi<sub>2</sub> u. CeSi<sub>2</sub>, aus einer Lsg. der Oxyde in Alkali- oder Erdalkalisilicaten unter Zusatz von Fluoriden, ferner TiSi<sub>2</sub>, ZrSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub> aus den in einer Silicatschmelze gelösten Oxyden. Wird Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in NaPO<sub>3</sub> elektrolysiert, so können neben PFe durch Änderung von Temp. u. Badzus. auch die anderen Phosphide — PFe<sub>3</sub>, PFe<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>Fe — dargestellt werden. Durch



Elektrolyse von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in einer Schmelze von Na- oder K-Arsenit oder -Arsenat wird kryst. *Fe-Arsenid* erhalten. Die Verss. zeigen, daß das Verf. allg. anwendbar ist u. Prodd. liefert, die in gleicher Reinheit auf andere Weise nicht dargestellt werden können. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. I. 124—27. 1938. Grenoble, Univ.) BERNSTORFF.

**Friedrich Weibke**, *Erfahrungen bei der Darstellung des Lanthans durch Schmelzflußelektrolyse seines Chlorids*. Als Ausgangsmaterial für die Elektrolyse diente  $\text{LaCl}_3$ , das nach der Meth. von MUTHMANN, WEISS u. HOFER aus  $\text{La}_2\text{O}_3$  dargestellt war u. noch einen geringen Geh. an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aufwies, der der Rückbildg. von Oxyd u. Oxychlorid entgegenwirkt. Als Anode diente ein Graphittiegel, als Kathode ein drehbar angeordneter Molybdänstab. Der Schmelzelektrolyt hatte folgende Zus.: 27,4 (%)  $\text{LaCl}_3$ , 68 KCl, 4,6  $\text{CaF}_2$ . Die Verss. zeigen, daß die Stromausbeute mit der Stromstärke u. Stromdichte erheblich ansteigt. Als günstigste Elektrolysentemp. erweist sich eine Temp. von  $1000^\circ$ ; bei tieferen Temp. schm. das abgeschiedene Metall nicht mehr zu einem Regulus zusammen, so daß es durch das entwickelte  $\text{Cl}_2$  stark angegriffen wird, während oberhalb  $1000^\circ$  die Stromausbeute absinkt. Die Stromdichte soll bei ca. 25 Amp.-Stdn. 7 Amp./qcm betragen. Das so gewonnene Metall hatte nach der entwickelten  $\text{H}_2$ -Menge eine Reinheit von 99,86%. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45. 518—20. Juli 1939. Stuttgart, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.) BERNST.

**V. Čupr**, *Über den Differenzeffekt bei Passivitätserscheinungen*. Die in der Erklärung der Passivitäts- u. Korrosionserscheinungen häufig benutzten Lokalelemente werden in vorliegender Arbeit mit Cu- u. Zn-Elektroden nachgebildet. Die Potentiale  $\pi$  der galvan. Elemente aus der zusammengesetzten Elektrode Cu-Zn des Lokalelementes u. einer Hilfelektrode aus Cu (Anordnung A) oder Zn (Anordnung B) werden gemessen. Die gemessenen  $\pi_A$ - u.  $\pi_B$ -Werte liegen in der Mitte zwischen den Potentialen der Cu- u. Zn-Elektrode, d. h. um den Wert 0,54 Volt. Eine Ausnahme ist nur in den Fällen zu beobachten, in denen das Flächenverhältnis der verbundenen Elektroden extreme Werte erreicht. Die Abhängigkeit von den Widerständen in den Zweigen der verbundenen Elektroden wird im einzelnen behandelt. Bei beiden Elektroden tritt eine Polarisation etwa in dem Umfang ein, wie sie durch Änderung der Kationenkonz. in der Umgebung der Elektroden erklärt werden kann. — Zur experimentellen Unters. des Differenzeffektes werden dieselben Elektroden benutzt. Die Verss. zeigen, daß man den Differenzeffekt befriedigend auf Grund der KIRCHHOFFSchen Gesetze erklären kann (vgl. MÜLLER, C. 1938. I. 4716), nicht dagegen durch Konz.-Polarisation nach KRÖNIG (vgl. C. 1936. II. 2219). Weitere, bes. rechner. Einzelheiten im Original. (Korros. u. Metallschutz 15. 256—61. Juli/Aug. 1939. Brünn, Masaryk-Univ., Inst. f. anorgan. Chemie.) SKALIKS.

**V. Čupr**, *Beitrag zum elektrochemischen Studium der Metallkorrosion*. (Nach Verss. von K. Marek u. A. Čížek.) Die elektrochem. Eigg. einiger Cr- u. Cr-Ni-Stähle wurden mit den Eigg. von passivem Cr verglichen. Mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters wurde die Änderung des Potentials der passiven Elektroden in 1,0-n. Lsgg. von HCl u.  $\text{HClO}_4$  verfolgt. Am widerstandsfähigsten erwies sich ein Stahl der Zus. 0,07 (%) C, 0,56 Mn, 1,00 Si, 0,009 P, 0,019 S, 21,40 Cr, 38,29 Ni, 5,52 Mo, 1,54 Ta („Antoxyd II“ der Poldihütte in Kladno). Auf Grund der Theorie der Lokalelemente wurde eine Beziehung für die Abhängigkeit des Potentials der untersuchten Stähle von der Acidität der Lsgg. abgeleitet. Diese Abhängigkeit wurde als Kriterium benutzt, nach dem entschieden werden kann, ob u. in welchem Maße die Elektroden im gegebenen Medium passiv sind. — Versuchsmäßig wurde eine die Messung des OHMSchen Widerstandes der Deckschicht ermöglichende Beziehung verwertet. Sofort nach dem Abschleifen bewegt sich der Widerstand der Deckschicht an den Elektroden in den Größenordnungen 0,01—0,1 Megaohm, an den durch eine Mischung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  passivierten Elektroden in der Größenordnung 0,1—0,25 Megaohm. Durch einen kleinen Widerstand der Deckschicht zeichnen sich die aus einem Krystall hergestellten, nichtgeschliffenen Thermit-Cr-Elektroden aus. — Die erhaltenen Ergebnisse werden auf Grund der Passivitätstheorie von W. J. MÜLLER erörtert. (Korros. u. Metallschutz 15. 241—51. Juli/Aug. 1939. Brünn, Masaryk-Univ., Inst. f. anorgan. Chemie.) SKALIKS.

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

**J. H. Awbery**, *Thermodynamik*. Fortschrittsbericht. 1. u. 2. Hauptsatz, thermodynam. Funktionen, Aktivitätsfunktion, statist. Thermodynamik, 3. Hauptsatz, Anwendungen auf den Magnetismus, Tieftemp.-Eigg. des He, Theorie der Lösungen. (Rep. Progr. Physics 4. 103—23. 18/8. 1939.) H. ERBE.

**A. G. Ssamoilowitsch**, *Eine Bemerkung über das Nernstsche Theorem*. Da die klass. Mechanik fordert, daß jedes aus sich bewegenden Moll. bestehende Syst. einen von Null verschied. Wärmeinhalt aufweist, widerspricht das NERNSTSCHE Theorem der

klass. Mechanik u. kann aus ihr nicht hergeleitet werden. Dieser Widerspruch besteht bei der Quantenmechanik nicht. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 8. 1302—04. Dez. 1938. Nishnij-Nowgorod [Gorki], Physikal.-techn. Inst.) R. K. MÜLLER.

**Samuel C. Collins und Frederick G. Keyes**, *Bemerkung über die im letzten Jahre erzielten Fortschritte in der genauen Messung der Wirkungen des intermolekularen Potentials in Gasen*. Beschreibung einer Meth. u. einer App. u. der damit erhaltenen Werte für einige thermodynam. Größen ( $\psi_0$ ,  $C_p$  u. JOULE-THOMSON-Koeff.) von Stickstoff. (J. physic. Chem. 43. 5—14. Jan. 1939. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of Phys. Chem.) H. ERBE.

**J. O. Hirschfelder und W. E. Roseveare**, *Intermolekulare Kräfte und die Eigenschaften von Gasen*. Jede an sich brauchbare Zustandsgleichung kann benutzt werden, um die Wechselwrkg.-Energie u. den Stoßdurchmesser von Moll. zu bestimmen. Am besten eignet sich hierzu die BEATTIE-BRIDGEMANSche Gleichung. Eine andere Meth. zur Best. dieser Konstanten, die gewisse Vorteile bietet, benutzt die auf den Druck Null extrapolierten JOULE-THOMSON-Koeffizienten. Auf experimentellem Wege wird gefunden, daß die innere Energie eines Gases ( $CO_2$ , *n*-Butan, Wasserdampf) bei hohen Temp. bei konstanter Temp. eine lineare Funktion der D. ist. Das führt zu einer einfachen Gleichung, die bei Drucken bis zu etwa 3000 at Gültigkeit besitzt:

$$p = (RT/V) \cdot (1 + B'(T)/V + 0,625 b^2/V^2 + 0,2869 b^3/V^3 + 0,1928 b^4/V^4).$$

In diesem Druckbereich gilt die BEATTIE-BRIDGEMANSche Gleichung nicht mehr, wenn für die Konstanten die üblichen Werte eingesetzt werden. Der lineare Zusammenhang zwischen der inneren Energie u. der D. bei konstanter Temp. läßt sich am besten mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsfunktion von MENKE (vgl. C. 1932. II. 2790) erklären. In der Nähe der krit. Temp. treten Abweichungen von diesem Gesetz auf. (J. physic. Chem. 43. 15—35. Jan. 1939. Madison, Wisc., Univ., Dep. of Chem.) H. ERBE.

**J. G. Aston**, *Von Eis und Salz bis zu flüssigem Helium und magnetischer Kühlung*. Kurze Zusammenfassung. (Refrigerat. Engng. 37. 13—20. Jan. 1939.) I. SCHÜTZA.

**F. London**, *Der Zustand des flüssigen Heliums in der Nähe des absoluten Nullpunktes*. Die Diskontinuität, welche ein ideales BOSE-EINSTEIN-Gas im Verlaufe seiner Wärmekapazitätskurve zeigt, wird zu einem zuerst von EINSTEIN (Ber. Berl. Akad. 1924. 261) diskutierten Vorgang in Beziehung gesetzt. Es wird gezeigt, daß der Phasenübergang ( $\lambda$ -Punkt) des fl. He bei 2,19° K als Kondensationserscheinung (im Sinne der BOSE-EINSTEIN-Statistik) gedeutet werden kann. Es wird ferner eine theoret. Erklärung für den plötzlichen Anstieg der Fluidität u. der Wärmeleitfähigkeit unterhalb des  $\lambda$ -Punktes gegeben. Die letztere Erscheinung stellt kein gewöhnliches Wärmeleitungsphänomen, sondern eher eine reversible Erscheinung dar, die dem Wärmetransport in einem Thermolement ähnelt, also reversible Umwandlung therm. in mechan. Energie. Dieser thermomechan. Effekt ermöglicht auch eine Deutung der Beobachtungen von ALLEN u. JONES (vgl. C. 1939. I. 354). (J. physic. Chem. 43. 49—69. Jan. 1939. Paris, Univ., Inst. Henri Poincaré.) H. ERBE.

**K. R. Dixit**, *Thixotropie von flüssigem Helium*. Nach kurzer Darlegung über die Merkmale der Thixotropie entsprechend der Theorie von FREUNDLICH zieht Vf. einen Vgl. zwischen diesen Merkmalen u. den Eigg. des fl. He, wie sie am  $\lambda$ -Punkt beobachtet wurden. An diesem Punkt tritt eine Änderung der therm. Leitfähigkeit, der Viscosität u. der spezif. Wärme ein, während sich der spezif. Widerstand u. die opt. Eigg. nicht wesentlich verändern. Unter Heranziehung der Ergebnisse der röntgenograph. Unters. von KEESOM u. TACONIS kann geschlossen werden, daß bei der Umwandlung am  $\lambda$ -Punkt eine Änderung der Mol.-Anordnung bei Erhaltung der Elektronenkonfiguration eintritt. Unter diesem Gesichtspunkt gelingt eine Deutung des  $\lambda$ -Punktes von He als Thixotropie. (Current Sci. 8. 254—55. Juni 1939. Ahmedabad, Gujarat Coll.) NITKA.

**P. Guareschi**, *Über den Koeffizienten der thermischen Leitfähigkeit einer Flüssigkeit und seine Temperaturabhängigkeit*. (Vgl. C. 1939. II. 608.) Vf. gelangt auf Grund von für ein Gas gültigen Überlegungen über die Wärmeleitfähigkeit zu analogen Ausdrücken für eine Fl. unter Berücksichtigung der bei der Fl. gegenüber dem Gas veränderten Zahl der Freiheitsgrade. Der Vgl. der theoret. Werte für die Wärmeleitfähigkeit u. ihrer Temp.-Abhängigkeit steht in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 29. 54—60. 4/2. 1939. Genua, Univ.) NITKA.

**Akira Harasima**, *Über die Theorie des Schmelzvorganges*. Ausgehend von der potentiellen Energie der Atome im Kristallgitter u. in der Fl. werden die Energieverteilungsfunktionen für den festen u. den fl. Zustand auf Grund der Theorien von EYRING, LENNARD-JONES u. DEVONSHIRE berechnet u. die Verteilungsfunktionen bei verschied. Atomabständen u. der Zusammenhang zwischen Druck u. Vol. abgeleitet. Hieraus folgt unter Benutzung der Beziehung für die charakterist. Schwingungsfrequenz

der Atome im Krystallgitter die LINDEMANNsche Formel u. die D.-Änderung beim Schmelzvorgang. Weiterhin kann der Dampfdruck der Fl. bestimmt werden. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 21. 156—65. April 1939. Tokio, Physikal. Inst. [Orig.: engl.]

NITKA.

**W. L. Patruschew**, *Über die Volumenänderung von Körpern beim Schmelzen*. Für die Vol.-Änderung beim Schmelzen wird folgende Gleichung abgeleitet:  $\Delta V/V_0 = K \cdot W_f/U_0$ , wobei  $W_f$  die latente Schmelzwärme,  $U_0$  die potentielle Energie eines Teilchens bei Gleichgewichtslage  $r - r_0 = x = 0$  bedeutet. Für die Alkalimetalle wird befriedigende Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen gefunden. Die angegebene Gleichung läßt sich auf die von GRÜNEISEN (Verh. dtsh. physik. Ges. 14 [1912]. 234) abgeleitete zurückführen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 8. 1221—23. Okt./Nov. 1938.)

R. K. MÜLLER.

**P. Guareschi**, *Über den Kompressibilitätskoeffizienten einer Flüssigkeit*. Aus Betrachtungen über die charakterist. Atomschwingungsfrequenz im Krystallgitter, wie sie aus der EINSTEINschen Theorie des festen Körpers folgt, leitet Vf. unter Berücksichtigung der für eine Flüssigkeit gegenüber einem festen Körper veränderten Zahl der Freiheitsgrade eine Beziehung für die Kompressibilität einer Fl. ab, deren Gültigkeit an zahlreichem experimentellem Material geprüft wird. Die Übereinstimmung kann als befriedigend bezeichnet werden. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 29. 61—69. 4/2. 1939. Genua, Univ.)

NITKA.

**Allan V. Hershey**, *Erhöhungen in einer Flüssigkeitsoberfläche als Folge der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung*. Vf. weist darauf hin, daß auch in reinen Fl. durch einen Temp.-Gradienten in der Fl. eine Bewegung in dem Medium entstehen kann, die zur Ausbildg. von Erhebungen führt. So genügt das Verdampfen von flüchtigen Fl., wie W. oder Aceton, um an den Rändern eine Temp.-Änderung hervorzurufen, die den Effekt bedingt. Diese Theorie erhält eine Stütze dadurch, daß beim Verdampfen in einer mit gesätt. Dampf erfüllten Atmosphäre dieses Phänomen nicht auftritt. Es wird eine Formel für die entstehenden Höhenunterschiede angegeben, aus der hervorgeht, daß für W., bei dem bei einem Temp.-Unterschied von 1—20° ein Unterschied von 0,15 Dyn pro cm in der Oberflächenspannung besteht, bei einer Dicke der Schicht von 0,2 mm ein Höhenunterschied von 0,09 mm resultieren würde. (Physic. Rev. [2] 56. 204. 7/8. 1939. Schenectady, Gen. Electr. Co.)

LINKE.

**Kurt Neumann und Ernst Lichtenberg**, *Molekulargewichtsbestimmung und Dampfdruckmessungen an Selen*. Es wurde das Mol.-Gew. des Se-Dampfes im Temp.-Bereich des F. nach der Meth. von VOLMER, HELLER u. NEUMANN (C. 1931. II. 3583) bestimmt. Als Mittelwert wurden bei Temp. um 200° ein Mol.-Gew. von 476 erhalten. Unter Zugrundelegung des At.-Gew. 78,96 wurde daraus ein Assoziationsgrad von  $6,0 \pm 0,3$  errechnet. Ferner wurden die Dampfdrucke für das feste metall. u. das geschmolzene Se zwischen 180 u. 230° gemessen. Es ergaben sich folgende Gleichungen. Für das metall. Se:  $\log p = 12,78 - 7440/1/T$  u. für das geschmolzene Se:  $\log p = 8,63 - 5391/1/T$ . Aus der Dampfdruckkurve wurde nach der CLAUDEUS-CLAUPEYRONschen Gleichung für die Sublimationswärme des metall. Se in der Nähe des F.  $L$  (fest) = 33,92 kcal/Mol u. für die Verdampfungswärme des geschmolzenen Se  $L$  (fl.) = 24,58 kcal/Mol errechnet. Daraus ergibt sich für die Schmelzwärme:  $S_M = 9,34$  kcal/Mol = 1,56 kcal/g-Atom. (Z. physik. Chem., Abt. A. 184. 89—99. Juni 1939. Berlin, Techn. Hochsch., Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.) I. SCHÜTZA.

**Marguerite Maucherat**, *Der Dampfdruck des Lithiums zwischen 462 und 642°*. Mittels der von BOGROS (C. 1932. I. 3392) angegebenen Atomstrahlmeth. mißt Vf. den Dampfdruck des Li zwischen 462 u. 642°. Das Metall war durch längeres Erhitzen sorgfältig von Na befreit. Die gemessenen Drucke lassen sich durch die Gleichung:  $^{10}\log p_{\text{mm}} = 8,012 - 8172/T$  gut wiedergeben u. stimmen mit den von HARTMANN u. SCHNEIDER (C. 1929. II. 145) gefundenen Werten überein. Durch Extrapolation ergibt sich der  $Kp_{-700}$  für Li zu 1530° K. Die Verdampfungswärme wird nach dem Satz von CLAUPEYRON zu 36 600 cal/g-Atom berechnet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 499—501. 13/2. 1939.)

BERNSTORFF.

**A. F. Kapusztinski und I. A. Makolkin**, *Die freie Energie und die Bildungswärme von Kupfer(I)-sulfid aus Messungen der elektromotorischen Kraft*. (Vgl. C. 1939. II. 2514.) Aus den Messungen der EK. des galvan. Elementes  $\text{Pt} | \text{H}_2 (p \text{ at}) | \text{HCl} (x\text{-mol.}) | \text{HCl} (x\text{-mol.}) | \text{H}_2\text{S} (p \text{ at}) | \text{Cu}_2\text{S} (x = 0,05, 0,1 \text{ u. } 0,5)$  im Temp.-Gebiet von 15—35° wurden die Bldg.-Wärme u. freie Energie der Rk.  $2 \text{ Cu} + \text{S (rhomb.)} = \text{Cu}_2\text{S} (\alpha)$  berechnet. Es ergeben sich für  $\Delta H_{298}^\circ = -18 500$  cal. u. für  $\Delta F_{298}^\circ = -19 220$  cal. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 12. 361—69. 1938. Nishnij Nowgorod [Gorki], Univ., Labor. f. physikal. Chemie.)

KLEVER.

**A. F. Kapusstinski und I. A. Makolkin**, *Elektrochemische Bestimmung der freien Energie und der Bildungswärme der Sulfide des Bleis und Zinns*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde zunächst die EK. der beiden Ketten: Pt | H<sub>2</sub> (p at) | HCl (x-mol.) || HCl (x-mol.) | H<sub>2</sub>S (p at) | PbS bzw. SnS (x = 0,05, 0,1 u. 0,5) im Temp.-Gebiet von 15–35° bestimmt. Die Berechnung der Veränderung der freien Energie u. der Bldg.-Wärmen für die Rkk. Pb(Sn) + S (rhomb.) = PbS(SnS) ergab für PbS  $\Delta F_{298}^0 = -20\,993$  cal u.  $\Delta H_{298}^0 = -22\,490$  cal, u. für SnS  $\Delta F_{298}^0 = -19\,680$  cal u.  $\Delta H_{298}^0 = -18\,180$  cal. Aus den gemessenen EKK. wurde weiter das Löslichkeitsprod. für SnS berechnet. Es ergab sich  $L = 1 \cdot 10^{-27}$ . (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 12. 371–79. 1938.) KLEVER.

**H. Bommer und E. Hohmann**, *Die Lösungswärmen der wasserfreien Chloride der seltenen Erden*. Die bei einer Unters. der Bldg.-Wärme von Verb. der seltenen Erden sich ergebenden Lsg.-Wärmen werden graph. dargestellt. Es zeigt sich ein verhältnismäßig starker Anstieg von LaCl<sub>3</sub> bis CpCl<sub>3</sub>. Beim GdCl<sub>3</sub> ist ein Absinken der Lsg.-Wärme feststellbar, was wieder die Ausnahmestellung des Gd bestätigt. Die größte Lsg.-Wärme aller Erdchloride zeigt YCl<sub>3</sub>. Aus Röntgenogrammen wurde festgestellt, daß die Erdchloride in 3 verschied. Strukturen auftreten. Die  $\alpha$ -Form reicht von LaCl<sub>3</sub> bis GdCl<sub>3</sub>, die  $\beta$ -Form von TbCl<sub>3</sub> bis DyCl<sub>3</sub>, die  $\gamma$ -Form von DyCl<sub>3</sub> bis CpCl<sub>3</sub>, einschließlich YCl<sub>3</sub>. DyCl<sub>3</sub> kommt als  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Modifikation vor. (Naturwiss. 34. 583. 25/8. 1939.) I. SCHÜTZA.

[russ.] **W. W. Ssuschkow**, *Technische Thermodynamik*. 3. umgearb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Gonti. 1939. (216 S.) 5.25 Rbl.

#### A<sub>1</sub>. Grenzschnittforschung. Kolloidchemie.

**Mike A. Miller**, *Berechnung approximativer Teilchengrößen in Schichten bildenden Aluminiumhydroxydsolen*. Vf. hebt hervor, daß bei Schichten bildenden Aluminiumhydroxydsolen das STOKESsche Gesetz allein oder in Kombination mit der EINSTEINschen Gleichung für die BROWNSche Bewegung auf die Geschwindigkeit der Zonenabsetzung angewandt werden kann. Weiterhin wird kurz gezeigt, daß auch die Gleichungen von PERRIN u. ODÉN zur Berechnung von Menge sowie Größe u. Verteilung der Teilchen herangezogen werden können. (J. physik. Chem. 43. 631–36. Mai 1939. New Kensington, Pa., Aluminium Company of America.) ERBRING.

**C. M. Pittel und A. I. Rabinersson**, *Über die Strukturbildung von verdünnten Fe(OH)<sub>3</sub>-Solen*. (Vgl. C. 1939. I. 3330.) Bei Solen, die nicht weniger als 0,5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten, kann eine thixotrope Verfestigung durch Zusatz von Elektrolyten (NaCl) oder durch kombinierte Einw. von Elektrolyten u. Erhitzung hervorgerufen werden. Nach einiger Zeit weisen die Gele mehr oder minder thixolabile Eigg. auf. Beim Umdrehen des Reagensglases mit verd. Fe(OH)<sub>3</sub>-Gelen tritt eine allmähliche Abscheidung des Dispersionsmittels auf, was auf eine Strukturbldg. schließen läßt. Zu der gleichen Folgerung einer thixotropen Strukturbldg. führten auch die Viscositätsunters. der verd. Fe(OH)<sub>3</sub>-Sole. Ein längeres Erhitzen der verd. dialysierten Sole führt zu den gleichen Veränderungen wie bei den konz. Solen (vgl. C. 1935. I. 2960). Die Leitfähigkeitsmessungen zeigten, daß die Ursache dieser Veränderungen in Veränderungen der Hydrolysebedingungen zu suchen sind. Die Erhitzung der verd., Elektrolyte enthaltenden Sole ruft nur eine Beschleunigung der Strukturbldg., die durch Erhöhung der Zusammenstöße bedingt ist, hervor. Die Formulierung von Raumstrukturen verläuft analog den konz. Solen, ist jedoch viel schwächer ausgeprägt. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 4. 461–72. 1938.) KLEVER.

**A. King und L. N. Mukerjee**, *Die Stabilität von Emulsionen*. Teil I. *Mittels Seife stabilisierte Emulsionen*. Da bisher für die Stabilität einer Emulsion u. damit für die Wirksamkeit von Emulgierungsmitteln kein eindeutiges u. quantitatives Maß vorhanden war, definieren Vf. den Begriff der Emulsionsstabilität  $\xi$ , deren Werte aus der Änderung der Partikelgrößenverteilung mit der Zeit berechnet wird. Es werden Emulsionen von Olivenöl u. Petroleum in W. hergestellt u. mit (Na-, K-, NH<sub>4</sub>-) Stearat, (Na-, K-, NH<sub>4</sub>-) Palmitat u. (Na-, K-, NH<sub>4</sub>-) Oleat stabilisiert. Durch Best. von  $\xi$  wird festgestellt, daß Na- u. K-Seifen der gleichen Säure ungefähr das gleiche, NH<sub>4</sub>-Seifen ein weit geringeres Emulgierungsvermögen besitzen, während dieses bei den Säuren in der Reihenfolge Oleate  $\rightarrow$  Stearate  $\rightarrow$  Palmitate abnimmt. Im allg. lassen sich durch Seife zwar feine, aber nicht sehr stabile Emulsionen herstellen. Weiter wird der Einfl. untersucht, den die Konz. der Seife, das Herst.-Verf., die Temp. sowie Zusätze von CaCl<sub>2</sub> oder Säure auf die Stabilität der Emulsion ausüben. (J. Soc. chem. Ind. 58. 243–49. Juli 1939. London SW 7, Imp. Coll., Chem. Departm.) BERNSTORFF.

**H. Kiessig und W. Philippoff**, *Röntgenographische und viscosimetrische Untersuchungen über die Wirkung von Zusätzen auf den Aufbau von Natriumoleatlösungen*. Es wurde zunächst röntgenograph. die Einw. von Bzl. auf Na-Oleatlgg. untersucht. Hierbei wurde beobachtet, daß der innere Ring einer 15%ig. Na-Oleatlg. durch Zusatz von 0,39 g Bzl./1 g festes Na-Oleat wesentlich verkleinert wird, entsprechend der Vergrößerung des Netzebenenabstandes in Richtung der KW-Kette von 84 auf 100 Å. Hieraus folgt, daß das von den Seifenlgg. aufgenommene Bzl. in die kristallin geordnete Micelle eingelagert wird. Aus der gleichzeitig beobachteten Intensitätssteigerung des inneren Interferenzringes kann geschlossen werden, daß der kristalline Ordnungszustand der Seifenmicellen durch Bzl.-Einlagerung besser wird oder daß sich größere Micellen bilden. Der Seitenabstand der Na-Oleatmol. bleibt nach dem röntgenograph. Befund prakt. unverändert, d. h. daß seitlich zwischen den Seifenmol. kein Bzl. eingelagert wird. — Viscositätsmessungen ergeben steilen Viscositätsanstieg bei geringen Bzl.-Zusätzen bis zu einem scharfen Maximum, steilen Abfall zu einem ausgeprägten Minimum u. erneutes, aber langsames Ansteigen. Weiter wurde die Schubspannungsabhängigkeit der Viscosität untersucht. — Bekannt ist, daß durch Zusatz von NaOH die Viscosität von Na-Oleatlgg. stark beeinflußt wird. Obwohl Zusätze von 1% NaOH die Viscosität auf das 1000-fache steigern, konnte röntgenograph. keine Änderung der Netzebenenabstände beobachtet werden. Die Erklärung der Viscositätssteigerung ohne Änderung des Röntgenbildes läßt sich zwanglos durch die Annahme einer Aggregation der ursprünglichen kryst. Micellen zu ungeordneten Aggregaten (Sekundärmicellen) deuten, die voraussichtlich durch die Strömung reversibel zerstört werden u. so die sehr starke Strukturviscosität hervorrufen. Somit wäre eine der Thixotropie ähnliche Erscheinung für die Sekundärmicellen mit sehr kleiner Erstarrungszeit anzunehmen. (Naturwiss. 27. 593—95. 1/9. 1939. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, Abt. HeB.) GOTTFRIED.

**William D. Harkins und Robert T. Florence**, *Molekulare Wechselwirkung bei gemischten Monoschichten auf wässrigen Unterlagen*. I. *Mischungen von Alkoholen, Säuren und Aminen*. (Vgl. C. 1939. I. 4459.) Vff. ermitteln die Druck-Flächendiagramme bei gemischten Filmen von Alkoholen + Säuren, Säuren + Säuren, Alkoholen + Aminen, Säuren + Aminen sowie der reinen Komponenten. Die Wechselwrgk. bzw. die Abweichung vom Wert der reinen Fl. kann sowohl negativ wie positiv sein. Sie ist auf Säurelgg. am größten, wenn eine der Komponenten ein Amin ist. Ein Gemisch von Stearylalkohol u. Stearinsäure „gefriert“ bei einer größeren Fläche, als dies bei den Einzelkomponenten der Fall ist. Der Einfl. der Kettenlängen der verschied. Komponenten auf die eingenommene Filmfläche wird untersucht. (J. chem. Physics 6. 847—55. Dez. 1938. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, George Herbert Jones Chemistry Labor.) ERBRING.

**Robert T. Florence und William D. Harkins**, *Molekulare Wechselwirkung bei gemischten Monoschichten*. II. *Instabile Gemische mit ungesättigten Säuren*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen die Flächendiagramme von Gemischen aus Ölsäure sowie Elaidinsäure u. Stearylalkohol, Stearinsäure u. Stearylamin auf sauren ( $pH = 3$ ) wie alkal. Lsgg. ( $pH = 9,5$ ) u. diskutieren die Ergebnisse. (J. chem. Physics 6. 856—60. Dez. 1938.) ERBRING.

**A. I. Pankratow**, *Eigenschaften von monomolekularen Schichten bei Salzlösungen*. I. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 12. 541—48. 1938. — C. 1939. II. 42.) KLEVER.

**A. N. Frumkin und A. I. Pankratow**, *Eigenschaften von monomolekularen Schichten bei Salzlösungen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 12. 549—55. 1938. — C. 1939. II. 43.) KLEVER.

**A. Travers und A. Barbin**, *Über das elektroosmotische Waschen von gelatinösen Niederschlägen*. Nach Verss. der Vff. ist das elektroosmot. Waschen von gelatinösen Ndd. zur Entfernung adsorbierter Ionen nur dann erfolgreich, wenn die gelösten Salze mit dem Gel keine Adsorptionsverb. bilden. Durch elektroosmot. Waschen von  $MnO_2$ , das aus  $MnSO_4$  mittels Ammoniumpersulfat erhalten war, wurde das  $MnO_2$  nicht rein erhalten. Ebenso gelang es nicht,  $Fe(OH)_3$ , das in Ggw. von Phosphat gefällt worden war, durch Elektroosmose rein zu erhalten. In dem letzteren Falle konnte nachgewiesen werden, daß der erhaltene  $Fe(OH)_3$ -Nd. die Zus.  $FePO_4 + n Fe(OH)_3$  hatte. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. II. 658—660. 1938.) GOTTFRIED.

**Arne Tiselius und Frank L. Horsfall jr.**, *Elektrophoretische Technik*. I. *Elektrophorese von Hämocyaninen*. (Vgl. C. 1939. I. 2990; vgl. auch C. 1931. I. 3095.) Unter Verwendung der Hämocyanine aus *Helix pomatia* u. *Helix nemoralis* als Testkörper wird eine quantitative Unters. einiger Eigg. der elektrophoret. Technik unternommen, z. B. der Reproduzierbarkeit von Beweglichkeitsbestimmungen, der Veränderungen

der Beweglichkeit infolge von Dissoziation u. Reassoziation, Genauigkeit der Konz.-Berechnung aus den Diagrammen. Aus Grenzausbreitungsunterss. wird geschlossen, daß die beiden Hämocyane gleichzeitig in einer Anzahl von Formen existieren, die alle das gleiche Mol.-Gew. besitzen, sich aber in ihrem elektrochem. Verh. unterscheiden. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A 13. Nr. 18. 1—20. 1939.) H. ERBE.

**Bernard D. Davis und Edwin J. Cohn**, *Der Einfluß von Ionenstärke und  $\eta$  auf die elektrophoretische Beweglichkeit*. Die Unters. der Beweglichkeit wurde mit Pferde-Kohlenoxyhämoglobin nach der Meth. der Grenzflächenverschiebung ausgeführt u. erstreckte sich über einen  $\text{pH}$ -Bereich von 5,65—7,2, während die Ionenstärke von 0,02 bis 0,2 variiert wurde. Das Hämoglobin wurde zusammen mit der Pufferlsg. längere Zeit dialysiert, um Oberflächenstörungen zu vermeiden. Als Pufferlsgg. dienten Phosphate (I) u. Citrate (II) mit Ionen verschied. Wertigkeit. Der für die Messungen benutzte App., der im wesentlichen aus einem kalibrierten U-Rohr mit zwei Pufferräumen u. Ag/AgCl-Elektroden besteht, wird genau beschrieben. Die Ergebnisse zeigen zunächst, daß eine Beziehung zwischen der Konz. an Hämoglobin u. der Beweglichkeit  $u$  besteht, da  $u$  mit steigender Konz. zunimmt, was wahrscheinlich auf die Einw. der dipolaren Proteinionen aufeinander oder auf die Ionen der Pufferlsg. zurückzuführen ist. Die Messungen über den Einfl. des  $\text{pH}$  u. der Ionenstärke  $\Gamma/2$  zeigen, daß  $u$  nicht nur von diesen beiden Größen, sondern auch in erheblichem Maße von der Wertigkeit u. der Art der anwesenden Ionen abhängt. Die Kurven, die den Zusammenhang zwischen  $\text{pH}$  u.  $\Gamma/2$  beim isoelekt. Punkt wiedergeben, zeigen, daß bei kleinen  $\Gamma/2$  sich  $u$  in Pufferlsgg. von I oder II dem gleichen Wert nähert. Die Ergebnisse werden an Hand verschied., aus der ONSAGERSchen Theorie abgeleiteter Gleichungen eingehend diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2092—98. Aug. 1939. Boston, Mass., Harvard Medical School, Dep. of Phys. Chem.) BERNSTORFF.

**Eric K. Rideal**, *Die Adsorption von Gasen durch feste Stoffe*. Fortschrittsbericht. (Rep. Progr. Physics 4. 27—39. 18/8. 1939.) H. ERBE.

**G. I. Logginow**, *Der Einfluß des Mediums und adsorbierbarer Stoffe auf die mechanischen Eigenschaften von Glimmern*. I. *Die Festigkeit des Glimmers gegenüber verschiedenen Formen mechanischer Zerstörung*. W. u. in W. gelöste adsorbierbare Stoffe setzen die mechan. Festigkeit von Glimmer deutlich herab. Am stärksten wirken in dieser Richtung Alkohole (z. B. Isoamylalkohol), Kohlenhydrate (Saccharose, Glucose) u. die Chloride von Aminen, wie Toluidin. Bei Benetzung mit Toluol u. Toluollsgg. von oberflächenakt. Stoffen wird keine nennenswerte Beeinträchtigung der Härte beobachtet. Bei wss. Lsgg. von Alkoholen folgt die Einw. der TRAUBESchen Regel im Sinne einer Erhöhung der Adsorption mit zunehmender Länge der C-Kette. Vf. nimmt an, daß der Erscheinung eine bevorzugte Adsorption in vorhandenen Oberflächendefekten (Rissen usw.) zugrunde liegt. Die Zerreißfestigkeit von Glimmerblättchen von einer Dicke über  $30 \mu$  ist unabhängig von der Querschnittsfläche. Die auf die Einheit der Breite bezogene Aufspaltungsenergie ist bis zu einer Dicke von  $100 \mu$  nahezu konstant, nimmt oberhalb  $130 \mu$  linear mit der Dicke zu, oberhalb  $250 \mu$  verlangsamt sich die Zunahme, um schließlich ein Maximum zu erreichen, auf das eine Abnahme folgt. Die Festigkeit bei der Stichprobe nimmt mit der Dicke zu. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der adsorbierbaren Stoffe entspricht ihrem Dispergierungsgrad. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 8. 1857—71. Nov. 1938. Moskau, Pädagog. Inst., Labor. f. physikal. Chemie, u. Woronesh, Medizin. Inst.) R. K. MÜLLER.

**N. F. Jermolenko und Rosowa**, *Salzaktivität von Holzkohle*. Die Unters. der Wrkg. der bei verschied. Temp. hervorgerufenen Salzaktivierung von Holzkohle [aus Kiefernholzspänen nach vorheriger Durchtränkung derselben mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - u.  $\text{KBr}$ -Lsgg.] auf die Adsorptionsfähigkeit derselben gegenüber  $\text{J}$ -Lsgg., *Essigsäure* u. dem bas. Farbstoff *Methylenblau* zeigte, daß als Hauptfaktor bei der Aktivierung die gasförmigen Zers.-Prodd. der Salze bei hohen Temp. anzusehen sind. Die mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  getränkten u. bei  $400^\circ$  geblühten Kohlen zeigten die stärkste Adsorptionsaktivität. Die beobachteten Verpuffungen deuten auf eine Zers. des Salzes u. auf eine Aktivierung durch die Zers.-Prodd. hin. Eine Aktivitätserhöhung wird auch beim Glühen bei Temp., die um  $40^\circ$  niedriger als der F. des Salzes liegen, beobachtet. Diese Aktivierung hat einen physikal. Charakter, wie die Auflockerung der teerigen Oberflächen der Kohle. Eine allg. Gesetzmäßigkeit ließ sich jedoch nicht aufstellen. Im Vgl. mit den techn. akt. Kohlen wies eine mit  $\text{KBr}$  bei  $900^\circ$  aktivierte Kohle gegenüber einer 0,1-n.  $\text{J}$ -Lsg. fast die gleiche Adsorptionsfähigkeit wie Norit u. Blutkohle u. eine höhere als Carboraffin auf. Die mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aktivierten Kohlen zeigten gegenüber einer 0,05-n.  $\text{J}$ -Lsg. eine größere Aktivität als Carboraffin. Im Vgl. zum Norit u. zur Blutkohle wiesen die mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  akti-

vierten Kohlen auch gegenüber Essigsäure eine höhere Aktivität auf. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 4. 429—37. 1938.) KLEVER.

M. Swiderek, *Versuche zur Bestimmung der Abhängigkeit zwischen dem Adsorptionsvermögen von A-Kohle und der Berührungsdauer des Gases mit dem Filterstoff*. Vers. der Adsorption von Chlorpikrin (50 mg/l) an einer mit  $ZnCl_2$  aktivierten Kohle (Korngröße 1,5—2 mm) in Schichtstärken von 4 cm (Filteroberfläche 2—77 qcm) bei linearen Durchflußgeschwindigkeiten des Gases von 8—130 m/Sek. bei 18°, führten zur Aufstellung folgender, als allg. gültig empfohlener Formel:  $V = K(1 - \sqrt{t_0/t})$  ( $V$  = Sättigungsgrad in mg Gas/cm Kohle,  $K$  = höchstes Adsorptionsvermögen der Kohle für das Gas in mg/ccm,  $t$  = Arbeitsdauer,  $t_0$  = Zeit bis zum prakt. Aussetzen der Adsorption). (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 18. 798—803. Okt./Dez. 1938.) POHL.

P. A. Rehbinder und A. A. Trapesnikow, *Die mechanischen Eigenschaften und die stabilisierende Wirkung von Adsorptionsschichten in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad*. I. (Журнал Физической Химии) [J. physik. Chem.] 12. 573—82. 1938. — C. 1939. I. 3862.) KLEVER.

A. A. Trapesnikow, *Die mechanischen Eigenschaften von Adsorptionsschichten unlöslicher Fettsäuren und Alkohole auf Wasser und der Einfluß des  $p_H$  der Unterlage auf diese Eigenschaften*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 12. 583—608. 1938. — C. 1939. I. 3862.) KLEVER.

## B. Anorganische Chemie.

H. Regnault und R. Le Noir de Carlan, *Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd hoher Konzentration*. Die Darst. von über 99%<sub>ig</sub>  $H_2O_2$  aus dem handelsüblichen 35%<sub>ig</sub> Prod. durch 2-stufige fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck (20 mm) u. unter bes. Vorsichtsmaßregeln wird beschrieben. Die Verluste durch Zerfall des  $H_2O_2$  sind außerordentlich gering. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. II. 766—71. 1938.) REITZ.

J. Ourisson und M. Kastner, *Über die unterchlorige Säure*. Zur Darst. von  $HClO$  werden 3 Verf. beschrieben: 1. Die Behandlung von  $Cl_2$  mit wss. Suspensionen von  $HgO$  gibt bes. durch  $Hg$  verunreinigte Lsgg. von  $HClO$ . 2. Eine Suspension von  $HgO$  in  $CCl_4$  mit  $Cl_2$  behandelt, führt zu einer Lsg. von  $Cl_2O$  in  $CCl_4$ , die mit W. reine  $HClO$  gibt, welche sehr konz., bemerkenswert beständig u. prakt. frei von  $Hg$ ,  $Cl_2$  u. Chloriden ist. 3. Eine wss. Suspension von  $Bi_2O_3$  mit  $Cl_2$  behandelt, gibt eine reine Lsg. von  $HClO$  ohne Verunreinigung von  $Bi$ . Dieses Verf. führt aber nur zu mittleren  $HClO$ -Konzentrationen. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. II. 983—91. 1938. Thann, Société „Potasse et Produits Chimiques“, Labor. de Rech.) BRUNS.

Giovanni Venturello und Nino Agliardi, *Polyjodide und Polyjodidionen*. — Kaliumpolyjodide. Vff. haben eine Reihe von Lsgg. aus  $J_2$  u.  $KJ$  in 55%<sub>ig</sub> A. hergestellt, in der das Molverhältnis von  $J_2$  zu  $KJ$  die Werte von 1—8 durchläuft. Die Viscosität der Lsgg. hat keinen stetigen Verlauf, vielmehr zeigt sie Maxima für  $J_2$ :  $KJ = 1, 3$  u.  $4$ , so daß auf die Existenz der Moll.  $KJ \cdot J_2$ ,  $KJ \cdot 3J_2$  u.  $KJ \cdot 4J_2$ , bzw. der Ionen  $J_3^-$ ,  $J_7^-$  u.  $J_9^-$  geschlossen werden kann. Dagegen zeigt die Kurve bei  $KJ_5$  nichts Anormales, was auf eine Verb. hindeuten würde. (Gazz. chim. ital. 69. 333—39. Mai 1939. Turin, R. Politecnico, Ist. di Chimica Gen. ed Appl.) DESEKE.

N. M. Selivanova, *Einfluß von Wasser auf natürliche (Inder) Borate bei verschiedenen Temperaturen*. Bei Vers. über die Einw. von W. auf Inyoit, Colemanit u. Pandermit bei 20°, 50° u. 100° wurde festgestellt, daß nach einem Tag das Verhältnis  $B_2O_3$ :  $CaO$  in der fl. Phase größer war als dem Ausgangsborat entsprach, woraus folgt, daß die Ca-Borate in W. Hydrolyse erleiden. Für das Paar Inyoit-Colemanit ist die Lsg. infolge Hydrolyse des Inyoit übersättigt in Bezug auf Colemanit, so daß es möglich sein müßte, Inyoit in wss. Lsg. in Colemanit zu überführen, was auch durch die Vers. bestätigt werden konnte. Für das Paar Inyoit-Pandermit sind die Lsgg. infolge Hydrolyse des Inyoits stark übersättigt für Pandermit, so daß sich Inyoit in Pandermit überführen lassen sollte, was ebenfalls durch Vers. nachgewiesen werden konnte. Für das Paar Colemanit-Pandermit sind die Lsgg. infolge Hydrolyse von Colemanit übersättigt für Pandermit. Die zu erwartende Überführung von Colemanit in Pandermit konnte ebenfalls experimentell sicher gestellt werden. — Läßt man W. auf Hydroboracit einwirken, so werden die Ca-Ionen stärker herausgelöst als die Mg-Ionen, während gleichzeitig Borsäure in größerem Maße in die Fl. übergeht als die Basen. Auf Grund dieser Beobachtung lag die Vermutung nahe, daß Hydroboracit durch Einw. von W. sich in Asharit überführen lassen sollte. Es gelang auch, Hydroboracit durch Einw. von W. bei 100° innerhalb 5 Monaten in Asharit überzuführen. Zum Schluß wird über die

Überführung *Kaliborit* → *Hydroboracit* → *Inyoit* in Ggw. von  $\text{CaSO}_4$  berichtet. — Die einzelnen Rk.-Prodd. wurden teils durch ihre Brechungsindices, teils durch chem. Analyse u. röntgenograph. identifiziert. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 22. (N.S.7). 499—502. 15/3. 1939.)

GOTTFRIED.

**H. Heinrich Franck** und **Victor Louis**, *Die Calciumsilicide und ihre Stickstoff-derivate*. Im Syst. Ca-Si wurden durch Röntgenaufnahmen 2 Modifikationen von Monosilicid gefunden, von denen eine  $(\text{CaSi})_n$  in ihrem Gitter eine geringe Menge Ca zur Stabilisierung enthält u. beim Erhitzen, nach dem Verlust von Ca, in die zweite übergeht, die ein einfacheres Gitter hat. — Der freiwillige Übergang:  $\text{Ca}_2\text{Si}_2 \rightarrow \text{CaSi}_2 + \text{Ca}$ , wie er von WÖHLER angenommen wurde, konnte nicht realisiert werden. Es ist zum Übergang von  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  in  $\text{CaSi}_2$  die Ggw. von 20% Disilicid notwendig. — Beim Erhitzen eines Gemisches von Ca: Si = 4: 1 bei 1100° im indifferenten Gas u. schnellem Abkühlen wurde ein Dicalciummonosilicid,  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , erhalten, das sich von den übrigen

Prodd. durch seine Rk. mit verd. HCl unterscheidet, u. beim Erhitzen auf 800—900° Monosilicid bildet. Es besteht nebenst. System. Beim Behandeln mit  $\text{N}_2$  reagiert  $\text{CaSi}_2$ :



1.  $\text{CaSi}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca}(\text{SiN})_2$ ; 2.  $\text{Ca}(\text{SiN})_2 = \text{CaSiN}_2 + \text{Si}$ . —  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  geht direkt in  $\text{CaSiN}_2$  über. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. II. 852—58. 1938. Berlin, „Bayr. Stickstoffwerke“, Labor.)

BRUNS.

**Carsten Holtermann** und **Paul Laffitte**, *Über die Bildung und Dissoziation des Strontiumperoxyds*. Durch Anwendung eines  $\text{O}_2$ -Druckes von 200—250 at läßt sich bei 350—400° aus  $\text{SrO SrO}_2$  in einer Reinheit von 99,2—99,5% herstellen, wenn das Ausgangsmaterial absol. frei von Hydroxyd oder Carbonat u. der  $\text{O}_2$  sorgfältig getrocknet ist. Mit dem so dargestellten Material untersuchen Vff. das Gleichgewicht:  $2 \text{SrO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SrO}_2 + Q$  cal von beiden Seiten, ausgehend von verschied. Verhältnissen  $\text{SrO/O}_2$  im Temp.-Bereich von 326—351°. Die Ergebnisse zeigen, daß die Rk. vollständig umkehrbar ist. Aus den gefundenen Zers.-Drucken ergibt sich die Rk.-Wärme bei 0° K nach der NERNSTschen Formel zu  $Q_0 = 19\,290$  cal, woraus sich  $Q_{293}$  zu 20 320 cal errechnet. Der die unbekannt. Mol.-Wärmen von  $\text{SrO}$  u.  $\text{SrO}_2$  enthaltende Faktor  $a$  des linearen Gliedes der NERNSTschen Formel wurde aus 2 Druckwerten zu 0,0016 bestimmt. Die Dissoziationstemp. des  $\text{SrO}_2$  beträgt bei einem Druck von 760 mm Hg 357°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 517—18. 13/2. 1939.) BERNST.

**N. S. Kurnakow**, **L. G. Berg** und **W. N. Sweschnikowa**, *Permutit und seine Eigenschaften*. Es werden die Bedingungen für die Bldg. u. der Bau einiger künstlicher Al-Silicate („Permutite“), die durch Zusammengießen möglichst schwacher alkal. Natriumaluminat- u. -silicatlgg. mit nachfolgender Trocknung u. Waschen des getrockneten Gels erhalten wurden, untersucht. Eine Zunahme der Alkalität führt zu einer Ausscheidung der Verb.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in reiner Form. Ebenso wirkt in der gleichen Richtung eine Temp.-Erhöhung. So bildet sich bei einer Alkalität von ~20% bei 80—90° das genannte Al-Silicat in feinkryst. Zustände. Größere Kristalle konnten durch eine Diffusionsmeth. erhalten werden. Bei der Einw. von kräftigen Alkalien auf die Permutite spaltet sich der gesamte  $\text{SiO}_2$ -Überschuß ab u. es bildet sich ein Permutit mit 2  $\text{SiO}_2$ -Moll. (vgl. hierzu GRUNER, C. 1932. I. 2698). Die Röntgenogramme des kryst.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , des mit Alkalien bearbeiteten Permutits u. des Kaolins zeigten eine große Ähnlichkeit u. führen zu der Annahme des Vorhandenseins eines „Permutitkernes“. Die Unters. der isotherm. Schnitte bei 25 u. 50° des Syst.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  weist darauf hin, daß sich bei einem Überschuß von Na-Aluminat die chem. Verb.  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  bildet. Bei einem Überschuß von Na-Silicat enthält der Nd. stets mehr  $\text{SiO}_2$  als im erwähnten einfachsten Na-Silicat. Es besteht demnach in diesem Falle eine feste Lsg. von Na-Al-Silicat mit  $\text{SiO}_2$  oder Na-Polysilicat. — Die Best. der Kapazität u. Austauschfähigkeit der erhaltenen Permutite zeigte, daß das gesamte Na vollständig durch Ca ersetzt werden kann u. umgekehrt, u. daß je mehr  $\text{SiO}_2$  im Permutit enthalten ist, um so geringer die Kapazität desselben wird. — Die therm. Analyse zeigte ferner, daß das W. im Permutit zeolith. gebunden ist. (Известия Академии Наук СССР. Серия Химическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. chim.] 1937. 1381—96.)

KLEVER.

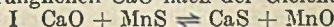
**W. R. Morgan** und **R. K. Hursh**, *Die Bedingungen, welche die Diffusion von Wasser in Tone bestimmen*. An Ton von Florida u. gepackten Körnern von Schiefernton aus Indiana mit verschied. W.-Geh. wurden Trocknungsverss. bei verschied. Temp. u. Feuchtigkeitsgeh. durchgeführt. Es wurde zunächst gefunden, daß die Verdampfungsgeschwindigkeiten geringer sind als man sie bei Verdampfung einer freien Fl. erwarten könnte. Der Diffusionskoeff. wächst sehr schnell mit abnehmendem Feuchtigkeitsgeh. der Probe. Ganz allg. verläuft die Trocknung von Tonen in zwei Stufen: in der ersten Stufe sinkt die Trocknungsgeschwindigkeit langsam u. angenähert



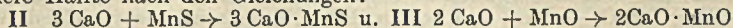
linear, bis die Oberfläche vollkommen geschrumpft ist; in der zweiten Stufe sinkt die Trocknungsgeschwindigkeit sehr scharf wegen des großen Widerstandes gegen die Diffusion von Fl. oder Dampf aus dem Innern der Probe. Die auf der Geschwindigkeitskurve auftretende Diskontinuität zwischen den beiden Stufen wird krit. Punkt oder Grenze der Oberflächenschrumpfung genannt. (J. Amer. ceram. Soc. 22. 271—78. Aug. 1939. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Ceramic Engineering.) GOTTFRIED.

**G. I. Barnabschwili**, *Über die Gasentwicklung im Ferromangan*. Im Ferromangan enthaltene Einschlüsse an Phosphiden u. Carbiden entwickeln in Berührung mit Luftfeuchtigkeit die Gase  $\text{PH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  u.  $\text{H}_2$ . Durch die katalyt. Wrkg. des im Ferromangan vorhandenen Ni entstehen sek.  $\text{CH}_3\text{CHO}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . (Химический Журнал. Серия Б. Журнал Прикладной Химии [Chemisches Journal. Serie B. Journal of Applied Chemistry] 11. 1589—94. Dez. 1938. Tbilissi, Tiflis, Inst. f. Arbeitsschutz.) REINBACH.

**Dimitir Mirew**, *Das System Mangansulfid-Calciumoxyd bei mittleren und hohen Temperaturen*. Untersucht wurden mol. Gemische aus  $\text{MnS}$  u.  $\text{CaO}$  in den Verhältnissen 2:1, 1:1, 1:2 u. 1:3. Die Gemische wurden bei bestimmten streng eingehaltenen Temp. von 500—1600° von je 100 zu 100° steigend in reinem  $\text{N}_2$  erhitzt. In den erhaltenen Rk.-Gemischen wurden  $\text{CaS}$ ,  $\text{MnS}$  sowie der freie Kalk bestimmt. Gefunden wurde, daß die Rk. zwischen  $\text{MnS}$  u.  $\text{CaO}$  bei 500° anfängt. Sie ist keine einfache Umsatzrk., sondern umfaßt mehrere Teilreaktionen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Menge des gebundenen  $\text{CaO}$  stets viel größer ist als der gefundenen  $\text{CaS}$ -Menge äquivalent wäre. Bei einem stöchiomet. Verhältnis der Ausgangsstoffe reagiert genau die Hälfte des ursprünglichen  $\text{CaO}$  nach der Gleichung:



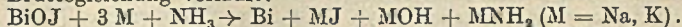
die andere Hälfte nach den Gleichungen:



Bei Gemischen, in denen entweder  $\text{CaO}$  oder  $\text{MnS}$  im Überschuß vorhanden sind, nehmen Rkk. II u. III die Oberhand. Im Schmelzfluß fängt die Verb.  $3 \text{CaO} \cdot \text{MnS}$  an, in ihre Bestandteile zu zerfallen, die sich dann untereinander umsetzen;  $2 \text{CaO} \cdot \text{MnO}$  ist auch im Schmelzfluß beständig. Es scheint, daß bei sehr hohen Temp. (> 1600°) u. genügendem  $\text{CaO}$ -Überschuß ein vollständiger Übergang des S vom Mn auf das Ca möglich wäre nach dem Schema  $3 \text{CaO} + \text{MnS} \rightarrow 2 \text{CaO} \cdot \text{MnO} + \text{CaS}$ . (Arch. Eisenhüttenwes. 12. 529—31. Mai 1939. Sofia.) GOTTFRIED.

**A. B. Garrett und W. W. Howell**, *Die Gleichgewichte des Quecksilberoxydes in verdünnten Salpetersäurelösungen. Ein Beweis für die stufenweise Dissoziation von Basen*. Vff. bestimmen die Löslichkeit von gelbem u. rotem  $\text{HgO}$  in  $\text{HNO}_3$  bei  $25,00 \pm 0,02^\circ$  in Abhängigkeit von der Molalität, die von 0,0005—0,16 variiert wird. Die Meßmethodik entspricht der von GARRETT u. HIRSCHLER (C. 1938. I. 4302) beschriebenen. Aus den gefundenen Werten werden die Konstanten der bas. Dissoziation des  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  berechnet.  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  dissoziiert in zwei Stufen; für die Rk.  $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})' + \text{OH}'$  ergibt sich  $K_1'$  zu  $7,1 \cdot 10^{-12}$ ; für  $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Hg}'' + 2 \text{OH}'$  ist  $K_2' = 2,2 \cdot 10^{-23}$ .  $K_1'$  liegt in der gleichen Größenordnung wie die früher für die Dissoziation der  $\text{Hg}$ -Säure nach  $\text{H}_2\text{HgO}_2 \rightleftharpoons \text{H}' + \text{HHgO}_2'$  zu  $1,4 \cdot 10^{-5}$  berechnete Konstante. Daraus ergibt sich, daß  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  ein fast neutrales Hydroxyd ist, dessen Löslichkeitsminimum annähernd bei  $\text{pH} = 7$ , aber ein wenig nach der bas. Seite verschoben liegt. In wss. Lsg. ist der Anteil des  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  an der  $\text{H}'$ - u.  $\text{OH}'$ -Ionenkonz. kleiner als der des Lösungsmittels. Diese geringe Dissoziation wird auch dadurch bestätigt, daß die Leitfähigkeit des  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  in wss. Lsg. etwa so groß ist wie die des Lösungsmittels. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1730—34. Juli 1939. Columbus, O., Ohio State Univ., Chem. Labor.) BERNST.

**George W. Watt und W. Conard Fernelius**, *Die Einwirkung von in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium, Kalium und Kaliumamid auf Wismutoxydiodid*. Es wird versucht, aus  $\text{BiOJ}$  durch Entfernung des J mittels Alkali Wismutsuboxyd,  $\text{BiO}$ , darzustellen. Die analyt. Unters. der bei der Umsetzung von  $\text{BiOJ}$  mit Na oder K in fl.  $\text{NH}_3$  erhaltenen Rk.-Prodd. zeigt jedoch, daß die Rk. im wesentlichen nach folgender Bruttogleichung verläuft:



Mit einem Überschuß von M bilden sich Alkaliumwismutide. Auch die Umsetzung von  $\text{BiOJ}$  mit  $\text{KNH}_2$  führt nicht zur Bldg. von  $\text{BiO}$ , sondern ergibt lediglich Bi-Oxyamid,  $\text{BiONH}_2$ . (J. Amer. chem. Soc. 61. 1692—94. Juli 1939. Columbus, O., Ohio State Univ., Chem. Labor.) BERNSTORFF.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**W. Ssobilew und A. Strutinskaja**, *Literatur über Petrographie und Petrologie in der UdSSR für 1937*. (Vgl. C. 1938. II. 1018.) Zusammenstellung (in russ. u. engl.)

Sprache) von Vff., Titeln u. Zitaten von 335 im Jahre 1937 in Rußland erschienenen Arbeiten. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéral.] [2] 67. 661—86. 1938. Leningrad.) R. K. MÜLLER.

I. D. Ssedletzki, *Theoretische Mineralogie von Bodenkolloiden (Pedologie)*. Im Boden sind 2 Klassen von Mineralien zu unterscheiden: Mineralien der bodenbildenden Muttergesteine (Eruptivgesteine, metamorphe Gesteine, Argillite) u. koll. Mineralien (Pedosilicate, Humite, Humussilicate, Oxyde von Al-Fe u. Si). Letztere sind noch wenig erforscht; sie befinden sich außerdem im Stadium der fortdauernden Weiterentwicklung. Kaolinit, Halloysit, Pyrophyllit bilden sich unter sauren Bedingungen, Montmorillonit unter alkalischen. Wenn Montmorillonit unter sauren Bedingungen bzw. Kaolinit unter alkal. Bedingungen erhalten bleiben, so liegt dies daran, daß die einzelnen Teilchen von einer amorphen Verwitterungsschicht umgeben werden, die sie vor weiterem Angriff schützt. Die Struktur einzelner Bodenteilchen wird an Hand von Unterss. verschied. Horizonte eines Podsolbodens u. eines Solotibodens erörtert. Es zeigt sich eine Verschiedenheit von Kern u. Hülle der einzelnen Mycelle, die ein Bild von der Entstehungsgeschichte der betreffenden Böden gibt. Diese amorphen Hüllen können im Laufe der Zeit das den Verwitterungsbedingungen entsprechende Krystallgitter annehmen. Im Röntgenogramm entstehen dann Verschleierungen, die bei Entfernung der Hülle verschwinden. Auch die Austauschfähigkeit wird, wenn die Hülle einem anderen Mineraltyp zugehört als der Kern, durch Entfernen der Hülle verändert. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéral.] [2] 67. 627—50. 1938.) JACOB.

B. M. Kupletsky und O. I. Kovaleva, *Versuch einer rationellen quantitativen mineralogischen Klassifikation der Granitoide*. In einem Dreiecksdiagramm werden die Gesteine nach ihrem Quarz- (Qu), Feldspat- (Fcl) Geh. u. nach dem Geh. an gefärbten u. sek. Mineralien (Fem) eingeordnet. Auf diese Weise erhält man eine gute Einteilung der Granitoide. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 23 (N. S. 7). 557—60. 25/5. 1939.) ENSZLIN.

V. V. Ščerbina, *Anwendung der Oxydations-Reduktionspotentiale auf die Paragenese der Mineralien*. Ähnlich der bekannten Spannungsreihe der Metalle stellt Vf. eine Reihe von Oxydationsred.-Potentialen auf. Die von dem Vf. angegebene Reihe beginnt mit  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 = -0,65 \text{ V}$  (bezogen auf 1-n. Lsg. bei 18°) u. endet mit  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} = +1,80 \text{ Volt}$ . Jedes Oxydationsred.-Paar dieser Reihe wirkt oxydierend auf die über ihm liegenden Paare u. reduzierend auf die unter ihm liegenden Paare. Es ist an Hand der Reihe möglich, paragenet. Verhältnisse vorauszusagen. Die theoret. Vorstellungen des Vf. werden durch einige bekannte Mineralassoziationen bestätigt gefunden. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 22. (N. S. 7). 503—06. 15/3. 1939. Academy of Sciences of the USSR, Inst. of Geology.) GOTTFRIED.

S. A. Borovick und J. D. Gotman, *Gehalt an seltenen und anderen Elementen in den Cassiteriten verschiedener Entstehung der UdSSR-Lagerstätten nach den Ergebnissen der Spektralanalyse*. (Vgl. C. 1939. I. 4448.) In pegmatit. Cassiteriten wurden stets gefunden Nb, Ta, Zr, Fe u. Mn, häufig Ga u. Be, ebenso Hf. V kommt nie, W u. In selten vor. In Cassiteriten aus Quarz- u. Quarz-Feldspatgängen kommt stets V, häufig Nb, Ta u. Fe, aber in geringen Mengen, W häufig, Be, In, Ga u. Mn selten u. Hf nie vor. In sulfid. Cassiteriten wurde mehr V, häufig W, In u. Mn aber in geringen Mengen gefunden. In Holzzinn wurde Zn, Pb, Mo, Sb u. Ge festgestellt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 23 (N. S. 7). 351—54. 5/5. 1939.) ENSZLIN.

Einar Jensen, *Das Silber auf Kongsberg. Über die chemischen Prozesse bei seiner Ausfällung und über die Bildung von Fadensilber*. (Vgl. C. 1933. II. 686.) Vf. versucht die Zus. der Lsgg., aus denen sich das Ag-Vork. von Kongsberg abgeschieden hat, u. die bei dieser Abscheidung beteiligten Rkk. zu ermitteln. Die Lsgg. sind danach neutral oder alkal. gewesen u. enthielten Carbonate, Sulfide u. Chloride der Alkali- u. Erdalkalimetalle als Hauptbestandteil, ferner in kleinen Mengen koll.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. F', in noch geringeren Mengen Schwermetalle (Ag, Cu, Pb, Hg, As, Sb, Bi, Fe, Mn, Co, Ni, Zn usw.) als freie Ionen oder in komplexen Fluoriden oder Chloriden, vermutlich kein oder sehr wenig Sulfid. Es werden ausführlich die Möglichkeiten der Rk. der Ag-Lsgg. mit Mineralien (Kiesen, Oxyden, Silicaten) u. der Extraktion des S-Geh. von Kiesen untersucht. Von Sulfidmineralien wirken bes. stark fällend: Kupferkies, Covellin u. Magnetkies, schwächer Wismutglanz u. Auripigment, andere noch schwächer, am wenigsten Stefanit u. Proustit; Ag wird meist als Sulfid, aber auch (z. B. durch Bleiglantz oder Wismutglantz) als Metall gefällt. Fällend wirken ferner Mineralien vom Arsenpyrittyp, Arsenide usw. Für die in einer bestimmten Zeitdauer gefällte Ag-Menge wird eine Gleichung abgeleitet. Von Oxydmineralien zeigen große Fällungswrkg. Magnetit u. Ilmenit. Bei Silicatmineralien ist Fällung nicht mit Sicherheit

nachzuweisen. Wanderung von Ag bzw. S in koll.  $Ag_2S$ -Lsgg. scheint unter natürlichen Bedingungen nicht stattzufinden. Die gesamten Vers.-Ergebnisse sprechen kaum für eine Abscheidung des Ag von Kongsberg durch direkte Rk. der Ag enthaltenden Lsgg. mit sulfid. oder anderen Mineralien. Auch elektrolyt. Prozesse sind unwahrscheinlich, ebenso auch Abscheidung unter Mitwrgk. von Verunreinigung der Ag enthaltenden Lsg. mit einer anderen Lösung. Dagegen sind solche Rkk. möglich, bei denen gleichzeitig mit der Red. der Ag-Salze eine Oxydation eines anderen Metallions der beteiligten Lsgg. (Fe, Cu, Mn, Co, vielleicht As, Sb, Hg) zu einer höheren Oxydationsstufe während der Abkühlung der heißen Ag enthaltenden Lsg. beim Durchgang durch Gesteinsrisse stattfand, wobei vielleicht die Erze der Fahlbänder (z. B. Pyrrhotin) als Kühlmittel wirkten. — Das in Fadenform vorkommende Ag ist vermutlich aus  $Ag_2S$  infolgeder freien Beweglichkeit des Ag' gebildet worden. Die bisher vorliegenden Verss. zur Nachbildg. des Prozesses sind wahrscheinlich bei zu hoher Temp. ( $> 250^\circ$ ) ausgeführt. Bei  $130^\circ$  wirken nur Lsgg. von Hg-, Fe(III)- u. Sb-Salzen auf  $Ag_2S$  ein. Während  $CuSO_4$  in verd. wss. Lsg. mit  $Ag_2S$  nicht reagiert, wird bei Anwendung von  $Cu(I)$ -Salzlgg. schönes fadenförmiges Ag erhalten, das völlig dem natürlichen gleicht. Auch aus Lsgg., die Sb in Ggw. von Sulfiden enthalten, entsteht fadenförmiges Ag. Große Mengen an solchem entstehen beim Erhitzen von  $Ag_2S$  in einer  $Ag_2SO_4$ -Lsg., die Cu- u. Sb-Verbb. enthält; eine solche Rk. erscheint auch als Grundrk. der natürlichen Bldg. von Fadensilber denkbar. (Norsk geol. Tidsskr. 19. 1—106. 1939. Oslo, Univ., Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

—, *Analysen von Gesteinen, Mineralien, Metallen und Legierungen (1934—1937)*. (Vgl. C. 1938. I. 3897.) Zusammenstellung von Analysen von 48 Gesteinen u. Mineralien u. 3 Metallen bzw. Legierungen rumän. Herkunft. (Inst. geol. României, Stud. techn. econ. Ser. B. Nr. 10. 1—32. 1939. [Orig.: rumän.]) R. K. MÜLLER.

K. v. Sztrókey, *Einige Mineralien von Gyöngyosoroszi (Mátragebirge, Ungarn)*. Beschreibung der in dem Erzvork. gefundenen Mineralien Flußspat, Dolomit, Quarz, Amethyst, Pyrit u. Schwerspat. (Földtani Közlöny [Geol. Mitt.] 68. 30—32. 1938. [Orig.: dtsh.; Ausz.: ung.]) ENSZLIN.

F. V. Chukhrov und V. M. Senderova, *Herrengründit von der Uspensky Grube in Kazachstan*. Herrengründit  $CaO \cdot 4CuO \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$  wurde in verlassenen Grubenbauen als sek., durch Oberflächenwasser abgeschiedenes Mineral gefunden u. durch Analyse u. Röntgenspektrogramm bestimmt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 23 (N. S. 7). 165—66. 15/4. 1939.) ENSZLIN.

P. V. Kalinin, *Hyalophan vom Slyudyanka Fluß*. In den Phlogopitgängen wurde bläulich gefärbter Hyalophan gefunden. Das Mineral hat die Härte 6, D. 2,701 u. die Lichtbrechung  $N_o = 1,540$ ,  $N_m = 1,538$  u.  $N_p = 1,534$ . Nach der chem. Analyse besteht es aus 73,78% Orthoklas, 8,65% Albit, 13,25% Celsian u. 4,32% Anorthit. Der BaO-Geh. beträgt 6,92%. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 23 (N. S. 7). 163—64. 15/4. 1939.) ENSZLIN.

E. Brummer, *Krystallisierter Schwerspat und Stilpnosiderit aus Rudabánya*. Der Schwerspat tritt in guten Krystallen an den Kupfer-Kupferglanz-Malachitkrystallen u. am Brauneisenstein auf. In den Schwerspatadern des Spateisensteins wurden ebenfalls Krystalle von 3—8 mm Größe gefunden. In der Oxydationszone der Lagerstätte wurde schlackenähnlicher, pechschwarzer Stilpnosiderit entdeckt. (Földtani Közlöny [Geol. Mitt.] 68. 68—71. 1938. [Orig.: dtsh.; Ausz.: ung.]) ENSZLIN.

E. Kostyleva, *Über das Problem der chemischen Zusammensetzung der Zirkone*. An einer Reihe neuer Analysen von Zirkonen aus UdSSR konnte Vf. die Ergebnisse von JAKOB (C. 1937. II. 2811), wonach die Zirkone beträchtliche Mengen Alkalien u. das Zr als niedrigste Oxydationsstufe enthalten, da sonst ein Geh. über 100% gefunden wird, nicht bestätigen. Schwierigkeiten bereitet die Unterbringung der isomorphen Vertreter des Zr mit anderer Wertigkeit im Gitter. Die verschied. Löslichkeit der Zirkone in HF wird besprochen, welche vorwiegend auf die metamikte Zers. zurückgeführt wird. Von Einfl. ist hierbei auch die heterogene Zus. u. Krystallstruktur mancher Zirkone. Verschied. Ceylonzirkone enthalten beträchtliche Mengen U (0,65 bis 1,14%), welches das Gitter durch seine  $\alpha$ -Strahlung in  $ZrO_2$  u.  $SiO_2$  zersetzt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 23 (N. S. 7). 167—69. 15/4. 1939.) ENSZLIN.

B. W. Anderson und C. J. Payne, *Neue Untersuchungen über Zirkone*. IV. Das Absorptionsspektrum des Zirkons. (III. Mitt. vgl. C. 1938. I. 3020.) Eine Reihe von Zirkonen, welche zu Schmucksteinen geeignet sind, von verschiedenster Herkunft, wurden auf ihr Absorptionsspektrum untersucht. Dabei zeigt sich, daß dieselben je nach Herkunft mehr oder weniger Absorptionsbanden aufweisen. Immer ist eine Bande bei 6535 Å festzustellen, welche für den Nachw. des Zirkons verwandt werden kann, da kein anderer Schmuckstein diese zeigt. Die bandenreichsten Zirkone stammen

aus Burma, dann folgen Zirkone aus Ceylon, welche unter sich wieder große Unterschiede zeigen. Arm an Absorptionsbanden sind die Steine aus Uralla, N. S. W., u. Indochina. (Goldsmiths J. Gemmologist 40. Suppl. 9. 1—5. Aug. 1939.) ENSZLIN.

George C. Heikes, *Einige europäische Zinklagerstätten*. Beschreibung der ober-schles. Zinkerzvorkommen. (J. Amer. Zinc Inst. 20. 36—46. 18/4. 1939.) ENSZLIN.

Gregor Petunnikov, *Über ein Molybdänvorkommen in Jugoslawien*. Beschreibung der Molybdänglanzvorkk. bei Stari Glog. (Montan. Rdsch. 31. 449—52. 1/8. 1939. Belgrad.) GOTTFRIED.

—, *Chromerzlagerstätten in der Türkei*. Die Verbreitung, Ausbildung und Entstehung der türk. Chromerzlagerstätten, welche 40—51% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten, werden behandelt. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 17. 968—70. 9/9. 1938.) ENSZ.

J. F. Henderson und A. W. Jolliffe, *Strukturbeziehungen der Goldlagerstätten des Yellowknife und Gordon See Gebiets, Nordwestterritorium*. Das Gold kommt in Quarzadern vor, welche Sedimente, Knottenschiefer, Hornfelse u. vulkan. Gesteine durchsetzen. Sie sind teils früh-, teils spätcamb. Ursprungs. (Canad. min. metallurg. Bull. Nr. 326. 314—36. Juni 1939.) ENSZLIN.

A. J. Eardley, *Sedimente vom Großen Salzsee, Utah — Bemerkungen*. Vfl. teilt einige schriftliche Bemerkungen mit, die ihm auf seine Arbeit über die Sedimente des großen Salzsees (vgl. C. 1939. I. 2581) von verschied. Seiten zugegangen sind. (Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists 23. 1089—90. Juli 1939. Ann Arbor, Mich.) GOTTFRIED.

Berta Karlik, *Der Heliumgehalt von Steinsalz und Sylvin*. Sammelreferat. Es werden einige neue He-Bestimmungen an Steinsalz u. Sylvin von Staßfurt durch F. Koezy mitgeteilt. (Mikrochem. 27. 216—30. 11/8. 1939. Wien, Akademie d. Wissenschaften, Inst. f. Radiumforschung.) GOTTFRIED.

## D. Organische Chemie.

### D., Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Everett Gorin, John Walter und Henry Eyring, *Innere Rotation und Resonanz in Kohlenwasserstoffen*. Vff. diskutieren das Problem der behinderten Rotation um die C—C-Bindung im Äthan. Aus den abstoßenden Kräften zwischen den H-Atomen wird auf eine Potentialschwelle von 3000 cal geschlossen. Die Störung der sphär. Symmetrie um die C-Atome durch die H-Atome trägt einer so hohen Potentialschwelle jedoch nicht Rechnung. Deshalb wird die Resonanz mit Grenzformen mit doppelter Bindung in den Bereich der Betrachtungen gezogen. Es kann gezeigt werden, daß bei der Annahme von gewissen Voraussetzungen über die angulare Abhängigkeit der Austauschintegrale zwischen den Elektronenbahnen (orbitals) der C-Atome ein Beitrag von 700—1900 cal zu der Potentialschwelle auf Grund dieser Erscheinungen zu erwarten ist. Bei Berücksichtigung des Dissymmetrieeffektes der C-Atome ergibt sich tatsächlich eine Potentialschwelle von der erwarteten Größenordnung. Weiterhin wird gefunden, daß sich auf Grund von Mesomeriebetrachtungen auch Alternierungserscheinungen (z. B. bei den FF. langkettiger Verbb.) deuten lassen. Die mögliche experimentelle Begründung dieser Ansichten (z. B. röntgenograph. Befunde) wird eingehend diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1876—86. Juli 1939. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.) H. ERBE.

L. Michaelis, M. P. Schubert und S. Granick, *Die freien Radikale vom Typus des Wursterschen Salzes*. Die durch Substitution infolge von univalenter Oxydation an den Aminogruppen u. am Bzl.-Ring aus arom. p-Diaminen hervorgehenden Radikale werden bzgl. ihrer Stabilität u. Farbe miteinander verglichen. Die Stabilität wird in Form der Lebensdauer in Lsg. ermittelt. Dabei wird unterschieden, ob der Zerfall durch direkte Einw. des Lösungsm. auf das Radikal bewirkt wird oder ob er indirekt durch die Labilität des Diimins bedingt ist, mit dem es im Gleichgewicht steht. Die indirekte Labilität tritt bes. stark in am N nicht methylierten Verbb. hervor. Sie läßt die Radikale sehr viel stabiler erscheinen, als sie es tatsächlich sind. Die direkte spontane Labilität der Radikale steigt, wenn das Auftreten von ster. Hinderung die für die Ausbildg. einer Resonanz notwendige coplanare Anordnung des Mol. unmöglich macht. Dieser Fall tritt ein, wenn eine oder zwei an Bzl.-Kern haftende CH<sub>3</sub>-Gruppen orthoständig zu einer methylierten Aminogruppe sind. Die direkte Beobachtung von Farbänderungen wird durch oxydative potentiometr. Titration der Diamine unterstützt. Auch die Absorptionsspektren werden zur Unters. herangezogen. Bes. bemerkenswert ist, daß Diaminodurool ein sehr stabiles Radikal bildet, während Methylierung seiner Aminogruppen infolge von ster. Hinderung die Radikalbildg.-Tendenz aufhebt. — Im folgenden sind hinter dem Namen des Ausgangsamins die Farbe des Radikals, seine Lebensdauer, die Absorptionsmaxima u. der Bandentyp (s. = scharf; b. = breit; d. = diffus) angegeben: 1, 4 - D i a m i n o b e n z o l e: unsubstituiert, gelb (g.), blau werdend; 4 bis

8 Stdn.; 462; 479 (m $\mu$ ) (s.); 2-Methyl g., braun werdend; 4—8 Stdn.; 466 (b.); 2,5-Dimethyl g., verblässend; 2—3 Tage; 452; 480 (s.); 2,6-Dimethyl g.; 12 Stdn.; 452; 480 (s.); 2,3-Dimethyl g.; 12 Stdn.; 452; 480 (s.); 2,3,6-Trimethyl g.; 2—3 Tage; 452; 480 (s.); 2,3,5,6-Tetramethyl g.; 2—3 Tage; 452; 480 (s.); 2-Methoxy g.; 15 Min.; 475 (b.); 2-Sulfonsäure g.-rot; 2—3 Sek.; 2-Chlor rot-g.; 2—3 Min.; 475 (b.); 2,6-Dichlor g.; 2—3 Sek.; diffus. — Monomethyl-p-phenylen-diamin orange-rot; 1 Tag; 483; 516 (s.). — Symm. Dimethyl-p-phenylen-diamine: unsubstituiert rot; 1 Tag; 508; 540 (s.); 2-Methyl rot; 1 Tag; 505; 540 (s.); 2,6-Dimethyl rot; 2 Stdn.; 505; 540; 2,3,5,6-Tetramethyl keine Radikalbildung. — Asymm. Dimethyl-p-phenylen-diamine: unsubstituiert rot; > 7 Tage; 515; 550 (s.); 2-Methyl violettrot; 5 Min.; 520 (b.); 3-Methyl rot; 2 Tage; 515; 550; 2,5-Dimethyl violett-rot; 1 Min.; 490; 600 (b.); 2,3-Dimethyl violett-rot; 20 Sek.; 470; 510 (b.); 2-Sulfonsäure rot; 2 Min.; 495; 530. — Trimethyl-p-phenylen-diamin purpurrot; > 7 Tage; 536; 578 (s.). — Tetramethyl-p-phenylen-diamine: unsubstituiert blau; Wochen; 560; 606 (s.); 2-Methyl blau; 1 Tag; 590 (b.); 2,5-Dimethyl blau; 2—3 Stdn.; 540; 560 (d.); 2,3-Dimethyl blau; 1 Min.; diffus (b.); 2,3,6-Trimethyl u. 2,3,5,6-Tetramethyl keine Radikalbildung. — p-Phenylen-diamine: *asymm.* Dimethyldiäthyl blau; 14 Tage; 560; 606 (s.); Tetraäthyl blau; 14 Tage; 560; 606 (s.); Tetra-carboxymethyl blau; 14 Tage; 596; 645 (s.); Salz des 2-Methyl-tetra-carboxymethyl blau; 5 Min.; sehr diffuses Spektrum. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1981—92. Aug. 1939. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.)

H. ERBE.

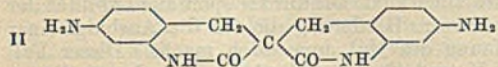
C. S. Marvel, Max B. Mueller und Emanuel Ginsberg, *Einfluß der Substitution auf die Dissoziation von Hexaaryläthanen*. VII. *Meta- und paraständige Phenylgruppen* (VI. vgl. C. 1939. I. 4592.) Aus Suszeptibilitätsmessungen geht hervor, daß *Di-m-biphenyltetraphenyläthan* in 3,6%<sub>10</sub> benzol. Lsg. bei 25° zu 11—12%<sub>10</sub> dissoziiert ist, während *Di-p-biphenyltetraphenyläthan* unter den gleichen Bedingungen zu 13—14%<sub>10</sub> als Radikal vorliegt. Es wird angenommen, daß die Anzahl der mesomeren Formen der freien Radikale für das Ausmaß der Dissoziation eines Hexaaryläthans von untergeordneter Bedeutung ist. — *Diphenyl-m-biphenylcarbinol*, C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O, aus dem GRIGNARD-Reagens aus m-Brombiphenyl u. Benzophenon in Ä. in 80%<sub>10</sub>ig. Ausbeute, aus PAc., F. 104—105°. — *Diphenyl-m-biphenylcarbinoläthyläther*, C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>O, aus vorst. Verb. in 90%<sub>10</sub>ig. Ausbeute, aus A. prismat. Nadeln, F. 78—79°. — *Diphenyl-m-biphenylchlor-methan*, C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>Cl, aus dem Carbinol oder dem Äther mit Acetylchlorid (2 Stdn. am Rückfluß) in 80%<sub>10</sub>ig. Ausbeute, aus Acetylchlorid, F. 86—87°. — *Diphenyl-m-biphenylmethylperoxyd*, C<sub>50</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, aus Vorst. mit mol. Ag in Bzl. (10 Stdn. unter Schütteln); Ausbeute 66%<sub>10</sub>, F. 164—165°. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2008—10. Aug. 1939. Urbana, Ill., Univ.)

H. ERBE.

John G. Kirkwood, *Bemerkungen zur Theorie der optischen Aktivität*. Es wird gezeigt, daß die von GORIN, WALTER u. EYRING (vgl. C. 1939. I. 4026) bei der Berechnung der opt. Aktivität des sek. Butylalkohols (I) gemachten Vereinfachungen (Berücksichtigung nur des von der OH-Gruppe herrührenden Terms in der BORNSchen Gleichung) nicht gerechtfertigt sind. Wenn nämlich Alkylgruppen keinen Beitrag zur opt. Aktivität lieferten, so wäre nicht einzusehen, warum das aus I durch Ersatz der OH- durch eine Propylgruppe hervorgehende 3-Methylhexan die gleiche Mol.-Rotation besitzt wie I. Den Bemerkungen von GORIN, WALTER u. EYRING bzgl. des Einfl. der beschränkten Rotation in der OH-Gruppe auf die opt. Eigg. wird zugestimmt. (J. chem. Physics 7. 139. Febr. 1939. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor.)

H. ERBE.

Dan Rădulescu und Valer Moga, *Optische Aktivität ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom*. XXII. Mitt. über Spirane. *Di-(o,p-dinitrobenzyl)-malonsäurediäthylester* (I), C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, aus der Di-(p-nitro)- oder Di-(o-nitro)-Verb., aus A. Nadeln, F. 106°. — *Bis-(aminodihydrocarbostyryl)-spiran* (II), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>; I im THIELE-DIMROTHSchen Reagens lösen (vgl. Liebigs Ann. Chem. 307 [1899]. 115) u. unter gelegentlichem Kühlen 10—12 Stdn. lang sich selber überlassen, dann

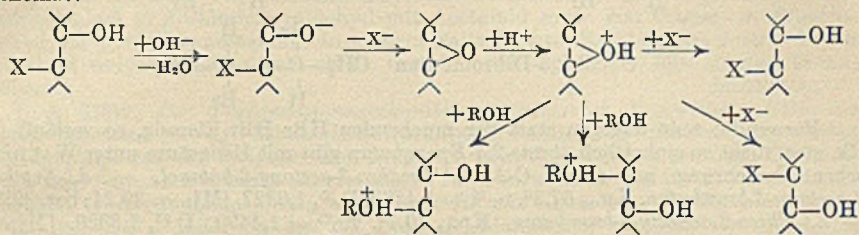


unter vermindertem Druck bei Temp. < 70° zur Trockne bringen, in W. lösen u. mit kalter, 30%<sub>10</sub>ig. KOH versetzen. Das Sulfat des II stellt in W. leicht lösl. Nadeln dar; daraus mit NH<sub>3</sub> II, glänzende Nadeln, Zers. bei 350°. Das Dichlorhydrat wird ebenfalls dargestellt. Die Antipodentrennung der nicht asymm. gebauten Base gelingt mit Weinsäure. Die opt.-akt. Chlorhydrate haben  $[\alpha] = +138,7$  bzw.  $-138,8^\circ$ . (Bul. Soc. Chim. România 18. 167—75. [Orig.: franz.])

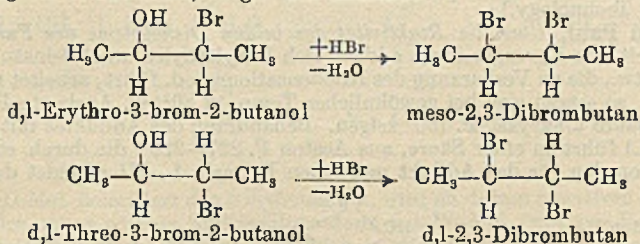
H. ERBE.

S. Weinstein und H. J. Lucas, *Erhaltung der Konfiguration bei der Reaktion des 3-Brom-2-butanols mit Bromwasserstoff*. (Vgl. C. 1938. I. 570.) Bei der Umwandlung

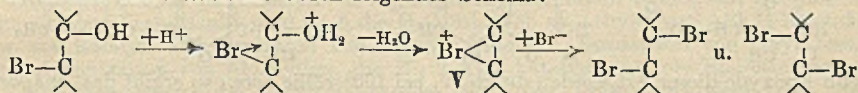
von 2,3-Diacetoxybutan in 2,3-Dibrombutan durch rauchende HBr muß, wie früher gezeigt, eine ungerade Anzahl von WALDENschen Umkehrungen stattfinden, da das *d,l*-Diacetat das *meso*-Dibromid u. das *meso*-Diacetat das *d,l*-Dibromid liefert. Als Zwischenprod. bei dieser Rk. wurde nunmehr 3-Brom-2-butanol aufgefunden. Die beiden Stereomeren wurden dargestellt durch Umsetzung von *cis*- u. *trans*-2,3-Epoxybutan mit rauchender HBr. Die Rk. erfolgt quantitativ unter WALDENscher Umkehrung an dem C-Atom, an das Br tritt, das heißt Erythro-3-brom-2-butanol (I) entsteht aus *trans*-2,3-Epoxybutan (II) u. Threo-3-brom-2-butanol (III) aus dem *cis*-Stereomeren (IV). III entsteht auch durch Addition von BrOH an *cis*-2-Buten. Vff. erörtern dann den Mechanismus der Addition von Ionenverb. u. Moll. an Äthylenoxyde im Sinne des Schemas:



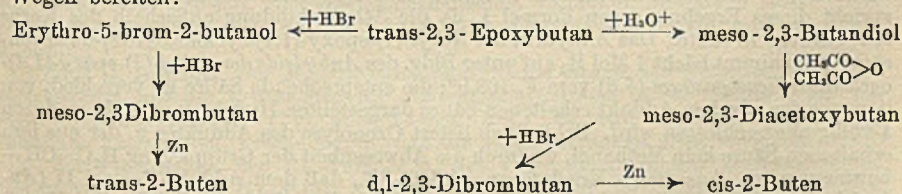
Die Umsetzung von 3-Brom-2-butanol mit HBr findet dagegen ohne WALDENsche Umkehrung statt, das heißt, es gilt das Schema:



Vff. deuten diese Tatsache durch folgendes Schema:

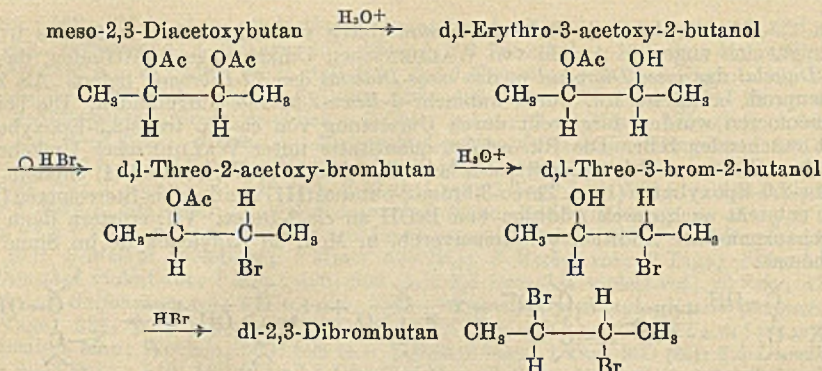


u. diskutieren den Mechanismus der Addition von Br<sub>2</sub> an Doppelbindungen in bezug auf die intermediäre Bldg. von V, bzw. dessen mesomeren Formen. — Auf Grund dieser Befunde lassen sich die beiden 2-Butene aus dem gleichen Äthylenoxyd auf folgenden Wegen bereiten:



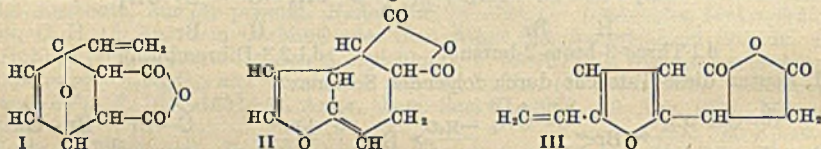
*cis*-2,3-Epoxybutan, Kp.<sub>742</sub> 59,7° ± 0,05, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3828, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,3802, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 0,8226. — *trans*-2,3-Epoxybutan, Kp.<sub>742</sub> 53,5° ± 0,05, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3736, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,3705, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 0,8010. — *d,l*-Erythro-3-brom-2-butanol (I), Kp.<sub>13</sub> 53,1°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4767, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,4474, [M]<sub>D</sub> = 29,85; berechnet 29,96. 3,5-Dinitrobenzoesäure, F. 85°. α-Naphthylurethan, F. 133°. — *d,l*-Threo-3-brom-2-butanol (III), Kp.<sub>13</sub> 50,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4756, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,4437, [M]<sub>D</sub> = 29,87. 3,5-Dinitrobenzoesäure, F. 109°. α-Naphthylurethan, F. 103°. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1576—81. Juni 1939.) OHLE.

S. Winstein und H. J. Lucas, Die Reaktionsstufen bei der Umwandlung von 2,3-Diacetoxybutan in 2,3-Dibrombutan. (Vgl. vorst. Ref.) Die Umwandlung des 2,3-Diacetoxybutans in 2,3-Dibrombutan verläuft über 3 Zwischenprodd., die aus dem Rk.-Gemisch isoliert u. deren Verh. gegen rauchende HBr einzeln untersucht wurde. In der ganzen Rk.-Folge findet nur an einer Stelle eine WALDENsche Umkehrung statt, so daß die Ergebnisse im folgenden Schema zusammengefaßt werden können:



Verwendet man dagegen statt der rauchenden HBr HBr-Eisessig, so verläuft die Rk. ster. nicht so einheitlich. *trans-2,3-Epoxybutan* gibt mit Essigsäure unter WALDENscher Umkehrung an einem C-Atom *Erythro-3-acetoxy-2-butanol*. — *d,l-Erythro-2-acetoxy-3-brombutan*, Kp.<sub>13</sub> 67,2°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4489, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,3327, [M]<sub>D</sub> = 39,24; ber. 39,33. — *d,l-Threo-2-acetoxy-3-brombutan*, Kp.<sub>13</sub> 70,1°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4490, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,3320, [M]<sub>D</sub> = 39,27. — *d,l-Erythro-3-acetoxy-2-butanol*, Kp.<sub>10</sub> 79,2°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4215, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,0142, [M]<sub>D</sub> = 33,06; ber. 33,09. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1581—84. Juni 1939. Pasadena, Cal., Inst. of Technology.) OHLE.

**Raymond Paul**, Über die Reaktivität der beiden Diensysteme des Furyläthylens. In Abwesenheit von Lösungsmitteln addiert sich Furyläthylen an Maleinsäureanhydrid unter Hitzeentw., die zu Verharzung des Kondensationsprod. führt; arbeitet man jedoch in äther. Lsg., so setzen sich bei gewöhnlicher Temp. in 80%<sub>ig</sub>. Ausbeute Prismen ab, die aus Essigsäure umkryst., F. 150° zeigen. Behandlung des Adduktes mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Fällen mit HCl führt zu einer Säure, aus Aceton F. 227—228°, die durch sd. W. nicht zers. wird. Von den für das Addukt möglichen Formeln I—III scheidet damit I aus,



denn Epoxyde dieser Art werden durch W. bei 100° völlig zers.; so ergibt das *Anhydrid der Äthyl-(1)-epoxy-(1,4)-cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(5,6)*, dargestellt aus Furyläthan mit Maleinsäureanhydrid, beim Kochen mit W. quantitativ die Komponenten. Hydrierung der obigen Säure mit RANEY-Ni oder Pt führt nur schwierig zur Aufnahme von 2 Mol H<sub>2</sub>, so daß auch Formel III ausfällt, die 3 Doppelbindungen enthält; überdies spricht dieses Ergebnis gegen Formel I, da die Äthylenbindung außerhalb des Kerns sehr reakt. sein sollte. Das Anhydrid der Äthyl-(1)-epoxy-(1,4)-cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(5,6) nimmt leicht 1 Mol H<sub>2</sub> auf unter Bldg. des *Anhydrids der Äthyl-(1)-epoxy-(1,4)-cyclohexandicarbonsäure-(5,6)* vom F. 108,5°; die entsprechende Säure ist verschied. von dem aus der aus dem Addukt erhaltenen Säure dargestellten Hydrierungsprod., wodurch I völlig ausgeschlossen wird. Schließlich liefert Ozonolyse des Adduktes u. der aus ihm erhaltenen Säure kein Methanal, wodurch die Abwesenheit der Gruppierung H<sub>2</sub>C=CH—bewiesen wird. Aus diesen Ergebnissen schließt Vf., daß dem Addukt Formel II (*Anhydrid der Tetrahydrobenzofurandicarbonsäure*) zukommt. Von den beiden im Furyläthylen enthaltenen Diensystemen:

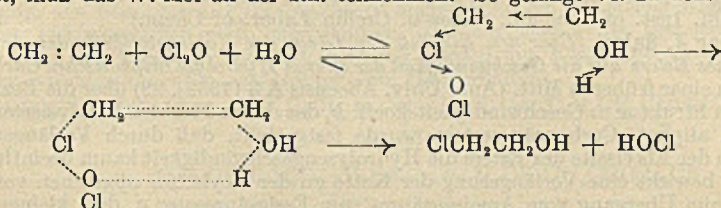


hat also das durch Konjugation der Doppelbindung der Seitenkette mit einer der Äthylenbindungen des Kerns gebildete Syst. an der DIELS-ALDERSchen Rk. teilgenommen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 1028—30. 27/3. 1939.) SCHICKE.

**Hans L. du Mont** und **Gerd Rätz**el, *Crotonaldehydkondensation: Kondensation mit Säureamiden*. Unter den Kondensationsprodd. aus Crotonaldehyd u. Formamid in heißer wss. Lsg. in Ggw. von NaHCO<sub>3</sub> wurde nach VONGERICHTEN (Ber. dtsh. chem. Ges. 32 [1899]. 2591) Pyridin nachgewiesen. Bei einem analogen Vers. mit nicht frisch dest. Crotonaldehyd bildete sich ein gummiartiges Polymerisationsprod. mit dem Kettenglied C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Da die Entstehung von Pyridin nur von der *cis*-Form

des Crotonaldehyds, die in n. Präpp. nur zu etwa 1% vorhanden ist, erwartet werden kann, sollen analoge Verss. mit Methylcrotonaldehyd durchgeführt werden. Aus Crotonaldehyd u. Acetamid könnte sich  $\alpha$ -Picolin bilden, wenn die *cis*-Form des Aldehyds reagiert. Um diese zu begünstigen, wurde das Gemisch der Komponenten, aus dem durch 8-std. Kochen ein Prod. mit einem Kettenglied aus 2 Moll. Crotonaldehyd + 1 Mol. Acetamid — 1 H<sub>2</sub>O als Chlorhydrat entstand, mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Auch hier wie bei analogen Ansätzen in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Dioxan oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konnte Picolin nicht nachgewiesen werden. Es zeigte sich lediglich eine allg. Beschleunigung der Umsetzung. Verss., o-Tolylaldehyd mit Formamid oder Acetamid zu Isochinolin bzw. 3-Methylisochinolin zu kondensieren (Rk.-Temp. 250°), blieben ergebnislos. Dasselbe gilt für die Rkk. von Isovaleraldehyd mit Formamid u. Acetamid, von  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd u.  $\beta$ -Chlorbutyraldehyd mit Acetamid sowie von Croton- u. Propionaldehyd mit Monochloracetamid. In keinem Falle konnte die Bldg. heterocyclus. Basen beobachtet werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 1500—05. 2/8. 1939. Danzig, Techn. Hochsch.) HEIMHOLD.

E. A. Silov, *Der Transmissionsmechanismus organischer Reaktionen*. Über die theoret. Ansichten der engl. Schule (INGOLD, BAKER, ROBINSON) hinausgehend, werden unter der Annahme der intermediären Bldg. von krit. cycl. Komplexen neue Gesichtspunkte zum feineren Mechanismus von organ. Rkk. entwickelt. Bei der HOCl-Addition an Äthylen ist die am langsamsten verlaufende Rk. die Einstellung des Gleichgewichtes  $2 \text{HOCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ; da das Rk.-Prod. 2-Chloräthanol u. nicht ein Ester der HOCl ist, muß das W.-Mol. an der Rk. teilnehmen. So gelangt Vf. zu dem Schema:



Das akt. Cl<sub>2</sub>O-Mol. polarisiert das Äthylenmol. u. wird an dessen negatives Ende addiert. Das Ende des neuen polaren Syst. addiert dann das W.-Mol., was zur Ringbldg. eines „krit. Komplexes“ führt, welcher schließlich in die stabilen Verbb. dissoziiert.

Analoges gilt für die Addition von Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> u. Hypobromiten an äthylen. Bindungen. Vom gleichen Standpunkt wird auch die H<sub>2</sub>O-Addition an Äthylen am AlO<sub>2</sub>H-Kontakt bzw. die katalyt. Dehydratation von A., die Bldg. u. Dissoziation von Oxyäthern, die Polymerisation von Aldehyden, die H<sup>-</sup> u. OH<sup>-</sup>-katalysierte Keto-Enolautomerie, die Enolbromierung, die CANNIZZAROSCHE Rk., die TISECHENKOSCHE Rk., die CLAISEN-Kondensation, die Alkylenoxydbldg., die Substitution am arom. Ring, die FRIEDEL-CRAFTSSCHE Rk. u. die KOLBESCHE SALICYLSÄURESYNTH. besprochen. Es wird darauf hingewiesen, daß sich die Hypothese jedoch nicht auf alle organ. Rkk., bes. auf solche, die über ion. oder Kettenmechanismen verlaufen, anwenden läßt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 649—53. 1938. Ivanovo, Inst. f. Chem. Technol.) H. ERBE.

Paul D. Bartlett, *Der Mechanismus solvolytischer Reaktionen organischer Halogenverbindungen und die Verwendung von Aktivitätskoeffizienten in der Gleichung für eine Reaktionsgeschwindigkeit*. (Vgl. auch nachst. Ref.) Es wird auf ältere Erfahrungstatsachen hingewiesen, welche zeigen, daß die Geschwindigkeit einer chem. Rk. nicht allg. der Flüchtigkeit der Rk.-Partner u. des Übergangszustandes proportional ist, wie es von OLSON u. HALFORD (C. 1938. II. 4206) für die gleichzeitige Hydrolyse u. Alkoholyse von tert. Butylchlorid in W.-A.-Gemischen gefunden wurde. Eine Neuauswertung ihrer kinet. Ergebnisse sowie derjenigen von BATEMAN, HUGHES u. INGOLD (C. 1938. II. 4206) zeigt, daß diese ebensogut mit der VANT HOFFSchen Aktivitätsgeschwindigkeitstheorie wie mit der BRÖNSTED-PAULING-EYRINGschen Theorie des Übergangszustandes vereinbar sind, wenn man letztere mit einer nicht unvernünftigen Annahme über die Aktivitätskoeff. im Übergangszustand ergänzt. Ein Spezialfall dieser Annahme ist, daß der Übergangszustand, an dem W. beteiligt ist, einen wasserähnlichen u. im Falle der Mitbeteiligung von A. einen alkoholähnlichen Aktivitätskoeff. hat. Diese Annahme führt zu einer Näherungsgleichungsgleichung, in welcher der Dampfdruck des Chlorids u. die Molenbrüche von W. u. A. vorkommen. Die Gleichung von OLSON u. HALFORD stellt vermutlich ebenfalls nur eine spezielle Näherung u. nicht ein Fundamentalgeschwindigkeitsgesetz dar. Entgegen dem Schluß von OLSON u. HALFORD beweisen ihre Ergebnisse nicht eindeutig,



daß die Hydrolyse u. Alkoholyse von tert. Butylchlorid in gemischten Lösungsmitteln als bimol. Rk. verläuft; die Geschwindigkeiten können vielmehr ebenso genau unter der Voraussetzung eines termol. Übergangszustandes mit jeder der beiden Näherungen der kinet. Gleichung berechnet werden. Die Zus. des Rk.-Prod. in Abhängigkeit von der Zus. des Lösungsm. ist mit der Annahme einer Ionisierung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt vereinbar. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1630—35. Juli 1939. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Memor. Labor.) REITZ.

Saul Winstein, *Die Solvolyse von tert. Butylchlorid. Solvolytische Reaktionen und die Walden-Umkehrung.* (Vgl. BARTLETT, vorst. Ref.) Die Neuauswertung der Daten von OLSON u. HALFORD, C. 1938. II. 4206 zeigt, daß die Geschwindigkeiten u. die Zus. der Rk.-Prodd. bei der Solvolyse von tert. Butylchlorid in A.-W.-Mischungen unter der Annahme einer Rk. zwischen dem Chlorid u. 2 oder mehr Lösungsmittelmoll. erklärt werden kann. Vf. stimmt also im wesentlichen mit HAMMETT u. Mitarbeitern (C. 1938. I. 2850 u. 1939. I. 1154) überein. Der Ionenmechanismus von INGOLD u. Mitarbeitern für die solvolyt. Rkk. 1. Ordnung der Halogenide (z. B. ihre Umsetzung mit fl. SO<sub>2</sub>) u. die Erklärung der ster. Ergebnisse bei diesen Rkk. (vorwiegend Umkehrung bei mehr oder weniger starker Racemisierung) auf Grund einer Abschirmung des Carboniumions durch das Halogenion (C. 1937. II. 3148) werden verworfen zugunsten einer Erklärung, welche das Lösungsm. als Rk.-Partner betrachtet. Der Unterschied in den ster. Ergebnissen bei solvolyt. Rkk. der Halogenide u. ihren Austauschrkk. mit negativen Ionen wird durch Betrachtung der möglichen Übergangszustände erörtert. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1635—40. Juli 1939. Pasadena, Cal., Calif. Inst. of Technol., Gates u. Crellin Labor. of Chem.) REITZ.

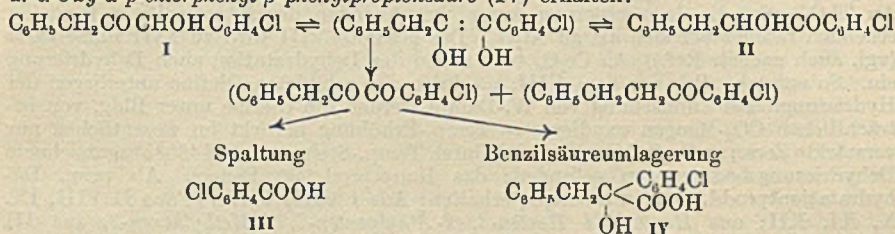
Einar J. Salmi, *Über den Einfluß der Länge der Kohlenstoffkette der Acylkomponente eines Esters auf die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse aliphatischer Carbonsäureester.* In einer früheren Mitt. (Ann. Univ. Aboensis A 3 [1932]. 29) über die Beziehungen zwischen Struktur u. Geschwindigkeitskoeff.  $k_s$ , der durch H-Ionen katalysierten Hydrolyse bei aliph. Carbonsäureestern wurde festgestellt, daß durch Verlängerung der Kette an der Alkylseite des Esters die Hydrolysegeschwindigkeit kaum beeinflußt wird; dagegen bewirkt eine Verlängerung der Kette an der Acylseite, abgesehen vom steilen Abfall beim Übergang vom Ameisensäure- zum Essigsäureester u. dem kleinen Anstieg zwischen letzterem u. Propionsäureester, anfangen von der Propionsäure eine Herabsetzung des  $k_s$ -Wertes. Bei Hydrolyse von *Äthylacetat* bei verschied. Konz. mit 0,200-n. HCl wurde festgestellt, daß innerhalb der bei diesbzgl. Verss. gewöhnlich eingehaltenen Grenzen der Esterkonz. die Änderungen derselben auf die Hydrolysegeschwindigkeit keinen Einfl. haben. Um die Abhängigkeit der  $k_s$ -Werte eines Esters von der Acylkomponente der n-Fettsäuren weiter klarzulegen, wurden die Verss. unter Einbeziehung der n-Capron- u. n-Heptylsäure fortgesetzt u. gefunden, daß die Hydrolysegeschwindigkeit des Esters durch Verlängerung der C-Kette der Acylkomponente von der Buttersäure an kaum mehr beeinflußt wird, u. es besteht Grund zu der Annahme, daß das Konstantbleiben der  $k_s$ -Werte auch für die höheren Homologen zutrifft. Hierbei wurde festgestellt, daß der von DE HEMPTINNE (Z. physik. Chem. 13 [1894]. 561) bestimmte  $k_s^{25}$ -Wert für Valeriansäureester dem Isovaleriansäureester zukommt, was durch Best. der  $k_s^{25}$ -Werte für n-Valeriansäure-, Isovaleriansäure-, Methyläthyllessigsäure- u. Trimethyllessigsäureester gefunden wurde. Weiter untersucht wurde die saure Hydrolyse des  $\alpha$ -Oxy-n-buttersäureesters u. der 3 folgenden homologen Ester; durch die Hydroxylsubstitution der der COOH-Gruppe benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe wird die Hydrolysegeschwindigkeit des Esters nicht nennenswert beeinflußt u. die Geschwindigkeit der Homologen ist, angefangen vom Buttersäurederiv., die gleiche. Von etwas größerem Einfl. scheint der Übergang der Fettsäure in die entsprechende  $\alpha$ -Oxosäure zu sein, wie die  $k_s^{25}$ -Werte von Brenztraubensäure-, Propionylameisensäure- u. n-Butrylameisensäureester zeigen, doch beeinflußt auch in diesem Falle die Verlängerung der C-Kette beim Übergang von Propionyl- zur n-Butrylameisensäure nicht mehr den  $k_s$ -Wert. Eine in der  $\alpha$ -Stellung stehende Methoxygruppe bewirkt eine starke Herabsetzung des  $k_s$ -Wertes, doch wurde auch hier bei den Messungen am  $\alpha$ -Methoxy-n-buttersäure-,  $\alpha$ -Methoxy-n-valeriansäure- u.  $\alpha$ -Methoxy-n-capronsäuremethylester die Beobachtung gemacht, daß die Hydrolysegeschwindigkeit dieselbe ist. Schließlich wurden noch die Äthylester der Acrylsäure, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure u.  $\delta$ , $\epsilon$ -Hexensäure untersucht; aus den Messungen ging hervor, daß der Doppelbindung nur in  $\alpha$ -Stellung zur Carbaldehydgruppe eine merkliche Wrkg. zukommt, die jedoch dann eine sehr starke ist, wie der Vgl. der  $k_s$ -Werte des Propionsäureesters u. des Acrylsäureesters zeigt.

Versuche. Beschrieben wird zunächst die Technik der Unters. u. sodann wird näher auf die Darst. der  $\alpha$ -Methoxysäuremethylester eingegangen, die nach DUVILLIER (1879) auf dem Wege n-Fettsäure  $\rightarrow$   $\alpha$ -Bromsäure  $\rightarrow$   $\alpha$ -Bromsäuremethylester  $\rightarrow$   $\alpha$ -Methoxy-

säuremethylester gewonnen wurden; die den Estern entsprechenden Säuren wurden durch Verseifung mit konz. KOH (1:1) erhalten, wobei bei den beiden höheren Homologen zur Einleitung der Rk. Methanol zugegeben werden mußte. Folgende Verbb. werden beschrieben:  $\alpha$ -Methoxy-n-buttersäure, Kp.<sub>8-9</sub> 81,5—83°,  $d^{20}_4 = 1,0486$ ,  $n_{20} = 1,41784$ ,  $n_D^{20} = 1,41999$ ,  $n_B^{20} = 1,42527$ ,  $M_x = 28,37$  (ber. 28,34),  $M_D = 28,50$  (ber. 28,46),  $M_B = 28,81$  (ber. 28,77); Methylester, Kp.<sub>7-6</sub> 144,8—145,2°,  $d^{20}_4 = 0,9753$ ,  $n_{20} = 1,40085$ ,  $n_D^{20} = 1,40333$ ,  $n_B^{20} = 1,40847$ ,  $M_x = 32,90$  (ber. 33,05),  $M_D = 33,08$  (ber. 33,21),  $M_B = 33,45$  (ber. 33,55).  $\alpha$ -Methoxy-n-valeriansäure, Kp.<sub>9-10</sub> 93,0—94,1°,  $d^{20}_4 = 1,0154$ ,  $n_{20} = 1,42143$ ,  $n_D^{20} = 1,42356$ ,  $n_B^{20} = 1,42860$ ,  $M_x = 33,02$  (ber. 32,93),  $M_D = 33,17$  (ber. 33,08),  $M_B = 33,51$  (ber. 33,44); Methylester, Kp.<sub>7-6</sub> 163,7 bis 164,4°,  $d^{20}_4 = 0,9559$ ,  $n_{20} = 1,40684$ ,  $n_D^{20} = 1,40904$ ,  $n_B^{20} = 1,41420$ ,  $M_x = 37,62$  (ber. 37,65),  $M_D = 37,80$  (ber. 37,82),  $M_B = 38,21$  (ber. 38,22).  $\alpha$ -Methoxy-n-capronsäure, Kp.<sub>11-12</sub> 113,2—114,0°,  $d^{20}_4 = 0,9926$ ,  $n_{20} = 1,42595$ ,  $n_D^{20} = 1,42819$ ,  $n_B^{20} = 1,43362$ ,  $M_x = 37,71$  (ber. 37,53),  $M_D = 37,89$  (ber. 37,70),  $M_B = 38,31$  (ber. 38,10); Methylester, Kp.<sub>7-6</sub> 182,8—183,5°,  $d^{20}_4 = 0,9434$ ,  $n_{20} = 1,41241$ ,  $n_D^{20} = 1,41464$ ,  $n_B^{20} = 1,41931$ ,  $M_x = 42,30$  (ber. 42,25),  $M_D = 42,50$  (ber. 42,44),  $M_B = 42,96$  (ber. 42,89). (Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A 48. Nr. 4. 17 Seiten. 1938. Åbo [Turku], Univ.)

SCHICKE.

Philip G. Stevens, Die Umlagerung von  $\alpha$ -Oxycarbonylverbindungen. Es wird gefunden, daß  $\alpha$ -Oxy-p-chlorbenzylbenzylketon (I) durch Einw. von Alkalien zu Benzyl- $\alpha$ -oxy-p-chloracetophenon (II) isomerisiert wird u. umgekehrt. Es liegt also eine Gleichgewichtsrk. vor. Die Befunde stützen den von HIBBERT (vgl. C. 1939. I. 4612) für die Ligninbildg. aus Guajacol u. Pyruvinaldehyd angenommenen Rk.-Mechanismus. Bzgl. der I  $\rightleftharpoons$  II-Umlagerung wird angenommen, daß ein Dienol als Intermediärprod. auftritt. Bei der Einw. von starken Alkalien werden aus I p-Chlorbenzoesäure (III) u.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -p-chlorphenyl- $\beta$ -phenylpropionsäure (IV) erhalten:



Versuche.  $\alpha$ -Oxy-p-chlorbenzylbenzylketon (I),  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$ , aus  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxy-p-chlorbenzoylpropionsäure u. aus p-Chlorbenzaldehydcyanhydrin u. Benzylmagnesiumchlorid, aus 95°/sig. A. Nadeln, F. 125,5—126°. —  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -p-chlorphenyl- $\beta$ -phenylpropionsäure (IV),  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$ , aus Ä. u. Lg., F. 201—202° (Zers.); Dichromat-oxidation in Essigsäure liefert p-Chlordesoxybenzoin (F. 104,5—105,2°). — Benzyl-p-chloracetophenon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OCl}$ , aus der Benzalverb. durch Red. mit ADAMSEMCH Katalysator in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , aus Lg. Platten, F. 75—76°. — Benzyl- $\alpha$ -brom-p-chloracetophenon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OClBr}$ , F. 92—93°. — Benzyl- $\alpha$ -oxy-p-chloracetophenon (II) durch Verseifung des vorst. Bromids in wss. A. mit  $\text{NaHCO}_3$ , aus Chlf. u. Lg., F. 43—44°; in allen Lösungsmitteln außer W. u. Lg. leicht löslich. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1714—16. Juli 1939. Cambridge, Mass., Harvard Univ. u. Montreal, Mc Gill Univ.)

H. ERBE.

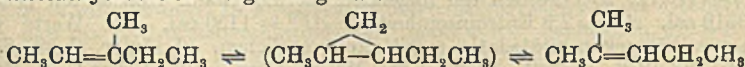
A. L. Glasebrook und W. G. Lovell, Die Isomerisierung von Cyclohexan und Methylcyclopentan. Die Rk. von Cyclohexan (I) oder Methylcyclopentan (II) in Ggw. von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  führt zu einem Gleichgewichtsgemisch dieser beiden KW-stoffe. Im Falle des I treten zu 5% bezogen auf das isomerisierte I, Nebenrkk. ein. Mit  $\text{AlBr}_3$  reagiert I unter Teerbildg. u. Gasentwicklung. Unter den Prodd. werden Isobutan, Isopentan u. isomere Hexane gefunden. Die Gleichgewichtskonstanten für die Isomerisierungsrk. werden in 10°-Intervallen zwischen 25 u. 77,4° bestimmt. Im Gleichgewichtsgemisch sind bei 25° 12,5 u. bei 77,4° 25,6% II enthalten. Für die Rk. I (fl., 25°)  $\rightarrow$  II (fl., 25°) werden die folgenden thermodynam. Konstanten bestimmt:  $\Delta H = 3510$  cal,  $\Delta S = 7,9$  Entropieeinheiten,  $\Delta F^0 = 1150$  cal. Die Werte werden mit den aus Wärmekapazitätsdaten ermittelten verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1717—20. Juli 1939. Detroit, Mich., Gen. Motors Corp., Res. Labor.) H. ERBE.

E. Urion und E. Baum, Untersuchung eines Isomereypaares. Durch katalyt. Zerkfall an Cu wird aus Vinylphenylglykol u. a. ein Gemisch der beiden isomeren Carbinole Phenylpropionylcarbinol (I) u. Benzoyläthylcarbinol (II) erhalten. Ausgehend von den synthet. hergestellten reinen Verb. wird die Stabilität der beiden Carbinole untersucht. Beim Erwärmen wandelt sich II in das stabilere I um; die Umwandlung wird

durch OH-Ionen katalysiert. Überführung von II in das Oxim oder Semicarbazon liefert zunächst ein Öl, das beim Animpfen mit den kryst. Derivv. von I auskrystallisiert, wobei infolge von Isomerisierung stets die Derivv. von I erhalten werden. Mit Isoocyanat erhält man in beiden Fällen das gleiche *Phenylurethan* vom F. 164°, welches als Deriv. von II aufzufassen ist u. beim Erhitzen über den F. unter Bldg. des *Diphenylurethans* vom F. 235° rekrystallisiert. — *Benzoyläthylcarbinol* (II) aus Monobrombutyrophenon, Kp.<sub>0</sub> 143°; n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,538; D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 1,081; MR. 48,0. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. II. 774—78. 1938.) REITZ.

**Seymore Goldwasser und Hugh S. Taylor**, *Katalytische Dehydratation von aliphatischen Alkoholen mit 6—8 Kohlenstoffatomen*. (Vgl. C. 1939. II. 1670.) Es wird eine Vorr. u. ein Verf. beschrieben, die die Trennung von Isomeren ermöglichen, die bei der Dehydratation von Alkoholen entstehen. Als Katalysatoren werden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub> (9:1), UO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gel u. ThO<sub>2</sub> verwendet. Die untersuchten Alkohole sind *Hexanol-1* (I), *2-Äthylbutanol-1* (II), *2,4-Dimethylpentanol-1* (III), *2,4-Dimethylpentanol-3* (IV) u. *2-Äthylhexanol-1* (V). Bei der Dehydratation von I an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden bei 398° unter gewissen Bedingungen *cis*- u. *trans-4-Methylpenten-2* (VI) (0,5 bzw. 1,5%), *2-Methylpenten-1* (VII) (1,1%), *Hexen-1* (VIII) (20%), *3-Methylpenten-2* (IX) (36%), *2-Äthylbuten-1* (X) (9%), *2-Methylpenten-2* (XI) (6%), *Hexen-3* (XII) (3%), *3-Methylpenten-2* (XIII) (5%) u. Polymere (12%) erhalten. Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit führt zu einem Rückgang der VIII-Bldg. zugunsten der anderen isomeren Hexene. Je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist, desto weniger Hexanol wird umgesetzt, u. es entstehen mehr Polymere. Ein Äther wird im Polymeren nur bei sehr raschem Vorbeiströmen gefunden. Das Polymere stellt ein bei 200—250° sd. gelbes Öl dar. Die Eigg. deuten auf Anwesenheit eines Dodekalens hin. — Die Art der Darst. des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat auf den Rk.-Verlauf wenig Einfluß. Reines UO<sub>2</sub> erweist sich als inakt., ein UO<sub>2</sub>-Zusatz zum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bewirkt nur eine Abschirmung der Katalysatoroberfläche. An ThO<sub>2</sub> geht die Isomerisierung unter Verschwinden der intermediären Isomeren erheblich rascher vor sich als an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das gesamte VIII wird zu XIII isomerisiert (vgl. auch nachst. Ref.). An Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tritt neben der Dehydratation auch Dehydrierung ein. So entsteht *Bzl.* aus dem VIII, u. einige der gebildeten Olefine unterliegen der Hydrierung. Bei Zumischung von W.-Dampf werden die Olefine unter Bldg. von beträchtlichen CO<sub>2</sub>-Mengen oxydiert. — Temp.-Erhöhung bewirkt im wesentlichen nur verstärkte Zers.; an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jedoch werden durch Temp.-Steigerung auf 460° ausgezeichnete Dehydrierungsbedingungen gefunden; das Hauptprod. ist Benzol. Als prim. Dehydratationsprodd. werden an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten: Aus I VIII, VII, VI; aus II VIII, IX, X, XI, XII; aus *Heptanol-4* *Hepten-3*, *2-Äthylpenten-1*, *2-Methylhexen-2*, aus III *4-Methylhexen-2*, *2,4-Dimethylpenten-2* (XIV), *3,4-Dimethylpenten-2* (XV); aus IV *2-Methylhexen-3*, XIV, XV; aus V *2-Methylhepten-2*, *3-Methylhepten-2*, *4-Methylhepten-4* u. *Octen-3*. Die Beziehungen zwischen der Struktur der Alkohole u. der Dehydratationsleichtigkeit werden diskutiert; die letztere steht in engem Zusammenhang mit dem Vorhandensein eines sek. H-Atoms an dem zur OH-Gruppe β-ständigen C-Atom. Bzgl. des Rk.-Mechanismus wird angenommen, daß als Intermediärstufen 3-gliedrige Ringssysteme auftreten. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1751—61. Juli 1939. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.) H. ERBE.

**Seymore Goldwasser und Hugh S. Taylor**, *Isomerisierung von Alkenen an Aluminium- und Thoriumoxyd*. Im Anschluß an die in der vorst. referierten Arbeit gemachten Beobachtungen wird die Isomerisierung von Olefinen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub> u. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakten untersucht. Die Art der Darst. des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat auf den Verlauf der Dehydratation von *Hexanol-1* u. auf die Isomerisierung von *Hexen-1* nur geringen Einfluß. Die Isomerisierungsprodd. sind, abgesehen von den Polymeren, die gleichen Verb., die auch bei der Hexanoldehydratation (vgl. vorst. Ref.) entstehen. Die l. c. beobachtete Abhängigkeit der Zus. der Rk.-Prodd. von der Strömungsgeschwindigkeit des Alkohols beruht auf der Isomerisierung der gebildeten Olefine. Bei etwa 400° werden die Isomerisierungsprodd. der meisten im vorst. Ref. erwähnten C<sub>6</sub>-KIV-stoffe untersucht. Der angenommene Rk.-Mechanismus ist ähnlich dem für die Deutung der Alkoholdehydratation vorgeschlagenen:



Die Tatsache, daß keine Verb. wie 4-Methylpenten-2 entsteht u. daß dieses nicht isomerisiert wird, zeigt, daß CH<sub>3</sub>-Gruppen nur unter diesen Bedingungen über die Doppelbindung hinwegwandern können. Die Reihenfolge der Stabilität einiger Olefine bei 400° ist: *trans-3-Methylpenten-2* > *2-Äthylbuten-1* > *cis-3-Methylpenten-2* > *2-Methylpenten-2* > *2-Methylpenten-1* > *Hexen-1*. — *trans-3-Methylhexen-2* > *2-Äthyl-*

*penten-1* > *cis-3-Methylhexen-2* > *2-Methylhexen-2* > *2-Methylhexen-1* > *Hepten-1*.  
(J. Amer. chem. Soc. 61. 1762—65. Juli 1939.) H. ERBE.

Seymore Goldwasser und Hugh S. Taylor, *Aromatisierung von Heptan, Hepten und Hexenisomeren an Chromoxyd*. Bei 390° entwickelt Cyclohexen (I) an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quantitativ H<sub>2</sub>; die H<sub>2</sub>-Abspaltung hört unterhalb von 300° gänzlich auf; jedoch wird, infolge eines Selbstoxydations-Red.-Prozesses bis auf 200° herab Bzl. gebildet. Ohne Anwendung eines Katalysators liefert Cyclohexan bei 500° 25% Bzl., 40% H<sub>2</sub> u. 22% Äthan; Zers. tritt dabei nicht ein. Selbst bei Temp. > 490° hat W.-Dampf auf das Cycloolefin keinen Einfl., obgleich n-Heptan u. andere aliph. KW-stoffe unter diesen Bedingungen oxydiert werden. Cyclohexadien verhält sich wie I, mit dem Unterschied, daß noch bei 175° H<sub>2</sub> entwickelt wird. Noch bei 95° werden 33% Bzl. erhalten. — Die Aromatisierung von n-Heptan wird an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. ThO<sub>2</sub> untersucht; an den beiden letzteren Kontakten wird prakt. kein aromat. Prod. erhalten, an etwas Fe enthaltenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur rund 2%. Weiterhin werden am Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt ausgeführte Verss. mit 5-Methylhexen-2, Hepten-3, Hepten-1, 2-Methylpenten-2, trans-3-Methylpenten-2, 2-Äthylbuten-1 u. Octen mitgeteilt. Die Ergebnisse zeigen, daß zur Aromatisierung von aliph. KW-stoffen die Anwesenheit eines Dehydrierungskatalysators erforderlich ist. Die Struktur der Olefine wird zur Kontaktvergiftung, zur Aromatisierung sowie zur Disproportionierung in Beziehung gesetzt. Die bzgl. der Isomerisierung gewonnenen Erkenntnisse stimmen mit den Befunden an anderen Katalysatoren überein. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1766—69. Juli 1939.) H. ERBE.

B. A. Kasanski und A. F. Plate, *Katalytische Aromatisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe an platinierter Kohle*. (Vgl. C. 1939. II. 1261.) Folgende KW-stoffe wurden hergestellt u. im N<sub>2</sub>-Strom über akt. Kohle mit 11,5—2,5% Pt bei 310—315° geleitet: n-Hexan (gab ca. 1,7% Bzl.), 2-Methylhexan (gab 5,4% Aromaten, nachgewiesen Toluol), 3-Methylheptan (3,5% Aromaten, Äthylbenzol, o- u. p-Xylol), 4-Methylheptan (4% Aromaten, m-Xylol), 4-Methyloctan (2,7—3,6% Aromaten, n-Propylbenzol u. m-Methyläthylbenzol). Diisooxyl mit H<sub>2</sub> über Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei 300—350° geleitet, lieferte bis zu 25% an Aromaten verschied. Zusammensetzung. (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9. 496—502. 1939. Akad. d. Wissensch., Organ.-chem. Inst.) ANDRUSSOW.

W. Gutyrja, *Über den Mechanismus der Einwirkung von Schwefelsäure auf Olefine*. (Vgl. C. 1939. I. 4273.) Isopropyl-, n-Butyl- u. Isoamylalkohol wurden mit 6—10-facher Menge 88—98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemischt u. die gebildeten Olefine u. Paraffine bestimmt. Bei Temp. unter 5° fand keine Hydrierung zu Paraffin statt, während eine Polymerisation nach ca. 9 Stdn. festzustellen war. Bei 20—50° traten neben wachsenden Mengen (20—50%) Olefinen auch Paraffine (27—13%) auf. Die zur Bldg. von Paraffinen führende Hydrierungsrk. ist stets mit einer vorherigen tiefgreifenden Dehydrierung verknüpft. Bei 100° geht jedoch die letztere so schnell vor sich, daß eine Hydrierung nur in geringem Maß stattfindet; es tritt eine starke Polymerisation auf. (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9. 221—27. 1939. Baku, Kujbyschew-Inst.) ANDRUSSOW.

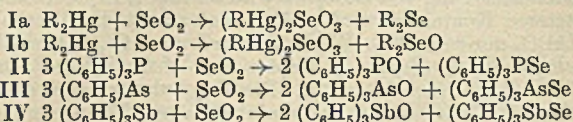
L. Palfray, *Über die katalytische Hydrierung von Naphthalin und Naphtholen*. Ausführliche Mitt. zu der C. 1939. I. 1969 referierten Arbeit. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. I. 117—23. 1938.) H. ERBE.

A. W. Losowoi und M. K. Djakowa, *Über die Hydrierungsgeschwindigkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe*. III. *Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution der Kohlenwasserstoffe*. (II. vgl. C. 1938. II. 2250.) Die Hydrierung des aromat. Kerns im H<sub>2</sub>-Strom an Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren verläuft bei den Benzolhomologen von Toluol bis n-Octylbenzol mit ein u. derselben Geschwindigkeit. Die Vgl. zwischen n-Amylbenzol u. Isoamylbenzol wie zwischen p-n-Propyltoluol u. p-Cymol zeigten, daß die Verzweigungen in der Seitenkette keinen Einfl. auf die Hydrierung haben. Gleich schnell werden o-Xylol, Tetralin u. o-n-Propyltoluol hydriert. Als Regel folgt, daß weder die Größe, noch die Konfiguration der Alkylgruppen die Geschwindigkeit der H-Anlagerung an den Bzl.-Kern wesentlich beeinflussen. Dagegen hat die Zahl der Alkylgruppen einen großen Einfl.: bei Einführung der 2. u. 3. Seitenkette fällt die Hydrierungsgeschwindigkeit jeweils um die Hälfte, bei weiteren noch stärker. Die p-Stellung bewirkt eine geringere Hemmung als die o- u. m-Stellung. (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9. 895—904. 1939. Akad. d. Wiss. USSR.) ANDRUSSOW.

Shigeru Tsutsumi, *Untersuchungen über Katalysatoren für die Synthese flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff*. IV. *Nach der Röstmethode hergestellte Katalysatoren*. 2. (III. vgl. C. 1939. II. 992.) Verwendete Katalysatoren: Co—18% ThO<sub>2</sub>; Co—12% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> u. Co—20 bis 24% Mn auf Kieselgurträgern. Verglichen mit den nach der Fällungsmeth. hergestellten Katalysatoren ähnlicher Zus.

ist die optimale Red.-Temp. für die nach der Röstmeth. hergestellten Cu-freien Katalysatoren niedrig, ihre Aktivität bei gleichem Kieselgurgeh. geringer u. die Abnahme ihrer Aktivität bei Erhöhung der Red.-Temp. groß. Die optimale Red.-Temp. wird durch Zusatz einer beträchtlichen Menge Kieselgur nur wenig erhöht. (Sci. Pap. Inst. physico. chem. Res. 36. 47—52. Mai 1939. Kawaguchi, Saitama, Imp. Fuel Res. Inst. [Orig.: engl.].) REITZ.

N. N. Melnikow und M. S. Rokitzkaja, *Über den Mechanismus der Oxydation von organischen Verbindungen mit Selendioxyd*. III. Oxydation von metallorganischen Verbindungen. (II. vgl. C. 1938. II. 2913.) Die Oxydation von metallorgan. Verb. mit  $\text{SeO}_2$  wird an *Dialkylquecksilber* (Ia u. b), *Triphenylphosphin* (II), *Triphenylstibin* (III) u. *Triphenylarsin* (IV) verfolgt u. folgender Rk.-Verlauf für die einzelnen Verss. festgestellt:



Die Rk. II verläuft wahrscheinlich über die Teilrkk.:

$$2 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} + \text{SeO}_2 \rightarrow 2 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} + \text{Se} \quad \text{u.} \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} + \text{Se} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSe} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2$$

wobei die Selenide des *Triphenylphosphins*, *Triphenylarsins* u. *Triphenylstibins* mit überschüssigem  $\text{SeO}_2$  zu freiem Se u. entsprechendem Oxyd (z. B. *Triphenylphosphin*-oxyd) reagieren. Die Rk. Ib verläuft als teilweise Nebenreaktion.

Versuche. *Diäthylquecksilber* +  $\text{SeO}_2$ , bei 48—50° führt nach 3 Stdn. zu *Diäthylselenid* u.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg})_2\text{SeO}_3$ , Zers. bei 200°. — *Dipropylquecksilber* +  $\text{SeO}_2$ , bei 60°, 1/2 Stde. führt zu  $(\text{C}_6\text{H}_7\text{Hg})_2\text{SeO}_3$ , Zers. bei 220—230°. — *Dibutylquecksilber* +  $\text{SeO}_2$  bei 60°, 1,2 Stdn. führt zu  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{Hg})_2\text{SeO}_3$ , Zers. bei 172°. — *Diisoamylquecksilber* +  $\text{SeO}_2$ , bei 100°, 1/2 Stde. führt zu  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Hg})_2\text{SeO}_3$ , Zers. bei 240—250°. — *Triphenylphosphin* +  $\text{SeO}_2$  in trockenem Bzl. führt zur Isolierung von *Triphenylphosphinoxyd* u. freiem Se, da durch das überschüssige  $\text{SeO}_2$  das Selenid schon in der Kälte zum Oxyd oxydiert wird. — *Triphenylarsin* +  $\text{SeO}_2$  im trockenen Bzl. führt zu einem Gemisch mit 10—15% *Triphenylarsinselenid*. — *Triphenylstibin* +  $\text{SeO}_2$  zu einem Gemisch mit 35% *Triphenylstibinselenid* (berechnet nach dem Se-Geh.). Die mehrfache Umkrystallisation führt in beiden Fällen zu dem entsprechenden reinen Oxyd. (Химический Журнал. Серия А. Журнал Общей Химии [Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem.] 8 (70). 834—38. Mai 1938.) v. FÜNER.

Georges Arditti, *Über die Autoxydation des n-Hexadecans*. (Vgl. C. 1935. II. 3083.) In Fortsetzung früherer Unterss. wird der Temp.-Einfl. auf die Oxydation des n-Hexadecans im heterogenen Syst. bei Temp. von 100—152° untersucht. Der Temp.-Koeff. beträgt  $1,96 \pm 0,01$ . Aus der ARHENIUS-Gleichung wird die mittlere Aktivierungsenergie  $Q$  zu 21,2 kcal berechnet. Obgleich der Rk.-Verlauf ziemlich komplex ist, läßt sich aus der kontinuierlichen Änderung der Rk.-Geschwindigkeit u. aus der Konstanz von  $Q$  folgern, daß unter den innegehaltenen Bedingungen von allen möglichen Rkk. die am langsamsten verlaufende im ganzen untersuchten Temp.-Bereich die gleiche ist. (C. R. hebđ. Séances Acad. Sci. 207. 155—57. 11/7. 1938.) H. ERBE.

B. Dain, W. Baschtawenko und A. Schwarz, *Autoxydation der Oxalate und die Frage über die Natur der sogenannten aktiven Oxalsäure*. Es wird bestätigt, daß bei der Oxydation von Oxalat eine chem. aktivierte Form der Oxalsäure entsteht, die zu einer langsamen Rk. mit  $\text{O}_2$  unter Bldg. einer Peroxydverb. fähig ist. Der Prozeß der Autoxydation des Oxalats verläuft so, daß der Geh. an akt. Form während des Rk.-Verlaufes bei Zimmertemp. sich wenig verändert. Die gleiche Rk. wird durch Belichtung hervorgerufen; ferner wird der im Dunkeln durch  $\text{Mn}^{++}$ -Ionen katalysierte Autoxydationsvorgang untersucht. Unter diesen Bedingungen läuft die Rk. nach einer Induktionsperiode an, die bei zunehmender  $\text{Mn}^{++}$ - u. abnehmender  $\text{H}^+$ -Ionenkonz. abnimmt; danach läuft die Rk. mit merklicher Selbstbeschleunigung ab, die um so ausgeprägter ist, je höher der Mn- u. je kleiner der Säuregeh. der Lsg. ist. Der Rk.-Mechanismus wird diskutiert u. eine Kettenrk. angenommen; im Primärschritt werden danach sowohl beim photochem. wie katalyt. Prozeß als Ausgangszentren die Radikale  $\text{HC}_2\text{O}_3$  gebildet, bei der weiteren Entw. der Kette treten ferner OH-Radikale auf, die zur Bldg. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  Anlaß geben; bei der katalyt. Rk. nehmen ferner die Mn-Ionen in charakterist. Weise an der Rk. teil; dabei spielen die Mn-Ionen u. a. die Rolle eines Stabilisators für die Anfangszentren der Kettenrk., wodurch auch die lange Lebensdauer des aktivierten Zustandes bei Oxydation mit Permanganat erklärt wird. (Acta physicochim. URSS 9. 649—64. 1938. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], L. Pissarschewski-Inst. f. physikal. Chem.) v. MÜFFLING.

**N. N. Woroshzow und A. A. Strelzowa, Autoxydation von aromatischen Aminen.** I. *Untersuchungsmethode.* Die  $O_2$ -Aufnahme durch Anilin wurde durch Messen der Sauerstoffmenge verfolgt. Diese Meth. gibt genauere Werte als die Messung des Druckabfalls. (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9. 1015—21. 1939. Moskau, Chem.-Technol. Mendelejew-Inst.)

ANDRUSSOW.

**N. N. Woroshzow und A. A. Strelzowa, Autoxydation von aromatischen Aminen.** II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Autoxydation von *Anilin* u. *Dimethylanilin* verläuft im Dunkeln oder bei diffussem Tageslicht äußerst langsam. Durch das Licht einer Hg-Lampe wird sie stark beschleunigt. Als Rk.-Prodd. treten chinoide Verb. auf. *Thiophen* hemmt die Autoxydation, dagegen bewirken 0,4—0,5% *Nitro-* u. *Aminothiophen*, die als Verunreinigungen des Amins vorkommen, eine baldige Färbung des Produktes. *Dimethyl-* u. *Diäthylsulfid* haben eine geringe hemmende Wrkg., 0,5% Oxalsäure u. *Phenylthioglykolorthocarbonsäure* verhindern die Autoxydation. (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9. 1022—35. 1939.)

ANDRUSSOW.

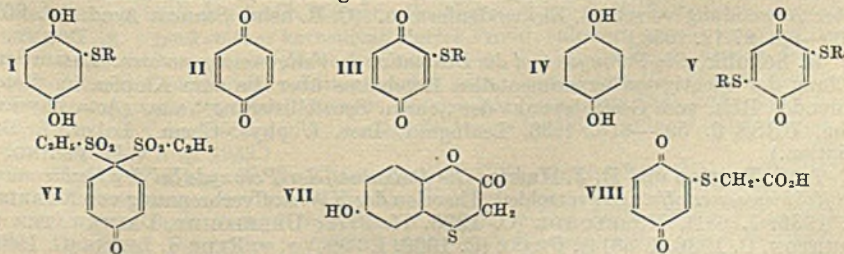
**N. N. Woroshzow und A. A. Strelzowa, Autoxydation von aromatischen Aminen.** III. *Einfluß anorganischer Schwefelverbindungen auf die Oxydation des Anilins und Dimethylanilins.* (II. vgl. vorst. Ref.) *Hyposulfit* u. *Thiosulfat* hemmen stark die Autoxydation des Amins; es genügen Zusätze von ca. 0,2%. Obgleich elementarer S sowie durch Eintragung von Eisen in eine S-Schmelze hergestelltes *Eisensulfid* anti-oxydative Eigg. haben, beschleunigt das aus Eisensulfat mit Ammoniumsulfid ausgefällte Eisensulfid die Autoxydation sehr stark. (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9. 1036—42. 1939.)

ANDRUSSOW.

**T. H. James und A. Weissberger, Oxydationsvorgänge.** XIII. *Die hemmende Wirkung von Sulfit und anderen Verbindungen auf die Autoxydation des Hydrochinons und seiner Homologen.* (XII. vgl. C. 1939. I. 2759.) Es ist in den früheren Mitt. gezeigt worden, daß die Autoxydation von Durohydrochinon u. Pseudocumhydrochinon durch Chinone katalysiert wird. Hiernach kann angenommen werden, daß Sulfit u. andere Verb., die die Autoxydation von Hydrochinon u. seinen Homologen hemmen, dadurch wirken, daß sie die katalyt. wirkenden Chinone entfernen. Wenn diese Annahme zutrifft, muß die Chinonkonz. in einem der Oxydation unterliegenden Hydrochinon-Sulfitgemisch durch die relativen Geschwindigkeiten der bezgl. Bldg. u. Verbrauch von Chinon entgegengesetzt wirkenden Rkk. zwischen Hydrochinon u.  $O_2$  u. zwischen Chinon u. Sulfit bedingt sein. Aus dem umfangreichen Vers.-Material läßt sich folgendes ableiten: Hydrochinone reagieren mit  $O_2$  unter Bldg. von Chinonen u.  $H_2O_2$ ;  $H_2O_2$  oxydiert Sulfit zu Sulfat. Enthält das entstandene Chinon kernständiges H, so setzt es sich mit weiterem Sulfit zu Hydrochinonmonosulfonat um. Dieses wird wiederum zu Chinonmonosulfonat oxydiert, das sich bei Ggw. von kernständigem H zu einem Hydrochinondisulfonat umsetzt. Die Oxydation von Hydrochinon in Sulfitlg. verläuft nicht als einfache Rk. 1. Ordnung; die Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von den Hydrochinon- u.  $O_2$ -Konz. u. vom  $pH$  stimmen gut mit dem mathemat. Ausdruck für die Annahme überein, daß die Wrkg. des Sulfits auf der Entfernung des katalyt. wirksamen Chinons beruht. Die bei allen Vers. beobachtete Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der Sulfitkonz. läßt sich nicht aus dieser Formulierung ableiten. — Die hemmende Wrkg. von Thiolverb. (Cystein, Thioglykolsäure, Thioresol usw.) läßt sich ebenfalls darauf zurückführen, daß diese Verb. Chinon entfernen. (J. Amer. chem. Soc. 61. 442—50. 6/2. 1939. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.)

OSTERTAG.

**J. M. Snell und A. Weissberger, Die Reaktion von Thiolverbindungen mit Chinonen.** Im Zusammenhang mit Unters. über die Hemmung der Autoxydation von Hydrochinonen durch Thiolverb. (s. vorst. Ref.) untersuchen Vff. die Umsetzung von Thiolverb. mit Benzochinon u. substituierten Benzochinonen. Diese Rkk. führen zu einem Gleichgewicht  $I + II \rightleftharpoons III + IV$ ; durch wiederholte Einw. der Thiolverb. entstehen die bei früheren diesbezüglichen Unters. meist erhaltenen disubstituierten



Chinone V. — Die von RÉCSEI (Ber. dtsh. chem. Ges. 60 [1927]. 1836) durch Umsetzung von Chinon mit  $C_2H_5-SH$  in HCl-Eisessig u. nachfolgende Oxydation mit  $KMnO_4$  erhaltene, als VI formulierte Verb. hat nicht die dieser Konst. entsprechende Zus.  $C_{10}H_4O_6S_2$ . — Aus 1 Mol Thioglykolsäure in W. u. 1 Mol Chinon in A. entsteht ein stark saurer Sirup, der bei langem Aufbewahren im Exsiccator oder beim Erhitzen auf  $150^\circ$  in das Lacton VII übergeht u. demnach überwiegend aus Hydrochinonthioglykolsäure besteht. Aus 1 Mol Thioglykolsäure u. 2 Mol Chinon erhält man Chinonthioglykolsäure (VIII). In gleicher Weise reagieren auch andere Chinone, die kernständiges H enthalten. Durochinon wird durch Thioglykolsäure zu Durohydrochinon red.; die Säure wird dabei zum Disulfid oxydiert.

Versuche. *Hydrochinon- $\alpha$ -thioglykolsäurelacton*,  $C_8H_6O_3S$  (VII), durch Einw. von 1 Mol Thioglykolsäure in W. auf 1 Mol Chinon in A., Eindampfen im Vakuum u. Erhitzen des Rückstandes auf  $150^\circ$ . Krystalle aus W. oder verd. A., F.  $169-171^\circ$ . *Chinon- $\alpha$ -thioglykolsäure*,  $C_8H_4O_3S$  (VIII), aus 1 Mol Thioglykolsäure u. 2 Mol Chinon in A., ziegelrotes Pulver aus W., F.  $157-158^\circ$  (Zers.). Gibt bei der Red. mit Zn-Staub u. Eisessig u. Eindampfen im Vakuum VII. — *Chinon- $\alpha$ -thioglykolsäureanilid*, aus Thioglykolsäureanilid u. Chinon in A., Krystalle aus  $C_6H_5Br$ , F.  $175-176^\circ$ . — *Phenylmercapto-p-benzochinon*,  $C_{12}H_8O_2S$ , aus Chinon u. Thiophenol in A. Krystalle aus Lg., F.  $110-112^\circ$ . Gibt bei der Red. mit Zn-Staub u. Eisessig u. Acetylierung mit Acetanhydrid u.  $H_2SO_4$  *Phenylmercaptohydrochinondiäacetat*,  $C_{16}H_{14}O_4S$ , Krystalle aus Hexan, F.  $84-85^\circ$ . — *Bisäthylmercapto-p-benzochinon*, durch Erhitzen von Chinon mit überschüssigem Äthylmercaptan auf  $100^\circ$  im Rohr. Krystalle aus A., F.  $158-159^\circ$ . — *Chinon-bis- $\beta$ -mercapto-propionsäure*,  $C_{12}H_{12}O_6S_2$ , aus Chinon u.  $\beta$ -Mercaptopropionsäure in Äthylalkohol. Rote Krystalle aus Nitrobenzol, F. ca.  $240^\circ$  (Zers.). Daneben entsteht *Chinon- $\beta$ -mercapto-propionsäure*,  $C_9H_8O_4S$ , Krystalle aus Toluol, F.  $165-166^\circ$ ; liefert bei der Red. mit Zn-Staub u. Eisessig *Hydrochinon- $\beta$ -mercapto-propionsäure*, Pulver aus Chlf. + etwas Methanol, F.  $121-123^\circ$ . — *Trimethylhydrochinon- $\alpha$ -thioglykolsäure*,  $C_{11}H_{14}O_4S$ , aus je 1 Mol Pseudocumochinon in A. u. Thioglykolsäure in Wasser. Krystalle aus Toluol, F.  $142^\circ$  (Zers.); erstarrt wieder u. schm. erneut bei ca.  $190^\circ$ . Liefert mit  $FeCl_3$  in verd. HCl *Trimethylchinon- $\alpha$ -thioglykolsäure*,  $C_{11}H_{12}O_4S$ , orange Krystalle aus W., F.  $126-127^\circ$ . — *n-Octadecylisothioharnstoff*, F.  $83-85^\circ$ . Daraus durch Hydrolyse *n-Octadecylmercaptan*, zähfl. Öl, Kp.  $165-170^\circ$ . Liefert mit Pseudocumochinon in A. + Ä. *n-Octadecylmercaptotrimethyl-p-benzochinon*,  $C_{27}H_{46}O_2S$ , orangefrote, wachsartige Krystalle, F.  $71-73^\circ$ . Daraus mit Zn-Staub u. Eisessig *n-Octadecylmercaptotrimethylhydrochinon*,  $C_{27}H_{48}O_2S$ , Pulver aus PAe., F.  $76-77^\circ$ . — Durochinon wird durch Thioglykolsäure in A. zu *Durohydrochinon*, F.  $234-235^\circ$ , reduziert. — *2-Phenylmercapto-3,5-dimethyl-p-benzochinon*,  $C_{14}H_{12}O_2S$ , aus Thiophenol u. p-Xylochinon, Krystalle aus Methanol, F.  $106-107^\circ$ . (J. Amer. chem. Soc. 61. 450-53. 6/2. 1939. Rochester, N. Y., Kodak Research Labor.)

OSTERTAG.

L. Guibiansky, *Die Grenzen für das Auftreten von kalten Flammen bei Diäthyläther*. Das Auftreten von kalten Flammen bei Äther-Luftgemischen wird durch einen sehr empfindlichen Nachw. von Aldehyden festgestellt (Reagens von BALY). Für das Eintreten ergeben sich sehr scharfe Temp.-, Druck- u. Zus.-Grenzen; desgleichen sind der Durchmesser des Rk.-Gefäßes sowie Fremdgaszusatz von charakterist. Einfluß. Die krit. Bedingungen lassen sich durch Anwendung der Gesetze der Kettenrkk. darstellen. Die Erscheinung der kalten Flammen wird dementsprechend als eine Kettenrkk. angesehen, wobei die Kettenverzweigung durch Dissoziation einer intermediär auftretenden instabilen Verb. (vermutlich peroxyd. Charakters) bewirkt wird. (Acta physicochim. URSS 9. 621-34. 1938. Leningrad, Ind. Inst., Labor. f. physikal. Chem.)

v. MÜFFLING.

Rodolphe Viillard, *Über die Entflammung von Gasgemischen durch den elektrischen Funken: Diäthyläther-Luftgemische*. Unters. der Entflammbarkeit von Ä.-Luftgemischen im kondensierten elektr. Funken bei verschied. Spannungen, Kapazitäten u. Ä.-Konz. unter Anwendung verschied. Elektrodenformen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 1405-08. 27/12. 1938.)

BOHNE.

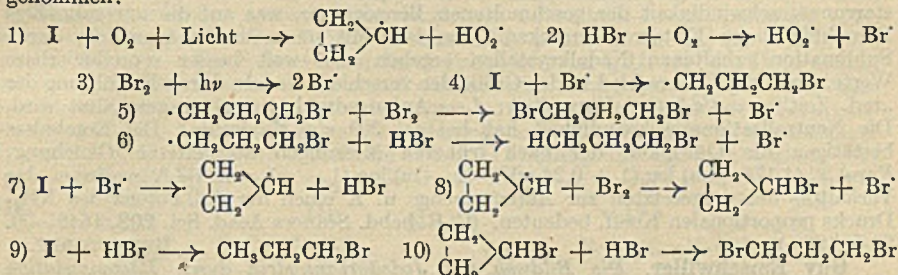
A. Sokolik, *Die Peroxyde und die Detonation in Verbrennungsmotoren*. Zusammenstellung der wichtigsten experimentellen Ergebnisse über die zum Klopfen im Motor führenden Rkk. vom Gesichtspunkt der „chem. Sensibilisierung“ aus. (Acta physicochim. URSS 9. 593-616. 1938. Leningrad, Inst. f. phys. Chem., Labor. f. Detonation.)

v. MÜFFLING.

A. C. Egerton und E. J. Harris, *Die Bedeutung der Peroxyde bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe*. Die verschied. Theorien der KW-stoffverbrennung von NORRISCH (C. 1936. I. 981), UBELOHDE (C. 1936. II. 3772; UBELOHDE, DRINKWATER u. EGERTON, C. 1936. I. 5014), PEASE (C. 1936. I. 3995) u. v. ELBE u. LEWIS (C. 1938.

II. 3227) werden gegenübergestellt u. die bisherigen experimentellen Unterss. zur Feststellung der Natur der Alkoxyperoxyde u. ihrer Bedeutung bei der langsamen Verbrennung der KW-stoffe (bes. über die Oxydation von Propan u. den Zerfall von Alkoxyperoxyden) zusammengefaßt. Die Bedeutung von Oberflächenrkk. sowie die enge Verknüpfung der kalten Flammen u. der Entflammung mit einer Explosion infolge Überschreitens einer krit. Peroxydkonz. werden betont. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. II. 1123—32. 1938.) REITZ.

M. S. Kharasch, M. Z. Fineman und F. R. Mayo, *Der Sauerstoffeffekt bei der Reaktion von Cyclopropan mit Brom und Bromwasserstoff*. Nachdem früher (vgl. C. 1937. II. 1982. 1939. I. 3145) ein Sauerstoff- u. Peroxydeffekt bei der Bromierung arom. Verb. festgestellt worden ist, wird eine Neuunters. der Rkk. von Cyclopropan (I) mit Br<sub>2</sub> u. HBr vorgenommen. Die Bromierungsrk. wird bei 10-fachem I-Überschuß bei kombinierter Einw. von O<sub>2</sub> u. Licht stark beschleunigt. Ebenso verläuft die Rk. mit HBr bei Ggw. von O<sub>2</sub> viel rascher ab; sie wird jedoch nicht photochem. beschleunigt. Organ. Peroxyde, wie *Ascaridol* u. *Benzoylperoxyd* wirken ähnlich wie O<sub>2</sub>. Bei Abwesenheit von O<sub>2</sub> verläuft die Bromierung im Licht äußerst langsam. Als Inhibitoren der photochem., durch O<sub>2</sub> katalysierten Bromierung erweisen sich A. u. Isoamylnitrit. Die Rk. von I mit HBr wird bei Abwesenheit von O<sub>2</sub> durch W., Essigsäure, Thiophenol u. Brenzcatechin beschleunigt. Für die Bromierung wird folgender Mechanismus angenommen:



Rkk. 1—3 leiten die Rk.-Ketten ein. Rk. 7 erklärt die leichte Bldg. von HBr u. in 6, 8 u. 9 entstehen die beobachteten Rk.-Produkte. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2139—42. Aug. 1939. Chicago, Ill., Univ., G. H. Jones Labor.) H. ERBE.

M. S. Kharasch und Herbert C. Brown, *Chlorierungen mit Sulfurylchlorid*.

I. Die peroxydkatalysierte Chlorierung von Kohlenwasserstoffen. Die Chlorierung von organ. Verb. kann durch Spuren von organ. Peroxyden (Lauroyl- u. Benzoylperoxyd) katalysiert werden:  $\text{RH} + \text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{RCl} + \text{SO}_2 (\uparrow) + \text{HCl} (\uparrow)$ . Nach diesem Verf. lassen sich die verschiedensten organ. Verb. im Dunkeln viel besser u. rascher chlorieren als mit Cl<sub>2</sub> im Licht. Es werden Verss. ausgeführt mit *Cyclohexan*, *n-Heptan*, *n-Propylchlorid*, *n-Butylchlorid*, *Äthylchlorid*, *Propylchlorid*, *symm. Tetrachloräthylen*, *Chlf.* u. *n-Propylbromid*. Allg. wird festgestellt, daß bei der Substitution sek. C-Atome vor prim. bevorzugt sind. Ein 2. Cl-Atom geht möglichst weit von dem ersten weg. Die Einführung eines 2. Cl-Atoms an ein bereits chloriertes C-Atom ist schwierig, u. ein 3. läßt sich überhaupt nicht einführen. Ein Br-Substituent wird nicht durch Cl ersetzt. — Auch die Chlorierung in der arom. Seitenkette geht leicht vor sich, wie Verss. mit *Toluol*, *p-Chlortoluol*, *Äthylbenzol*, *Isopropylbenzol*, *tert. Butylbenzol*, *m-Xylol* u. *Triphenylmethan* zeigen. Die Unters. der Chlorierung von Toluol mit überschüssigem SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt, daß auch hier maximal nur 2 Cl-Atome pro C-Atom aufgenommen werden. Sowohl Äthyl- als auch Isopropylbenzol werden hauptsächlich in der α-Stellung der Seitenkette chloriert. Eine Chlorierung von Diphenylmethan u. Nitrotoluolen nach dieser Meth. gelingt nicht. Das neue Verf. ist von bes. Bedeutung für die Seitenkettenchlorierung in Moll. mit reakt. Kernen. So wird *m-Xylol* in der Seitenkette ohne gleichzeitige Bldg. irgendwelcher kernsubstituierter Prodd. chloriert, u. aus *tert. Butylbenzol* wird leicht *β-Chlor-tert.-butylbenzol* erhalten, eine Verb., die durch direkte Einw. von Cl<sub>2</sub> auf den KW-stoff nicht erhalten werden kann. — Aus dem Rk.-Verlauf geht hervor, daß die langsame Zers. des Peroxyds bei der Rk.-Temp. zur Einleitung eines Kettenmechanismus Veranlassung gibt, an dem Cl-Atome beteiligt sind. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2142—49. Aug. 1939.) H. ERBE.

Cheves Walling, M. S. Kharasch und F. R. Mayo, *Der Peroxydeffekt bei der Addition von Reagenzien an ungesättigte Verbindungen*. XX. Die Addition von Bromwasserstoff an *Butin-2* und *2-Brombuten-2*. (XIX. vgl. C. 1939. I. 4451.) Bei Abwesenheit von O<sub>2</sub> u. Peroxyden wird HBr an *Butin-2* (I) unter Bldg. von *2,2-Dibrombutan*



addiert. Unter dem Einfl. von peroxyd. Katalysatoren (Vers. mit Ascaridol) entsteht racem. 2,3-Dibrombutan; dieses Prod. entsteht bes. leicht, wenn gleichzeitig die n. Rk. durch Zusatz eines inerten Lösungsm. (Pentan) zurückgedrängt wird. Auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials ist anzunehmen, daß anomale Addition an alle äthylen. Bindungen erfolgen kann mit folgenden Ausnahmen: 1. Verb., in denen durch symm. Substitution durch Gruppen von ziemlich gleicher Elektronegativität eine geringe Polarität der Doppelbindung bedingt ist. 2. Verb., in denen Konjugation zwischen der olefin. Bindung u. Carbonyl- u. ähnlichen Gruppen besteht. 3. Verb., bei denen die anomale Addition durch eine sehr rasche n. Addition maskiert wird, wie es z. B. beim II der Fall ist. Die wahrscheinlich als Kettenrk. verlaufende anomale Rk. wird durch Verdünnen kaum verlangsamt. — *Butin-2*, aus  $C_2H_5Na$ ,  $NaNH_2$  u. Dimethylsulfat in fl.  $NH_3$  bei  $-60$  bis  $-70^\circ$  in 41%ig. Ausbeute, hat  $Kp_{754}$  27,0 bis  $27,4^\circ$ , F.  $-28$  bis  $-27^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,3920$ . (J. Amer. chem. Soc. **61**. 1711—13. Juli 1939. Chicago, Ill., Univ.)

H. ERBE.

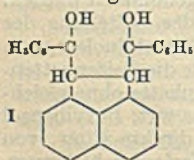
**Dora Markowska und Gabriel Valensi**, *Über die Bildungsgeschwindigkeit von Ammoniumbenzoat*. Als Beispiel für die bei der Oxydation des Ni (C. 1936. II. 2847) untersuchte allg. Rk.:  $A$  (fest) +  $B$  (gasf.)  $\rightarrow$   $C$  (fest) wird die Bldg. des Ammoniumbenzoats aus Benzoesäure u. Ammoniak durch Messung des  $NH_3$ -Vol. oder des Druckes zwischen 0 u.  $50^0$  kinet. verfolgt. Bei konstanter absorbierender Oberfläche ändert sich die Geschwindigkeit der  $NH_3$ -Bindung weitgehend mit der Reinheit u. der Erstarrungsgeschwindigkeit der geschmolzenen Benzoesäure, was auf die unregelmäßige Porenldg. beim Erstarren zurückzuführen ist. Mit unzusammenhängenden, durch Sublimation erhaltenen Nadelkristallen ergeben sich weit besser reproduzierbare Werte, wenn der Unterschied in der Größe der verschied. Nadeln durch Einführung der „red. Zeit“  $\tau = t/d_0^2$  ( $t$  = Einw.-Zeit;  $d_0$  = Anfangsdurchmesser) ausgeschaltet wird. Die Neutralisationsgeschwindigkeit hat bei ca.  $30^0$  ein Maximum. Die Ergebnisse bestätigen die Gültigkeit der nach früheren Messungen abgeleiteten Gleichung:  $F(m) = (4,176 + m) \log(1 + 0,24m) + (1 - m) \log(1 - m) = K \cdot t/d_0^2$ , worin  $m$  das Verhältnis der umgesetzten zur Anfangsmenge u.  $K$  einen der 0,6. Potenz des  $NH_3$ -Drucks proportionalen Koeff. bedeuten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **208**. 1648—50. 22/5. 1939.)

BERNSTORFF.

**Guy Emschwiler**, *Die Bildung von Jodsäureanhydrid durch Photooxydation organischer Jodverbindungen; Photooxydation von festem Jodoform und Tetraiodkohlenstoff*. (Vgl. C. 1938. II. 286.) Vf. bestrahlt festes  $CHJ_3$  u.  $CJ_4$  u. stellt dabei die Entstehung von  $J_2O_5$  fest. Bei den Verss. mit  $CHJ_3$  erhält er nur wenig  $J_2O_5$ , da dies bereits in der Kälte mit  $CHJ_3$  reagiert. Mischungen von  $CHJ_3$  u.  $J_2O_5$  können sehr heftig explodieren.  $CJ_4$  oxydiert sich bereits im Dunkeln, das Licht wirkt auf diese Rk. nur noch beschleunigend. Allerdings findet im Dunkeln keine Bldg. von  $J_2O_5$  statt, sondern nur bei Belichtung u. zwar etwa 2%  $J_2O_5$ , bezogen auf die gesamte freigemachte Jodmenge. Die Bldg. von  $J_2O_5$  geschieht nicht direkt, sondern über ein Additionsprod. von  $O_2$  mit der organ. Jodverb., etwa:  $CH_3JO_2$ ,  $CH_2J_2O_2$ ,  $CHJ_3O_2$ ,  $CJ_4O_2$  usw. (entsprechend den Verb. in der arom. Reihe). Diese Additionsverb. dissoziieren dann, etwa nach:  $CH_2J_2O_2 \rightarrow CH_2O + J_2O$ .  $J_2O$  reagiert dann entweder mit der organ. Jodverb., oder es oxydiert sich weiter zu  $J_2O_5$ , wobei letztere Rk. durch das Licht begünstigt wird. Die Zwischenprodd. der Form  $CH_2J_2O_2$  können dabei als Katalysatoren für die Oxydation wirken. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **207**. 1201—03. 12/12. 1938.)

SCHENK.

**E. Oliveri-Mandalà, A. Giacalone und E. Deleo**, *Reaktionen mit Sonnenlicht*. III. (II. vgl. C. 1938. II. 2423.) Durch Belichtung äquimol. Mengen *Acenaphthen* u. *Benzil* in Bzl.-Lsg. erhielten Vff. ein Additionsprod. (vgl. C. 1938. II. 2423), dessen Struktur



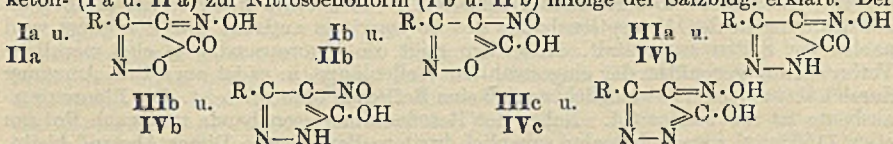
ermittelt wird (I). Daneben konnte in kleinen Mengen *Benzilbenzoin* isoliert werden. Der Rk.-Mechanismus wird folgendermaßen charakterisiert: 1. Kondensation von *Acenaphthen* + *Benzil*  $\rightarrow$  I; 2. Dehydrierung von *Acenaphthen* zu *Acenaphthen* +  $H_2$ ; 3. Red. von *Benzil* zu *Benzoin*; 4. Bldg. von *Benzilbenzoin* aus *Benzil* u. *Benzoin*. Aus *Triphenylmethan* u. *Benzophenon* wurde *Triphenylcarbinol* erhalten.

Versuche. Aus der Bzl.-Lsg. von *Acenaphthen* u. *Benzil* scheidet sich nach etwa 20-tägiger Belichtung ein weißer Körper aus, welcher abfiltriert u. unter Rückfluß mit Essigester extrahiert wird. Aus der erkalteten Lsg. kryst. I,  $C_{26}H_{20}O_2$ , F.  $234^\circ$ , aus. Extraktionsrückstand: *Benzilbenzoin*,  $C_{22}H_{20}O_6$ , F.  $137^\circ$ . *Acetylkörper*, rote Krystalle (aus Essigester, F.  $187$ — $188^\circ$ ), deren Konst. noch nicht geklärt ist. — Aus den Mutterlaugen wird neben obigen Prodd. das *Diacetylderiv.*,  $C_{30}H_{24}O_4$ , weiße Krystalle, F.  $195$ — $196^\circ$  (aus Essigester) isoliert. — *Acenaphthenon* u. *Diphenylmethan* sowie

*Acenaphthenchinon* u. *Diphenyläthan* in Bzl.-Lsg. ergaben bei Lichteinw. außer geringen Mengen harziger Bestandteile die Ausgangskörper zurück. — *Triphenylmethan* u. *Benzo-phenon* in Bzl.-Lsg. scheiden nach längerer Belichtung eine harzige, rötliche Substanz aus. Aus den Mutterlaugen erhält man durch Abdampfen des Bzl. *Triphenylcarbinol*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O, aus Bzn. weiße Krystalle, F. 159°. (Gazz. chim. ital. 69. 104—10. Febr. 1939. Palermo, Univ.)

MITTENZWEI.

**Sikhibhushan Dutt und Ione Nitravati Dharam Dass**, *Farbe in Beziehung zur chemischen Konstitution bei den organischen und anorganischen Salzen von Isonitrosopyrazolon und Isooxazolonen*. (Vgl. C. 1939. I. 2776.) Das sehr unbefriedigende Verf. von CLAISEN u. ZEDEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 24 [1893]. 141) zur Darst. von *4-Isonitroso-3-phenylisoxazolol* (I) wird verbessert. — *3-Phenylisoxazolol*, durch Erhitzen von Benzoylessigester in Eisessig mit Hydroxylaminhydrochlorid, blaß cremefarbene Nadeln, F. 174°. Daraus mit in 5<sup>o</sup>/<sub>100</sub> NaOH gelöstem NaNO<sub>2</sub> u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> I, blaß cremefarbene Prismen (aus W.), F. 130°; die Lsgg. in W., A. oder Aceton färben sich bei Verdünnung mit W. blaß rosa, ähnlich wie Violursäure. — *Isonitrosoacetessigsäureäthylester*, aus Essigester u. NaNO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gibt beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid u. Eisessig (1 $\frac{1}{2}$  Stdn.) *4-Isonitroso-3-methylisoxazolol* (II), Nadeln, F. 150°, Eigg. wie bei I. — *3-Phenylpyrazolon*, aus Benzoylessigester mit Hydrazinhydrat u. A. ( $\frac{1}{2}$  Stde. kochen), Nadeln, F. 235°. Gibt in Paste oder Emulsion mit W. bei Einleiten von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *4-Isonitroso-3-phenylpyrazolon* (III), orangefarbene Prismen, F. 138°. — Ebenso wurde aus Acetessigester dargestellt *4-Isonitroso-3-methylpyrazolon* (IV), hellgelbe Prismen (aus W.), F. 217° (CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] 50 [1895]. 512 gibt F. 130° an). — Die Salze wurden durch Behandeln von I, II, III oder IV in Aceton mit einem geringen Überschuß der organ. oder anorgan. Base kryst. erhalten. Die Salze von I bzw. II sind in Lsg. sehr intensiv purpur- u. magentarot gefärbt mit Absorptionsmaxima um 5800 Å, was sich aus einer Änderung der Konst. des Mol von der Oximinoketon- (I a u. II a) zur Nitrosoenolform (I b u. II b) infolge der Salzbdg. erklärt. Der



Farbumschlag von farblos zu rot ist genügend scharf u. intensiv zur Geeignetheit als Indicatoren. — Da bei III bzw. IV neben der Oximinoketon- (III a u. IV a) u. der Nitrosoenol- (III b u. IV b) noch eine stärker saure, aber weniger gespannte Oximinolenolform (III c u. IV c) möglich ist, haben deren Salze weniger gespannte Strukturen u. ihre Orangefarbe (in Lsg.) mit Absorptionsmaxima bei 4800° ist viel weniger intensiv als bei I u. II. — Im folgenden sind nach den Salzen erst die Farbe im festen Zustand, dann der F. (unter Zers.) u. dann das Absorptionsmaximum in Å angegeben. Salze von I: Methylamin, orangefarben, 122°, 5790; Äthylamin, tiefrosa, 112°, 5750; Dimethylamin, orangefarben, 102°, 5750; Diäthylamin, orangefarben, 103°, 5690; Trimethylamin, gelb, 110°, 5600; n-Butylamin, rot, 82°, 5730; Piperidin, karmesin, 121°, 5620; Na, tiefrosa, 110°, 5850; K, gelb, 122°, 5910; NH<sub>4</sub>, mauve, 86°, 5810; I, blaßgelb, 130°, 5300. — Salze von II: Methylamin, braun, 107°, 5760; Äthylamin, biskuitfarben, 108°, 5555; Dimethylamin, orange, 102°, 5485; Diäthylamin, bräunlichorange, 87°, 5430; Trimethylamin, orangebraun, 72°, 5350; n-Butylamin, creme, 112°, 5370; Piperidin, orange, —, 5335; Na, cremegelb, 210°, 5860; K, bräunlichgelb, —, 5890; NH<sub>4</sub>, lachs, 96°, 5770; II, blaßerme, 150°, 5300. — Salze von III, Methylamin, bräunlichrot wie auch das folgende, 155°, 4928; Äthylamin, 170°, 4900; Dimethylamin, orangegelb wie die 4 folgenden, 185°, 4850; Diäthylamin, 193°, 4865; Trimethylamin, 185°, 4935; n-Butylamin, 176°, 4815; Piperidin, 211°, 4715; Na, bräunlichorange, —, 4950; K, orangebraun, 239°, 5045; NH<sub>4</sub>, ziegelrot, 184°, 4995; III, orange, 188°, 4650. — Salze von IV: Methylamin, braun, 167°, 4932; Äthylamin, rötlichbraun, 135°, 4780; Dimethylamin, bräunlichgelb, 161°, 4770; Diäthylamin, orangefarben, 173°, 4770; Trimethylamin, bräunlichgelb, 169°, 4755; n-Butylamin, carminrot, 134°, 4770; Piperidin, orangegelb, 158°, 4750; Na, gelb, —, 5080; K, lachs, 273°, 5180; NH<sub>4</sub>, orangegelb, 214°, 4810; IV, gelb, 217°, 4470. (Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 10. 55—64. Juli 1939. Allahabad, Univ.)

BEHRLE.

**Karl Dimroth**, *Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren im Ultraviolett und der Konstitution organischer Verbindungen*. Zusammenfassender Überblick auf Grund der Literatur. (Angew. Chem. 52. 545—56. 26/8. 1939. Göttingen, Univ.) H. ERBE.

**Dan Rădulescu und Florica Bărbulescu**, *Gemeinschaftsresonatoren*. XXIII. Beitrag zur Untersuchung des Einflusses von physikalischen Faktoren auf die Absorptions-

*spektren von Gemeinschaftsresonatoren.* (XXII. vgl. C. 1937. I. 4770.) Die Änderung der Viscosität des Lösungsm. innerhalb von weiten Grenzen hat auf die Zahl der Absorptionsbanden, die Lage der Maxima u. die Extinktion keinen Einfl. (Absorptionspektren von Anthracen u. Pyren (I) in A., A.-Glycerin u. Paraffin u. von I in alkoh. MgCl<sub>2</sub>-Lsg.). Es wird angenommen, daß durch Lösungsm.-Wechsel bedingte spektrale Veränderungen nicht auf die Änderung der Viscosität, sondern auf Solvatationseffekte zurückzuführen sind. Heteropolare Verbb. mit Salzcharakter haben auf das Absorptionsspektr. von Gemeinschaftsresonatoren aromat. Systeme ebenfalls keinen merkbar. Einfluß. Die bei einigen substituierten Verbb. beobachteten Effekte sind auf Veränderung der Polarität der Substituenten zurückzuführen. (Bul. Soc. Chim. România 18. 151—60. [Orig.: franz.])

H. ERBE.

**Dan Rădulescu und Florica Bărbulescu, Gemeinschaftsresonatoren.** XXIV. *Spektren von Bixinderivaten.* (XXIII. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Absorptionskurven (540—220 m $\mu$ ) mitgeteilt für die *K-Salze* von Bixin u. Norbixin in A., Bixindimethylester u. Bixin in Essigester. Bixin wird in verd. Lsg. durch UV-Licht rasch verändert. Dadurch sind die spektralen Messungen unsicher. (Bul. Soc. Chim. România 18. 161 bis 165 [Orig.: franz.])

H. ERBE.

**G. Scheibe, A. Schöntag und F. Katheder, Fluoreszenz und Energiefortleitung bei reversibel polymerisierten Farbstoffen.** Genaue Messungen der Form der Absorptionskurve der reversiblen Polymerisate der Pseudocyanine zeigen, daß sie von der gewöhnlichen Farbstoffbanden verschied. ist u. daß sich der Extinktionskoeff. durch die Formel  $k = a/(v_0 - \nu)^2 + b$  darstellen läßt.  $v_0$  = Schwingungszahl des Absorptionsmaximums der polymeren Absorptionsbande,  $a$  u.  $b$  Konstanten. Dieser Sachverhalt wird dadurch gedeutet, daß die Leuchtelektronen des Polymerisats als gekoppelte Resonatoren aufgefaßt werden. Die Zeit, in der der Resonator auf den  $e$ -ten Teil seiner Amplitude abgeklungen ist, ergibt sich mit einer Halbwertsbreite von 120 cm<sup>-1</sup> zu  $4,4 \cdot 10^{-14}$  Sekunden. Die Resonanzfluoreszenz ist eine echte Fluoreszenz, die bei der Einstrahlung in der Absorptionsbande des Polymerisats auftritt. Die Strahlung wird nach allen Seiten ausgesandt. Außerdem zeigt die Fluoreszenzbande eine merkliche Verbreiterung gegenüber der eingestrahlten Wellenlänge, u. es ist auch ihre Anregung durch kurzwelliges Licht möglich, so daß eine Reflexion unmöglich ist. Die Fluoreszenz- ausbeute ist mindestens 0,1. Neben der Resonanzfluoreszenzbande tritt nach Rot um etwa 1150 cm<sup>-1</sup> verschoben eine erheblich breitere Bande auf. Dieser Abstand bleibt, unabhängig von der Natur des polymerisierten Farbstoffes, gleich. Hierdurch u. durch die Tatsache, daß der ausgerichtete Farbstoff bei Einstrahlung von natürlichem Licht mit der Wellenlänge der Resonanzbande sowohl in dieser als auch in der roten Fluoreszenzbande Licht mit elektr. Vektor größtenteils parallel zur Strömungsrichtung aussendet, ist ein Zusammenhang der roten Fluoreszenzbande mit der Polymerisationsbande erwiesen. Beide Fluoreszenzen können auch im kurzwelligen Gebiete erregt werden, u. zwar erscheint die rote Bande um so stärker, je kurzwelliger das erregende Licht ist. Die Erregung der Resonanzbande erfolgt beim ausgerichteten Farbstoff am stärksten durch Licht mit elektr. Vektor parallel zur Strömungsrichtung, ebenfalls wird Licht mit elektr. Vektor parallel zur Strömungsrichtung ausgesandt, wenn man in der Bande 4900 Å mit Licht einstrahlt, dessen elektr. Vektor senkrecht zur Strömungsrichtung schwingt. Strahlt man dagegen im UV (ca. 3600 Å) ein, so muß der elektr. Vektor parallel der Strömungsrichtung liegen, um Resonanzfluoreszenz mit elektr. Vektor in Richtung der Strömung zu erzeugen. Beim Eintrocknen der Farbstofflsg. verschwindet die Erregbarkeit im Gebiet der Resonanzfluoreszenz völlig. Es treten zwei Fluoreszenzbanden bei 6240 u. 6735 Å auf, die durch Licht von kleiner als 4300 Å angeregt werden. Bes. bemerkenswert ist, daß die Auslöschung der Fluoreszenz nicht so verläuft wie bei anderen Farbstoffen, die einen Überschub der Löschmoll. über die Farbstoffmoll. benötigen. Je nach der Natur des reversibel polymerisierten Farbstoffes braucht man auf 10<sup>3</sup>. bis 10<sup>6</sup>. Farbstoffmoll. nur ein Löschmoll., um merkliche Löschung zu erzielen. Als Erklärung wird angenommen, daß die Farbstoffmoll. Ketten bis zu einer Million Farbstoffmoll. bilden. In diesen Ketten kann die Energie an beliebiger Stelle aufgenommen u. abgegeben werden, so daß die Leitung bis zu dem Löschmoll., das die Energie durch Stoß aufnimmt, über viele Tausend Farbstoffmoll. hinweg vor sich geht. Da mit steigender Temp. eine Verringerung der Kettenlänge eintritt, muß eine Erhöhung der Löschmoll. vorgenommen werden, um gleiche Löschung zu erzielen. Dies wird durch das Experiment bestätigt. Die Nachleuchtdauer der Moll. ist sicher kleiner als  $5 \cdot 10^{-9}$  Sekunden. (Naturwiss. 27. 499—501. 21/7. 1939. München, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chemie.)

LINKE.

**Augustin Boutaric und Madeleine Roy, Das Fluoreszenzvermögen von Uraninlösungen als Funktion des pH.** Vff. messen das Fluoreszenzvermögen einer Lsg. von

Uranin in Abhängigkeit vom  $p_H$ . Es zeigt sich eine Abhängigkeit des Fluoreszenzvermögens bei konstanter Konz. des Uranins allein vom  $p_H$ , so daß die verschied. Anionen die Fluoreszenz nicht beeinflussen. Eine Zugabe von Resorcin hat ungünstigen Einfluß. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 209. 162—64. 17/7. 1939.) LINKE.

**Lotte & Kellner**, *Infrarotspektren organischer Moleküle*. Fortschrittsbericht. (Rep. Progr. Physics 4. 323—31. 18/8. 1939.) H. ERBE.

**P. Barchewitz**, *Bestimmung der Konstitution von Kohlenwasserstoffen durch Ultrarotspektroskopie (Anwendung auf die Octane)*. Vgl. untersucht das Gebiet von 6000 bis 10000 Å, das für das Octan u. seine Isomeren drei Bereiche starker Absorption enthält (9300—9150, 7610—7480, 6500—6350 Å) die der 3., 4. u. 5. Oberschwingung der Grundschwingungen bei 3,4  $\mu$  entsprechen. Bei den n. KW-stoffen setzt sich jede Oberschwingung aus zwei Banden (C I u. C II) zusammen. Wenn man in einer homologen Reihe aufsteigt, bleibt die Intensität von C I merklich konstant, während die von C II zunimmt. Die Bande C I wird dem  $CH_2$ , die Bande C II dem  $CH_2$  zugeschrieben. Die Banden verlagern sich beim Aufsteigen in der homologen Reihe nach größeren Wellenlängen bei n. KW-stoffen. Bei Zunahme der  $CH_2$ -Gruppen im Mol. infolge von Isomerie steigt die Intensität von C I relativ zu C II, so daß beim 2,2,4-Trimethylpentan die Komponente C II fast vollständig verschwunden ist. Bei den verzweigten Octanen erscheint noch eine ziemlich intensive Bande bei 8150 Å neben anderen, deren Lagen u. Intensitäten mit der Isomerie wechseln. Bei den Äthylen-KW-stoffen ist die Lage der Doppelbindung von Einfl. auf die Lage der Bande, die der  $CH_2$ -Gruppe entspricht. Liegt eine 1,2-Doppelbindung vor, so ist die Bande nach kurzen Wellen gegenüber C II verschoben. Es tritt noch eine CH-Bande auf. Liegt die Doppelbindung nicht bei 1,2, so erscheinen die Banden der gesätt. KW-stoffe; die CH-Gruppen in der Nähe der Doppelbindung geben eine Bande bei 8830 Å u. die anderen  $CH_2$ -Banden sind vollständig verschwunden. Bei den Acetylen-KW-stoffen beobachtet man neben C I u. C II eine Bande bei 7900 Å, die von der CH-Gruppe stammt, die der dreifachen Bindung benachbart ist. Wenn man die Lage der Banden mit einer Genauigkeit von 5 Å bestimmen kann, kann man in einer Mischung die Zus. aus den einzelnen KW-stoffen bestimmen, ob sie benzol., Äthylen-, Acetylen- oder cycl. Charakter haben. Bei gesätt. KW-stoffen kann man durch Best. des Intensitätsverhältnisses der C I- u. C II-Banden die Anzahl der C-Atome, wie den Grad der Verzweigung feststellen. Die Genauigkeit, mit der man die Zus. bestimmen kann, ist bes. gut für die Bzl.-Abkömmlinge u. die cycl. Verbb., da sie oft sehr scharfe u. gut getrennte Banden besitzen. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. I. 317—20. 1938. Sorbonne, Labor. des recherches phys.) LINKE.

**Geo. Glockler und J. H. Bachmann**, *Der Ramaneffekt von Fluorchlormethan*. (Vgl. C. 1939. II. 1854.) Fluorchlormethan vom Kp. —9,1° wurde als Fl. bei —30° untersucht. Die Strahlung war ungefiltert u. die Substanz zeigte keine Zers.-Erscheinungen. Die angegebenen RAMAN-Frequenzen sind (in  $cm^{-1}$ ): 385,3, 742,8, 1004,3, 1045,6, 1352,5, 1467,9, 2910,6, 2993,1, 3048,3. (Physic. Rev. [2] 55. 1273. 15/6. 1939. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) LINKE.

**M. W. Wolkenstein und Ja. K. Ssyркин**, *Raman-Spektren von Pyronverbindungen*. (Vorl. Mitt.) (Vgl. C. 1937. II. 39.) Zur Aufklärung der Bldg. von Oxoniumverb. vom Standpunkt der Theorie der Wasserstoffbindung wurden die RAMAN-Spektren sowohl von reinen Pyronverb. als auch der Oxoniumverb., die sie mit Halogenwasserstoffen ergeben, aufgenommen. Im einzelnen wurden die RAMAN-Spektren der Lsgg. von Dimethylpyron (I) in W. u. Dioxan sowie mit HCl in W. (2,3 Mol-% I u. 4,6% HCl) u. mit HBr in W. u. Dioxan, von Cumarin mit u. ohne HCl in Dioxan, von Cumaron u. Xanthon in Dioxan (3%) bestimmt. Die Spektren von Cumarin mit u. ohne HCl unterscheiden sich nur wenig voneinander, was auf eine geringe Stabilität der Oxoniumverb. hinweist. Die Spektren von I in W. u. Dioxan unterscheiden sich nur wenig voneinander. Der Vgl. der Spektren von I u. seiner Oxoniumverb. mit HCl zeigte auch keine wesentlichen Unterschiede. Die Carbonylfrequenz, die bei aliph. Ketonen etwa 1710  $cm^{-1}$  beträgt, ist bei I auf 1661  $cm^{-1}$  in W., auf 1675  $cm^{-1}$  in Dioxan u. in Ggw. von HCl auf 1653  $cm^{-1}$  erniedrigt. Diese Erscheinung spricht für eine Verringerung der Valenz des Carbonylsauerstoffs. Das gleiche gilt für das Xanthon (1673  $cm^{-1}$ ). Beim Cumarin ist die Elektronenresonanz schwächer, die Frequenz entsprechend höher (1734  $cm^{-1}$ ). Die Ätherfrequenz von I mit HCl ist bis auf 970  $cm^{-1}$  erhöht, was mit einer Erhöhung u. Stabilisation des angeregten Zustandes dank der Anlagerung des HCl in Verb. gebracht werden kann. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 12. 677—79. Nov./Dez. 1938. Moskau, Karpov-Inst. f. physikal. Chem.) KLEVER.

**L. G. Groves**, *Die Bestimmung von Dipolmomenten in der Dampfphase*. I. Eine verbesserte Apparatur. Es wird ein Heterodynapp. beschrieben, der mit HARTLEY-Oscillatoren ausgerüstet ist, deren Frequenzen innerhalb eines weiten Bereiches auf

5/10<sup>6</sup> konstant sind. Die Gaszelle ist eine Abänderung der von GROVES u. SUDGEN (vgl. C. 1935. I. 360) beschriebenen. (J. chem. Soc. [London] 1939. 1144—47. Juli. Leeds, Univ., Government Labor.)

H. ERBE.

**J. W. Baker** und **Leslie G. Groves**, *Die Bestimmung von Dipolmomenten in der Dampfphase. II. Momente von Alkylbenzolen und Alkylcyclohexanen*. Mit Hilfe der in I (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen App. werden folgende mittlere Dipolmomente bestimmt: *Toluol* 0,37; *Äthylbenzol* 0,58; *Isopropylbenzol* 0,65; *tert. Butylbenzol* 0,70; *p-tert. Butyltoluol* 0,39; *Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- u. tert. Butylcyclohexan* sämtlich 0. — *Isopropylcyclohexan*, aus *Isopropylbenzol* durch katalyt. Red., hat  $Kp_{753,5} 151^{\circ}$ ,  $n_D^{20} = 1,4440$ . (J. chem. Soc. [London] 1939. 1147—50. Juli.)

H. ERBE.

**John W. Baker**, *Die polaren Effekte von Alkylgruppen*. Vf. diskutiert die Ergebnisse der vorst. referierten Arbeit. Dem in der Reihe  $CH_3 < C_2H_5 < iso-C_3H_7 < tert. Butyl$  ansteigenden induktiven (+ I-) Effekt der Alkylgruppen überlagert sich ein mesomerer (+ M-) Effekt (vgl. BAKER u. NATHAN, C. 1936. II. 956), der in der gleichen Reihenfolge abnimmt, aber nicht so bedeutend ist wie der erstere, wenn sich das Mol. im Grundzustande befindet. Unter Verwendung der Beziehungen zwischen den elektron. Effekten substituierender Gruppen u. den Energieniveaus (vgl. INGOLD, C. 1939. I. 370) wird gezeigt, daß die Ergebnisse von BAKER, NATHAN u. SHOPPEE (vgl. C. 1936. II. 957) bzgl. des Effektes von Alkylgruppen auf die prototrope Beweglichkeit des Methylenazomethinsyst. u. von EVANS über die säurenkatalysierte Prototropie der Ketone  $CH_2R \cdot COC_2H_5$  (vgl. C. 1936. II. 2324) auf Grund der Annahme einer kombinierten Wirksamkeit von Polarisations- u. Polariserbarkeitseffekten von Alkylsubstituenten im Grund- u. Übergangszustand gedeutet werden können. (J. chem. Soc. [London] 1939. 1150—55. Juli.)

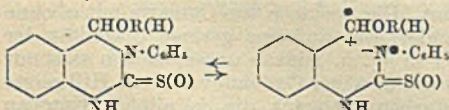
H. ERBE.

**F. J. Krieger** und **H. H. Wenzke**, *Die dielektrischen Eigenschaften von Acetylenverbindungen. X. Anordnung zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von Gasen. Die Polarität gasförmiger Monoalkyl-Acetylenverbindungen*. (IX. vgl. C. 1939. I. 2586.)

Bei den Temp. 25,75 u. 125<sup>o</sup> messen Vff. bei je 3—5 verschied. Drucken die DE. von gasförmigem *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- u. Amylacetylen*. Nach Extrapolation des Ausdrucks  $(\epsilon - 1)/p$  auf den Druck  $p = 0$  wird für die einzelnen Stoffe bei den 3 verschied. Temp. nach der Gleichung  $P_T = [(\epsilon - 1)/p] \cdot [R \cdot T/3]$  die Polarisation berechnet. Die Elektronenpolarisation  $P_E$  von Propyl-, Butyl- u. Amylacetylen wird durch Best. der Molefraktion für die  $N_{ap}$ -Linie erhalten, während  $P_E$  von Methyl- u. Äthylacetylen errechnet werden. Unter Vernachlässigung der nicht genau genug bestimmbareren Atompolarisation ergeben sich nach der bekannten Gleichung  $\mu = 0,01273 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_T - P_E) T}$  folgende mittleren Dipolmomente  $\mu$  der Acetylenverbindungen: *Methyl* 0,77; *Äthyl* 0,80; *Propyl* 0,65; *Butyl* 0,87; *Amyl* 0,86. Der Aufbau u. die Eichung der zur Messung der DE. der Gase benutzten Schwebungsapp. werden ausführlich beschrieben. Die höchste Empfindlichkeit des Meßkondensators beträgt 0,000267  $\mu\mu F$  bei einem Meßbereich von 0,56  $\mu\mu F$ . Die Eichung des Gaskondensators, der innerhalb von 0,02<sup>o</sup> auf den gewünschten Temp. gehalten werden konnte, erfolgte mit Hilfe der bekannten DE. von Luft u. CO<sub>2</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2115—19. 1938. Notre Dame, Ind., Univ., Departm. of Chem.)

**Alex. Cisman** und **C. V. Gheorghiu**, *Heteropolare Verbindungen. V. Die Änderungen der Dielektrizitätskonstante von Lösungen des Thio-(2)-phenyl-(3)-äthoxy-(4)-tetrahydrochinazolins mit der Temperatur*. (IV. vgl. C. 1939. I. 2197.) Die Messungen in Brombenzol,  $\alpha$ -Bromnaphthalin u. Acetophenon bestätigten die früher geäußerte Ansicht, daß die beim Erhitzen von Acetivv. des *Thio-(2)-phenyl-(3)-äthoxy-(4)-tetrahydrochinazolins* auftretenden reversiblen Farberscheinungen auf eine Decyclisation mit Bldg. eines Dipols zurückzuführen sind, die in nebenstehender Weise verläuft. Wird die Lsg. in Acetophenon wiederholt auf 160—170<sup>o</sup> erhitzt, so scheidet sich als Rk.-Prod. *Thio-(2)-phenyl-(3)-phenacyl-(4)-tetrahydro-(1,2,3,4)-chinazolin*, F. 237<sup>o</sup>, aus, das keine Farberscheinungen mehr gibt, da es wahrscheinlich zu obiger Decyclisation nicht fähig ist; in gleicher Weise verhält sich auch *Thio-(2)-phenyl-(3)-oxo-(4)-tetrahydrochinazolin*. (Ann. sci. Univ. Jassy, Part I 25. 424—32. 1939. Jassy, Techn. Hochschule.)

SCHICKE.



Wird die Lsg. in Acetophenon wiederholt auf 160—170<sup>o</sup> erhitzt, so scheidet sich als Rk.-Prod. *Thio-(2)-phenyl-(3)-phenacyl-(4)-tetrahydro-(1,2,3,4)-chinazolin*, F. 237<sup>o</sup>, aus, das keine Farberscheinungen mehr gibt, da es wahrscheinlich zu obiger Decyclisation nicht fähig ist; in gleicher Weise verhält sich auch *Thio-(2)-phenyl-(3)-oxo-(4)-tetrahydrochinazolin*. (Ann. sci. Univ. Jassy, Part I 25. 424—32. 1939. Jassy, Techn. Hochschule.)

**William O. Baker** und **Charles P. Smyth**, *Die Verflüssigung und Krystallisation von organischen Molekülen und das dielektrische Verhalten von Isobutyl- und Isoamylbromid*. (Vgl. C. 1939. I. 3148.) Von *Isobutylbromid* (I) u. *Isoamylbromid* (II) wurden bei 500, 5000 u. 50000 Hz die DE.  $\epsilon$  u. Leitfähigkeit im Temp.-Bereich von -190<sup>o</sup> bis +22<sup>o</sup> gemessen. Die Substanzen wurden beim Abkühlen u. beim Erwärmen untersucht. Ferner wurden I u. II im festen Zustand über einen größeren Temp.-Bereich

mit einem Polarisationsmikroskop beobachtet. Für I u. II wurde gefunden, daß bei Temp.-Erhöhung  $\epsilon$  bis kurz unterhalb des F. ( $-118^\circ$  für I bzw.  $-112^\circ$  für II) fast konstant bleibt, dann steil ansteigt u. schließlich wieder mäßig abfällt. Beim Abkühlen ist der Verlauf ähnlich, doch erfolgt der starke  $\epsilon$ -Abfall erst etwa  $40^\circ$  unterhalb des F.; im gleichen Temp.-Gebiet befindet sich die Substanz im Zustand einer unterkühlten, glasigen Flüssigkeit. Für die verschied. Frequenzen ist das Bild das gleiche, nur fallen die Kurven etwas auseinander. Der imaginäre Teil  $\epsilon''$  der DE. (als Maß für die dielektr. Verluste) geht in dem Temp.-Gebiet unterhalb des F. durch ein Maximum; diese Maxima sind für die einzelnen Frequenzen deutlich voneinander getrennt u. zwar verschiebt sich das Maximum mit steigender Frequenz nach höherer Temperatur. Aus den Verss. werden allg. Schlüsse über den glasigen Zustand (Abhängigkeit von der Mol-Struktur, Zusammenhang mit der Relaxationszeit, Übergang vom glasigen in den kristallinen Zustand) gezogen. (J. Amer. chem. Soc. **61**. 2063—71. Aug. 1939. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.)

FUCHS.

**Darwin J. Mead** und **Raymond M. Fuoss**, *Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke. I. Tetrabutylammoniumpikrat in Diphenyläther bei  $50^\circ$* . Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte in einem Konz.-Bereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  n. Lsgg. von Tributylammoniumpikrat in Diphenyläther bei einer Frequenz von 1000 Perioden mit Niederspannung u. von 60 Perioden bei Feldstärken bis herauf zu 15 kV. Der Verlauf der Leitfähigkeit mit der Konz.  $c$  entspricht bei großen Verdünnungen einer paarweisen Assoziation der Ionen, bei ca.  $10^{-3}$ -n. tritt ein Minimum auf, das auf eine weitere Assoziation dieser Paare mit noch freien Ionen hinweist. Die Dissoziationskonstanten der beiden Ionentypen  $A^+ \cdot B^-$  u.  $A_2B^+ \cdot AB_2^-$  werden zu  $K = 2,70 \cdot 10^{-11}$  u.  $k = 1,00 \cdot 10^{-3}$  bestimmt. Daraus werden die Ionengrößen für die bin. Assoziation des  $(C_6H_5)_3N^+ \cdot N^-$ -Ions u. des Pikrations zu  $a = 5,33 \cdot 10^{-8}$  cm u. für das Tripelion zu  $a_3 = 7,9 \cdot 10^{-8}$  cm gefunden. Die erhaltenen Leitfähigkeitsfeldstärkekurven zeigen bei geringen Konz. einen gradlinigen Verlauf, während z. B. bei  $c = 9,73 \cdot 10^{-4}$  für kleine Feldstärken eine Krümmung auftritt, die das Vorhandensein einer Ionenatmosphäre bestätigt. Die Neigung der gradlinigen Abschnitte ist, abhängig von der Konz., um  $1,3-1,6\%$  / kV höher als der nach der Theorie von ONSAGER berechneten Gleichung entspricht. Die Konz.-Abhängigkeit des WIENSchen Koeff. beginnt bei der gleichen Konz., bei der die dreifach assoziierten Ionen auftreten. Aus den erhaltenen Leitfähigkeitswerten werden die Aktivitätskoeff. abgeleitet u. mit den nach dem DEBYE-HÜCKELschen Grenzesetz berechneten verglichen. (J. Amer. chem. Soc. **61**. 2047—53. Aug. 1939. Schenectady, N. Y., Res. Labor. of the General Electric Comp.) BERNST.

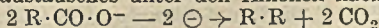
**F. H. Westheimer**, *Der elektrostatische Einfluß von Substituenten auf die Dissoziationskonstanten organischer Säuren. IV. Aromatische Säuren. (III. vgl. C. 1939. II. 361.)* Die Theorie von BJERRUM (Z. physik. Chem., **106** [1923]. 219) wird auf die Beziehungen zwischen Substitution u. Dissoziationskonstanten (DK.) aromat. Säuren angewendet. Mit Hilfe der Meth. von KIRKWOOD u. WESTHEIMER (vgl. C. 1938. II. 4052) wird der elektrostat. Effekt von Substituenten auf die DK. von p-substituierten Phenyllessig- u. Benzoesäuren, Phenolen u. Anilinen berechnet u. mit Literaturdaten verglichen. Die p-Oxy- u. Methoxybenzoesäuren ausgenommen, erweist sich der elektrostat. Effekt als der die Säurestärke der Carbonsäuren bestimmende Faktor. Bei den Anilinen u. Phenolen hat er jedoch nur nebengeordnete Bedeutung. Der Unterschied zwischen dem gesamten u. dem rein elektrostat. Effekt eines Substituenten ist in den Fällen am größten, wo eine Resonanzwechselwrkg. der Gruppen stattfindet, wie sie sich auch in Dipolmomentdaten äußert. (J. Amer. chem. Soc. **61**. 1977—80. Aug. 1939. Chicago, Ill., Univ.)

H. ERBE.

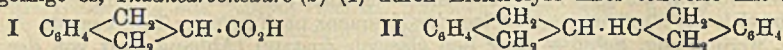
**Fr. Fichter**, *Elektrochemische Versuche mit verschiedenen organischen Säuren*. Auf Grund der vorliegenden Literatur (71 Zitate) wird die Theorie der KOLBESchen Elektro-synth. ausführlich diskutiert, unter bes. Berücksichtigung der die Peroxydtheorie stützenden Ergebnisse. Der Grund dafür, daß die aromat. Säuren der KOLBESchen Rk. nicht unterliegen, ist in der leichten Oxydierbarkeit des Bzl.-Ringes zu suchen. Die TAFELSche Rk. wird der starken Red.-Wrkg. an der Oberfläche der Bleikathode zugeschrieben. Bei der Elektrolyse von Gemischen von Nitraten mit Salzen organ. Säuren tritt die Polymerisation von Alkylenen nur an der Anode in Ggw. von Nitrationen u. auf Grund der hohen Säurekonz. ein. (Trans. electrochem. Soc. **75**. Preprint 9. 22 Seiten. 1939. Basel, Univ.)

H. ERBE.

**Fr. Fichter** und **H. Stenzl**, *Die Kolbesche Elektrosynthese im Fall einer aromatischen Säure*. (Vgl. C. 1939. I. 389.) Das bekannte Versagen der Benzoesäure bei der KOLBESchen Synth. ist nicht ohne weiteres verständlich. Es ist weder bei der Annahme eines Ladungsaustausches unter den Anionen nach

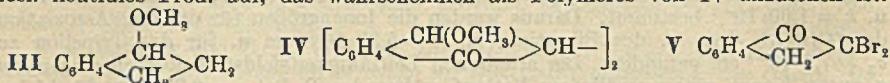


noch bei der Annahme eines in R·R u. 2 CO<sub>2</sub> zerfallenden Diacylperoxyds als Zwischenprod. einzusehen, warum die Bldg. von Diphenyl ausbleibt. Nachdem neuerdings festgestellt wurde, daß α,β- u. β,γ-ungesätt. aliph. Säuren bei der KOLBESCHEN Rk. ebenfalls versagen, ist anzunehmen, daß das Ausbleiben der Rk. bei der Benzoesäure auf ihren Charakter als gleichzeitig α,β- u. β,γ-ungesätt. Säure, wie er sich aus der KEKULÉSCHEN Formel ergibt, zurückzuführen ist. In diesem Fall muß, ebenso wie bei den aliph. ungesätt. Säuren, die KOLBESCHE Synth. wieder möglich sein, wenn die Entfernung zwischen Doppelbindung u. CO<sub>2</sub>H-Gruppe vergrößert wird. Tatsächlich gelingt es, *Indancarbonsäure*-(2) (I) durch Elektrolyse ihrer teilweise mit KOH



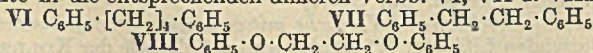
neutralisierten Lsg. in Methanol in *Diindanyl*-(2,2'), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> (II), überzuführen; ältere Vers. mit Hydrozimsäure s. FICHTER u. SCHLAGER (Helv. chim. Acta 10 [1927]. 406). II bildet Nadeln aus A., F. 165—166°, fluoresciert im UV-Licht tief blauviolett. 4,5,6,7,4',5',6',7'-*Octabromdiindanyl*-(2,2'), aus II u. überschüssigem Br bei gewöhnlicher Temperatur. Hellgelbe Nadeln aus Isoeugenol, verkohlt gegen 300° ohne zu schmelzen. Spaltet beim Erhitzen mit KOH oder Chinolin kein Br ab. (Roczniki Chem. 18. 510—14. 1938.) OSTERTAG.

**Fr. Fichter und Hans Stenzl**, *Die Elektrolyse der Indancarbonsäure*-(2). (Vgl. vorst. Ref.) Die Konst. des bei der Elektrolyse der Indancarbonsäure (I; s. vorst. Ref.) auftretenden Diindanyls (II) wird durch weitere Vers. gestützt. Als Nebenprod. der Elektrolyse treten Indan, Inden, Indanol-(1)-methyläther (III) u. ein unlösl. neutrales Prod. auf, das wahrscheinlich als Polymeres von IV anzusehen ist.



Indanol-(2), Indanon-(2) u. Indanon-(1) konnten in den Elektrolyseprodd. nicht nachgewiesen werden. III entsteht vermutlich durch Anlagerung von Methanol an Inden, IV durch Dehydrierung zu Dimethoxydiindanyl u. nachfolgende Oxydation. — *Diindanyl*-(2,2'), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>, entsteht außer bei der Elektrolyse von I auch bei der therm. Zers. von I-Peroxyd. F. 165—166°, Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> farblos. — *Indan*, Kp.<sub>760</sub> 177°, gibt mit Br *Tetrabromindan*, Nadeln aus A., F. 200°. *Inden*, Kp.<sub>760</sub> 181°, gibt *Indenozalester*. — *Indanol*-(1)-methyläther (III), Kp.<sub>13</sub> 97—99°, spaltet mit HJ reichlich CH<sub>3</sub>J ab u. liefert beim Erwärmen mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. nachfolgenden Behandeln mit NaOBr-Lsg. 2,2-*Dibromindanon*-(1), C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>OBr<sub>2</sub> (V), Tafeln aus A., F. 133°, färbt sich am Licht gelb. — *Verb.* (C<sub>16</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (?), hellgelbes amorphes Pulver aus Pyridin + Ä., kondensiert sich mit Semicarbazidhydrochlorid in heißem Pyridin. Eine Stütze für die Auffassung als polymeres IV ergibt sich daraus, daß III bei der anod. Oxydation sofort in unlösl. gelbe Flocken übergeht. (Helv. chim. Acta 22. 425—30. 15/3. 1939.) OSTERTAG.

**Fr. Fichter und H. Stenzl**, *Die Kolbesche Elektrosynthese mit aromatischen Säuren: Benzoesäure, Phenylessigsäure, β-Phenylpropionsäure, Phenoxyessigsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Die in den vorst. Ref. mitgeteilten Vers. über die Elektrolyse von Indancarbonsäure gaben Veranlassung, das Verh. der arom. Säuren erneut zu untersuchen. Die Elektrolysen lassen sich in Methanol wegen rascher Bldg. von unlösl. Überzügen auf der Anode nicht durchführen. Nachdem gefunden wurde, daß die Überzüge in Pyridin löslich sind, gelang es, Hydrozimsäure, Phenylessigsäure u. Phenoxyessigsäure in fast 50%ig. Ausbeute in die entsprechenden dimeren Verb. VI, VII u. VIII überzuführen.



Selbst aus Benzoesäure entsteht, wenn auch nur in geringer Menge, Diphenyl. Die Elektrolyse ist nur in reinem Pyridin durchführbar, wegen der Unlöslichkeit der Alkalibenzoate muß die Salzbdg. durch Zusatz von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH erreicht werden. Neben Diphenyl treten als charakterist. Nebenprodd. 4-Phenylpyridin u. 4-Phenylbenzoesäure auf. Diese Verb. erhält man auch bei der therm. Zers. von Dibenzoylperoxyd in Pyridin. Demnach tritt Dibenzoylperoxyd als Zwischenprod. der Elektrolyse an der Anode auf; dies ergibt sich auch aus den Erfahrungen bei der Elektrolyse von Fettsäuren. — Bei den anderen arom. Säuren lassen sich derartige Nebenprodd. nur unvollkommen nachweisen; in allen Fällen treten jedoch unter Entw. von CO<sub>2</sub> braune, amorphe Prodd. auf, deren Bldg. noch aufzuklären ist. — *Diphenyl*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>, bei der Elektrolyse von Benzoesäure u. Diäthylamin in Pyridin bei 65—70°; Anode Pt, Kathode Cu. Ausbeute 0,1 g aus 120 g Benzoesäure. F. 70—70,5°. *Diphenyl*, 4-*Phenylbenzoesäure* (Nadeln aus Bzl., F. 222°) u. 4-*Phenylpyridin* (*Pikrat*, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>,

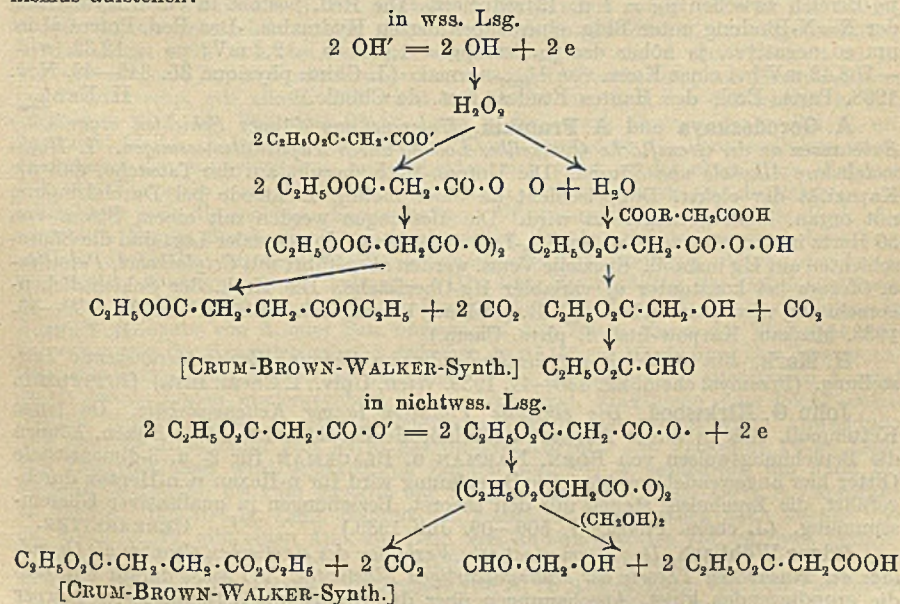
Nadeln aus A., F. 195—196°), entstehen bei der Elektrolyse von Benzoesäure u. beim Erhitzen von Dibenzoylperoxyd mit Benzoesäure u. Pyridin auf dem W.-Bad. Bei der Zers. des Peroxyds entsteht außerdem noch 2-Phenylpyridin (Pikrat, F. 174—175°); bei der Elektrolyse u. bei der Peroxydzers. treten geringe Mengen Bzl. auf. — Elektrolyse von Hydrozimtsäure in Pyridin + methylalkoh. KOH bei 30° liefert  $\alpha, \delta$ -Diphenylbutan, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> (VI; Spieße aus Methanol, F. 52—53°), Styrol (Dibromid, F. 74°), Äthylbenzol (?) u. geringe Mengen  $\beta$ -Phenäthylalkohol (?), Di- $\beta$ -phenäthyläther (?), Kp.<sub>20</sub> 195—197°, u. eine Säure vom F. ca. 110°.  $\alpha, \delta$ -Bis-[2,4-dinitrophenyl]-butan, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus VI u. HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) bei Zimmertemperatur. Hellgelbe Nadeln aus Pyridin, F. 204—205°. — Elektrolyse von Phenylessigsäure in methylalkoh. KOH + Pyridin bei 20° liefert Dibenzyl, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>, F. 52°, Benzylalkohol u. Spuren Dibenzyläther, der wohl bei der Aufarbeitung entstanden ist. Phenoxyessigsäure gibt Äthylenglykoldiphenyläther, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, F. 98°, u. etwas Anisol. (Helv. chim. Acta 22. 970—78. 1/7. 1939. Basel, Anstalt f. Anorgan. Chemie.)

OSTERTAG.

**S. Glasstone und A. Hickling**, *Der Mechanismus der Kolbeschen Elektrosynthese und verwandter Reaktionen*. Es wird ein Überblick über die experimentellen Grundlagen der elektrosynthet. Rkk. von KOLBE, HOFER-MOEST u. BROWN-WALKER u. deren theoret. Deutung gegeben. Die Annahme der Wirksamkeit entladener Ionen bzw. von Acylperoxyden wird abgelehnt; dagegen wird gezeigt, daß die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Theorie der Vff. alle Erscheinungen bei diesen Rkk., wie auch bei anorgan. Rkk. zu deuten vermag. (Vgl. auch nachst. Referat.) (Trans. electrochem. Soc. 75. Preprint 14. 18 Seiten. 1939. Sheffield, Univ., u. Leicester, Univ.)

H. ERBE.

**A. Hickling und J. V. Westwood**, *Untersuchungen über elektrolytische Oxydation*. XI. Die Elektrolyse von Estersalzen in nichtwässriger Lösung und der Mechanismus der Crum-Brown-Walker-Synthese. (X. vgl. C. 1938. II. 2917.) Vff. setzen die Unterss. über den Mechanismus der anod. Oxydation von *K*-Äthylmalonat (vgl. I. c.) durch Verss. in nichtwss. Lösungsm. (Äthylenglykol) fort. Die Ergebnisse ähneln den bei der Elektrolyse von Acetaten in Glykol erhaltenen (vgl. GLASSTONE u. HICKLING, C. 1937. I. 3942) sehr. Unter Heranziehung der früheren Unterss. läßt sich folgender Rk.-Mechanismus aufstellen:



Im Gegensatz zu dem Verh. in wss. Medium wird die Äthylsuccinatldg. (CRUM-BROWN-WALKER-Synth.) durch variable Faktoren, wie Temp., Natur des Anodenmaterials u. Anwesenheit fremder Kationen nur wenig beeinflusst. (J. chem. Soc. [London] 1939. 1109—14. Juli. Leicester, Univ.)

H. ERBE.

**J. W. Shipley und M. T. Rogers**, *Elektrolyse einiger organischer Verbindungen mit Wechselstrom*. Es wurde eine Reihe organ. Verb. der Elektrolyse mittels Wechselstroms unterworfen. Als Elektroden wurden Pt, Au u. C, Ni in alkal. Lsg. benutzt. Ergebnisse: Fettsäuren u. ihre Salze gaben mit Wechselstrom die gleichen Endprodd.



wie bei Gleichstrom. Die Oxydation überwiegt die Red., wenn beide möglich sind. Dies ist wahrscheinlich auf die niedrige H-Überspannung bei Wechselstrom zurückzuführen. Tabellar. sind die Ergebnisse bei *K-Acetat*, *K-Propionat*, *K-Butyrat* u. *K-n-Caproat* anzugeben. *A.* mit Zusatz von  $H_2SO_4$  ergab eine Stromausbeute von 2,5% Acetaldehyd u. 8% Essigsäure, *n*-Propylalkohol eine Ausbeute von 17% Propionsäure. Eine 10%ige Suspension von *Bzl.* in 4%ig.  $Na_2SO_4$ -Lsg. lieferte hauptsächlich  $H_2$  u.  $O_2$ . Stromausbeute an Hydrochinon etwa 1%; außerdem traten Maleinsäure u. Ameisensäure auf. Eine Emulsion von *p-Xylol* in 10%ig. acetonhaltiger  $H_2SO_4$  lieferte *p*-Toluyaldehyd (5%) u. Toluylsäure (~1%). *Anilin* lieferte in guter Ausbeute Anilinschwarz. Eine mit  $H_2SO_4$  angesäuerte 6%ige Lsg. von *Hydrochinon* in *W.* ergab nahezu reines Chinhydrin (Stromausbeute 50%). *Thioharnstoff* in 6-n. HCl lieferte nach Behandlung der Elektrolyseprodd. mit einer gesätt.  $KNO_3$ -Lsg. Dithioformamidninitrat (13%). *K-Oxalat* wird bei Amp. pro qcm zu 29,4% oxydiert. Unter den Elektrolyseprodd. von *Aceton* (mit 5%  $H_2SO_4$ ) konnten Ameisensäure u. Essigsäure identifiziert werden, Pinakon wurde nicht gefunden. Analyse der entwickelten Gase ergab, daß sich ein komplexer elektrolyt. Prozeß abgespielt hatte, in dem die Oxydation vorherrschte. Eine wss. Lsg. von  $NH_3$ -Thiocyanat mit Zus. von konz. HCl lieferte u. a. Kanarin. Für *K-Äthylmalonat* werden Endprodd. nicht angegeben. Diäthylsuccinat konnte nicht beobachtet werden. 130 ccm *Aceton* in 100 ccm konz. HCl lieferte zu 35% Monochloraceton. *A.* lieferte bei der Elektrolyse nach der Meth. von MULLER (Manual of Electrochemistry, London 1931) nur 5% Jodoform. *Thymol* in KJ- u. NaOH-haltiger Lsg. lieferte zu 1% Dithymoldijodid. *o*-Nitrobenzoesäure in  $H_2SO_4$ -haltiger alkoh. Lsg. lieferte nur Teere u. Harze. *Pyridin* wird nur in Spuren zu Piperidin reduziert.  $KNO_3$  wurde bei einer Stromstärke von 6 Amp./qcm mit Zn-Elektroden zu 44% zu Nitrit reduziert. Bei der Red. von *Äthylbenzoat* konnte Äthyltolyläther nicht erhalten werden. Elektrolysenprodd. werden nicht genannt. (Canad. J. Res., Sect. B. 17. 147—58. Mai 1939.) GOTTFRIED.

**Hoang Thi Nga**, *Polarographische Untersuchung der Reduktion von Orange II an der Quecksilbertropfelektrode*. Orange II wird an der Quecksilbertropfelektrode im  $pH$ -Bereich zwischen  $pH = 1$  u. 13 reduziert. Die Red. besteht in einer Hydrierung der N=N-Bindung unter Bldg. eines substituierten Hydrazins. Das Red.-Potential ist um so negativer, je höher das  $pH$  ist:  $pH = 1,038$ ,  $\pi = 2,4$  mV;  $pH = 12,32$ ,  $\pi = -708,42$  mV bei einer Konz. von  $1/6000$ -normal. (J. Chim. physique 35. 345—49. Nov. 1938. Paris, École des Hautes Études, Inst. de Chimie.) H. ERBE.

**A. Gorodezkaya** und **A. Frumkin**, *Untersuchung dünner Schichten organischer Substanzen an der Grenzfläche Quecksilber-Lösung durch Kapazitätmessungen*. I. Hochmolekulare Alkohole und Säuren. Die Unters.-Meth. beruht auf der Tatsache, daß die Kapazität der elektr. Doppelschicht an einer metall. Elektrode bei Durchdringung mit organ. Moll. herabgesetzt wird. Die Messungen werden mit einem Strom von 50 Hertz in angesäuert 1-n.  $Na_2SO_4$ -Lsg. ausgeführt. In neutraler Lsg. sind die Säureschichten auf Hg instabil. Spezielle Verss. werden ausgeführt mit *Cetylalkohol*, *Palmitin*- u. *Ölsäure* bei konstanter u. variabler Hg-Oberfläche. Die Meth. der Schichtdickenberechnung wird beschrieben. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 639—43. 1938. Moskau, Karpow-Inst. f. phys. Chem.) H. ERBE.

**H. Mark**, *Ein Ausblick auf die hochpolymere Chemie*. Zusammenfassende Darstellung. (Przemysl chem. 22. 438—41. 1938. Wien, Univ., I. Chem. Inst.) GOTTFRIED.

**John G. Kirkwood**, *Die skeletale Vibration langer Kettenmoleküle*. Da lange Kettenmoll. sich in ihrem Aufbau wiederholende Strukturelemente besitzen, können die Berechnungsweisen von BORN, KARMAN u. BLACKMAN für 2- u. 3-dimensionale Gitter hier angewendet werden. Die Berechnung wird für *n*-Hexan u. *n*-Heptan durchgeführt, die Ergebnisse stehen mit den theoret. Beziehungen in qualitativer Übereinstimmung. (J. chem. Physics 7. 506—09. Juli 1939.) UEBERREITER.

**Edgar Wöhlisch**, *Das thermoelastische Verhalten des elastischen Gewebes als Grundlage der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität*. Vf. weist darauf hin, daß die grundlegenden kinet. Anschauungen über die Kautschukelastizität fester Körper von ihm auf Grund von Unterss. am elast. Nackenband des Rindes, einem Gebilde mit kautschukartiger Dehnbarkeit aufgestellt worden sind. Es wird weiter mitgeteilt, daß die kub. Ausdehnungskoeff. des Nackenbandes diejenigen des Kautschuks u. sogar der Fl. übertreffen u. in der Größenordnung der Gase liegen. (Naturwiss. 27. 534. 4/8. 1939.) UEBERREITER.

**Silvio Bezzi**, *Über die Molekulargewichtsbestimmung von Makromolekülen*. Schlüsse aus den bisherigen Daten der Literatur. (Atti X Congr. int. Chim., Roma 2. 116—17. 21/5. 1938. Bologna, Univ.) BEHRLE.

**S. Bezzi und C. Marangoni**, *Polybenzil und Derivate*. Durch Messung der Viscosität der verd. Lsgg. wurde das Mol.-Gew. von *Polybenzil*,  $[C_6H_4 \cdot CH_2]_x$ , sowie von *Polybrombenzil* u. *Polynitrobenzil* bestimmt u. mit den auf kryoskop. Wege u. durch isotherme Dest. erhaltenen Werten in Beziehung gesetzt (ohne Zahlenangaben). (Atti X Congr. int. Chim., Roma 2. 118. 21/5. 1938. Padua, Univ.) BEHRLE.

**J. Marchlewska**, *Die Viscosität von hochmolekularen Körpern, besonders Cellulose*. Überblick über theoret. u. prakt. Ergebnisse aus den Arbeiten verschied. Forscher (1935—1937). (Przemysł chem. 23. 175—78. Juni 1939.) POHL.

**R. S. Alexandrowa**, *Strukturviscosität einfacher Ester der Cellulose*. II. (I. vgl. DANILOW u. ALEXANDROWA, [Wiss. Forsch.-Inst. plast. Massen, Volkskommissar. Schwerind., Samml. Aufsätzen] 4 [1935]. 23.) Die in der I. Mitt. gebrachten Unters. an Benzylcellulose werden von Vf. auf *Äthylcellulose* übertragen. Lsgg. der Äthylcellulose in Benzylalkohol besitzen Strukturviscosität. Die aufgenommenen Kurven zeigen im Gebiete kleiner Drucke einen größeren Anstieg als es bei Benzylcellulose der Fall ist. Als stark abhängig erweist sich die Strukturviscosität von der Zugabe von Lösungsmittelgemischen (A.-Bzl.), weniger macht sich die Zugabe von einfachen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Tetrachloräthan, bemerkbar. Auch das Celluloseausgangsmaterial, untersucht werden rohe Baumwolle, Linters u. zerkleinerte Linters, ist von Einfl. auf die Strukturviscosität; desgleichen der Grad der Ätherifizierung. Für A.-Bzl.-Lsgg. wird eine Erniedrigung der krit. REYNOLDSschen Zahl festgestellt. Die beobachteten Erscheinungen der Strukturviscosität werden von Vf. mit der Größe der in Lsg. befindlichen Micellen u. ihrer Solvation in Zusammenhang gebracht. (Научно-Исследовательский Институт Пластических Масс. Сборник Статей. НКТИ. [Wiss. Forsch.-Inst. plast. Massen, Volkskommissar. Schwerind., Samml. Aufsätzen] 2. 31—44. 1937.) ULMANN.

**S. A. Glückmann**, *Die Natur der Lösungen von Celluloseestern*. I.—III. (Vgl. C. 1939. I. 2381.) I. *Die Theorien der Viscosität u. der Löslichkeit*. Zusammenfassende Übersicht der Ansichten verschied. Forscher. — II. *Die Fraktionen der Benzylcellulose*. Benzylcellulose wurde aus A.-Bzl. mittelst A. fraktioniert gefällt. Die in Bzl. lösl. u. unlösl. Anteile unterscheiden sich nicht wesentlich in der Zus. u. den Eigenschaften. In den Lsgg. stellt sich ein Gleichgewicht nur langsam ein u. die Viscosität ist im Verlaufe längerer Zeiten Veränderungen unterworfen. Bearbeitung von Benzylcellulose bei Zimmertemp. mit alkoh. HCl wirkt sich dahin aus, daß ihre Löslichkeit in Bzl. vergrößert wird, die Viscosität 2%<sub>ig</sub>. Lsgg. in Bzl. stark abnimmt u. in Bzl.-A. unverändert bleibt. Behandlung bei höherer Temp. verändert die Benzylcellulose stark. Fraktionen der Benzylcellulose unterscheiden sich nicht in der chem. Zus., dagegen fällt die Viscosität von der ersten zur letzten Fraktion stark ab, desgleichen verschlechtern sich die mechan. Eigenschaften. Vf. versucht das wechselnde Verh. der verschied. Präpp. durch die Konz.-Abhängigkeit der Assoziation der Benzylcellulose-moll. u. durch die verschied. Stärke der zwischenmol. Verketzung, die von der Länge der Ketten abhängig ist, zu deuten. — III. *Über die Stabilität der Celluloseestersole*. Es wird die Temp.-Abhängigkeit der Koagulation von Lsgg. der Benzylcellulose in A.-Bzl. bei Zugabe von A. oder Bzn. untersucht. Die Temp.-Kurve der Viscosität beim Schwellenwert der Koagulation zeigt zwischen 40 u. 45° ein Maximum. Der Zusammenhang der Temp.-Abhängigkeit der Koagulation mit der Menge des zugesetzten A. wird durch gerade Linien wiedergegeben, was an verschied. Fraktionen einer hochviscosen französ. Benzylcellulose u. einer niedrigviscosen deutschen gezeigt wird. Anwendung von Bzn. als Koagulator gibt leicht gekrümmte Kurven. Die Viscosität 1%<sub>ig</sub>. Lsgg. von Benzylcellulose wird schon durch Zugabe von 2% A. erniedrigt, um dann bei weiterer A.-Zugabe bis zum Eintritt der Koagulation (bei ca. 40—50% A.) konstant zu bleiben. Bei 10%<sub>ig</sub>. Lsgg. beginnt das konstante Kurvenstück nach Zugabe von ca. 7—10% Vf. gibt einen App. zur Best. von Änderungen des Vol. im Syst. Benzylcellulose-Bzl.-A. an. Wie Verss. mit Hilfe dieses „Kontraktometers“ zeigen, macht sich eine steigende Kontraktion bei Zugabe von A. zu A.-Bzl.-Lsgg. von Benzylcellulose bemerkbar. Die diesen Vorgang wiedergebende Kurve hat die Form einer Adsorptionskurve. Im Punkt der Koagulation ist prakt. keine Kontraktion nachzuweisen. Zugabe von Bzn. zu Lsgg. in Bzl. ergibt keine wesentliche Änderung des Volumens. Vf. versucht, die beobachteten Erscheinungen u. die Stabilität der Lsgg. auf Adsorptionsgleichgewichte zurückzuführen. (Научно-Исследовательский Институт Пластических Масс. Сборник Статей. НКТИ. [Wiss. Forsch.-Inst. plast. Massen, Volkskommissar. Schwerind., Samml. Aufsätzen] 2. 3—30. 1937.) ULMANN.

**P. H. Hermans und P. Platzek**, *Neue Ergebnisse über die Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Deformationsmechanismus bei Hydratcellulosegelelen*. VIII. Mitt.

über *Deformationsmechanismus und Feinstruktur der Hydratcellulose*. (VII. vgl. C. 1939. I. 4917.) Der in einer früheren Arbeit (I. Mitt.) entwickelte Ausdruck über die Beziehung zwischen Quellungsanisotropie u. Orientierungszustand wird richtig gestellt, u. frühere experimentelle Ergebnisse werden neu ausgewertet. Wird bei gequollenen Körpern der Dehnungsgrad bestimmt definiert u. immer auf den entquollen gedachten Zustand bezogen, so fallen die *Q-v*-Kurven für sämtliche Quellungsgrade zu einer einzigen Kurve zusammen, der Orientierungsverlauf ist also, unabhängig vom Quellungsgrad, eine eindeutige Funktion des Dehnungsgrades. Bis zu einem Dehnungsgrad 1,8 stimmen die experimentellen Ergebnisse mit der Theorie des H. KRATKYschen Grenzfalles (Netzstruktur) überein. Bei höheren Dehnungsgraden treten Abweichungen ein, welche beweisen, daß das netzartige Verh. der Cellulose bei der Dehnung noch von einem Fließen der Teilchen überlagert sein muß. (Kolloid-Z. 87. 296—308. Juni 1939.) UEBERREITER.

W. T. Astbury und Florence O. Bell, *Röntgenographische Daten zur Struktur natürlicher Fasern und anderer Körper von hohem Molekulargewicht*. Sammelref. über Kautschuk, Polysaccharide, Proteine u. Harze. (Tabulae biol. [Den Haag] 17. 90—112. 1939. Leeds, Univ., Textile Physics Labor.) HALLE.

Heinz Kiessig, *Untersuchungen über die Gitterstruktur der natürlichen Cellulose*. Eine Nachprüfung der Arbeit von SAUTER (C. 1937. II. 751) ergibt, daß eine Reihe Interferenzen durch unreine Strahlung vorgetäuscht sind. Die dort vorgeschlagene Struktur der Cellulose ist abzulehnen. Von bisher strittigen diatropen Interferenzen werden sicher nachgewiesen (0 3 0) als schwach u. (0 1 0) sowie (0 5 0) als sehr schwach. Diese ungeradzahligen Interferenzen sind nicht mit dem bisher vorliegenden Strukturmodell der Cellulose verträglich, welches auf SPONSLER u. DORE zurückgeht u. von MEYER u. MARK sowie von MEYER u. MISCH (C. 1937. II. 754) verbessert wurde. Die Struktur des Cellulosemol. ist demnach noch nicht als gesichert zu betrachten. (Z. physik. Chem., Abt. B 43. 79—102. Mai 1939. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.) HALLE.

Hiroshi Sobue, Heinz Kiessig und Kurt Hess, *Das System Cellulose-Natriumhydroxyd-Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur*. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Bldg. der verschied. Na-Cellulosen von der Temp. u. der Konzentration. Die Bldg.-Gebiete sind hier in einem Phasendiagramm graph. wiedergegeben. Außer den schon bekannten Rk.-Prodd. Na-Cellulose I, II u. III wurde im Gebiet zwischen 12 u. 25 Gew.-% NaOH u. +5° bis -10° eine neue Na-Cellulose beobachtet, welche ein charakterist., gut ausgebildetes Röntgendiagramm liefert u. die Na-Cellulose V genannt wird. Fernerhin ist ein kleines Gebiet von Interesse, welches bei etwa 7—8% NaOH u. -5° bis +1° liegt u. das sich dadurch auszeichnet, daß die Faser bei völliger Veränderung des Röntgenbildes außerordentlich stark quillt u. glasig durchsichtig wird. Die dem neuen Diagramm zugrunde liegende Verb. wird Na-Cellulose Q genannt. — Vermessung des Faserdiagramms der Na-Cellulose V ergab eine rhomb. Zelle mit den Dimensionen  $a = 9,92$ ,  $b = 26,1$  u.  $c$  (Faserachse) =  $15,3 \text{ \AA}$ . Das Diagramm zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem der Na-Cellulose II. Für Na-Cellulose V berechnet sich ein Querschnitt für eine C<sub>6</sub>-Gruppe von  $64,75 \text{ \AA}^2$ , während sich für Na-Cellulose II ein Querschnitt von  $44,05 \text{ \AA}^2$  ergeben hatte. Das Röntgendiagramm der Na-Cellulose Q zeigt nur eine geringe Zahl von Interferenzen. Es besteht eine große Ähnlichkeit zu dem Diagramm der Na-Cellulose IV, so daß die Möglichkeit besteht, daß zwischen den beiden Modifikationen eine engere Beziehung vorliegt. — Na-Cellulose V geht beim Trocknen bei Raumtemp. in Na-Cellulose II über, sie kann daher als Hydrat der Na-Cellulose II aufgefaßt werden. Beim Erhitzen von Na-Cellulose V mit 17%/ig. NaOH im abgeschm. Röhrchen bei 80° bildet sich Na-Cellulose II, obwohl sich bei direkter Umsetzung von natürlicher Cellulose unter diesen Bedingungen Na-Cellulose I bildet. Es handelt sich daher offenbar in Na-Cellulose V um ein thermolabiles Hydrat von Na-Cellulose II. Es gelingt nicht, Na-Cellulose II durch Behandlung mit NaOH unter den Bedingungen der Bldg. von Na-Cellulose V in diese zu verwandeln. Beim Auswaschen mit Salzwasser bei -5° geht Na-Cellulose V sehr leicht vollkommen in Na-Cellulose IV über; beim vollkommenen Auswaschen mit W. bei Raumtemp. bildet sich Hydratcellulose. Während sich Na-Cellulose Q leicht aus natürlicher Cellulose bildet, ist diese Verb. bei Verwendung von Hydratcellulose nicht nachzuweisen. Beim Auswaschen von Na-Cellulose Q mit heißem W. beobachtet man die Interferenzen der natürlichen Cellulose neben denen der Hydratcellulose. Es ist also hier nur eine teilweise Mercerisierung eingetreten. Auswaschen bei 0° führt zu natürlicher Cellulose, neben deren Interferenzen auch noch die Interferenzen der Na-Cellulose Q zu erkennen sind. Ausführlich wird die Zus. der Na-Cellulosen im Zusammenhang mit der Elementarzelle besprochen. (Z. physik. Chem., Abt. B. 43. 309—28. Juli 1939. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, Abt. Heß.) GOTTFRIED.

**Hirosi Sobue**, *Zur Frage der Faserperiode von Natroncellulose*. I. Neubest. der von HESZ u. TROGUS (vgl. C. 1931. II. 3601) bestimmten u. von SCHRAMEK (C. 1935. II. 3916) bestrittenen Faserperiode der *Na-Cellulose* I ergab eine Bestätigung des Wertes von HESZ u. TROGUS (l. c.). Die Faserperiode beträgt 20 Å. (Z. physik. Chem., Abt. B. 43. 329—32. Juli 1939. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm Inst. f. Chemie, Abt. Heß.) GOTTFRIED.

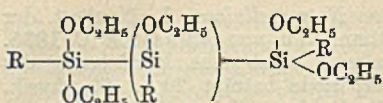
**Jiro Kakinoki**, *Untersuchung dünner Filme von Cellulosederivaten durch Elektronenbeugung*. (Vorl. Bericht.) Auf den Elektronenbeugungsaufnahmen von Cellulosederiv. (Nitrocellulose, Kolloidium) treten drei Interferenzen auf, aus denen sich die Netzebeneabstände 4,4, 2,0 u. 1,1 Å errechnen. Diese drei Interferenzen werden nun vom Standpunkt des amorphen Zustandes der Makromoll. aus interpretiert. Zu diesem Zweck wurde die radiale Verteilungsfunktion errechnet; auf der erhaltenen Kurve treten Maxima auf für die Entfernungen 4,8, 2,5 u. 1,4 Å. Andererseits wurden nun aus der bekannten Struktur der Cellulose unter Annahme amorpher Struktur des Gitters die interatomaren Abstände berechnet; es ergaben sich 4,43, 2,57 u. 1,46 Å. Aus der Übereinstimmung der auf verschied. Wege erhaltenen Werte folgt, daß die Interpretierung der Interferenzen vom Standpunkt eines amorphen Zustandes der Makromoll. seine Berechtigung hat. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 21. 66—74. Febr. 1939. Osaka, Univ., Faculty of Science, Inst. for Fibre Research.) GOTTFRIED.

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

**Daniel Bodroux**, *Die Darstellung von wahren Acetylenkohlenwasserstoffen*. Vf. fand, daß zur Darst. von Acetylen-KW-stoffen aus dihalogenierten KW-stoffen  $\text{NaNH}_2$  (vgl. MEUNIER u. DESPARET, Bull. Soc. chim. France, Mém [4] 35 [1924]. 481 u. früher, u. BOURGUEL, Ann. Chimie [10] 3 [1925]. 191) vorteilhaft durch das Mono-Na-Deriv. des Anilins ersetzt wird. Letzteres wurde aus dem Amin mit  $\text{NaNH}_2$  in Ä. dargestellt. Versetzt man die Lsg. mit einem in 1,1- oder 1,2-Stellung dihalogenierten Methan-KW-stoff, so erfolgt eine so starke Rk., daß gekühlt werden muß. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von MEUNIER u. DESPARET mit Äthylenbromid u.  $\text{NaNH}_2$  werden jedoch die gasförmigen KW-stoffe nicht in Freiheit gesetzt, sondern sie bilden, offenbar 3 Mol auf 1 Mol des Dihalogenderiv., mit überschüssigem Reagens einen Komplex, der sich teilweise absetzt. Nach Beendigung der Rk. wird dieser durch Zusatz von W. zerstört u. der KW-stoff freigemacht. Mit Äthylenbromid, Äthylenchlorid u. Äthylidenchlorid wurde so in guter Ausbeute *Acetylen* erhalten. 1,2-Dibrompropan lieferte *Allylen* (*Propin*), dessen gelbes Cu-Deriv. in Ggw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Ammoniak lösl. ist. Önanthylidenchlorid ergab mit 40%ig. Ausbeute *Heptin*-(I), gleichzeitig entstanden teerige Produkte. Mit Styrol-dibromid wurde in 45%ig. Ausbeute *Phenylacetylen* erhalten, das auch aus  $\omega$ -Bromstyrol mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNa}$  in Ä. entstand. Verss. ergaben, daß bessere Resultate erzielt werden, wenn man zu einer äther. Lsg. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNa}$  u. des monosubstituierten KW-stoffes etwas Anilin zusetzt, das als Katalysator wirkt, indem es in dem Maße, wie es zerstört wird, das Organo-Na-Deriv. wieder regeneriert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 208. 1022—24. 27/3. 1939.) SCHICKE.

**Léon Denivelle**, *Über Butandiol-(2,3) und seine Ester*. Im Hinblick auf die Darst. von Butadien aus Estern des Butandiol-(2,3) mit Monocarbonsäuren (vgl. E. P. 483 989; C. 1939. I. 1059) veröffentlicht Vf. folgende Ergebnisse, die das gleiche Problem betreffen. Als Ausgangsmaterial diente ein *Butandiol* biochem. Ursprungs vom F. 26°,  $K_p$ -742 178°; seine Dehydratation mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  u.  $\text{ZnCl}_2$  ergab *Methyläthylketon*. Mit  $\text{SOCl}_2$  in Bzl. (+ Pyridin) lieferte Butandiol den *neutralen Schwefeligsäureester*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ ,  $K_p$ -12 70—71°. Über ungelöschtem Kalk bei 275° entstand aus letzterem ein Gemisch von *Pseudobutylenoxyd* u. *Methyläthylketon*; gegen Kaolin ist es bemerkenswert stabil, erst bei 280° tritt nennenswerte Zers. ein. Von 450° an enthalten die Zers.-Prodd. *Butadien*, das bei 575° in 8—10%ig. Ausbeute entsteht. Das *Diacetat* wurde aus dem Diol mit Essigsäureanhydrid dargestellt; seine Zers. über Kaolin beginnt unter Bldg. von Butadien, in Übereinstimmung mit obigem Patent, bei 350°, u. nimmt bis etwa 575° zu. Über ungelöschtem Kalk bei 225° entsteht aus dem Diacetat *Pseudobutylenoxyd* u. *Methyläthylketon*. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 208. 1024—25. 27/3. 1939.) SCHICKE.

**K. A. Andrianow**, *Untersuchungen auf dem Gebiet der alkyl- und arylsubstituierten Kieselsäureester*. IV. *Über den Mechanismus der Hydrolyse und Anhydrisierung der Alkyltriäthoxysilane*. (III. vgl. C. 1939. II. 48.) Die Einw. von W. auf Äthyl- u. Isobutyltriäthoxymonosilan bewirkt nicht einfach Verseifung, sondern es werden unter W.-Austritt aus den Verseifungsprodd. kettenförmige Mol.-Verbb. mit Siloxanbindungen gebildet. Das hierbei freiwerdende W. tritt erneut in die Rk. ein, so daß zur völligen Verseifung schon 1,5 (statt 3) Mol W. ausreichen. Für den



Kondensationsgrad (die Kettenlänge)  $A$  dieser Verb. der nebenst. allg. Formel u. der Anzahl  $m$  bzw.  $n$  der in die Rk. eingehenden Mole  $W$ . u. Ester leitet Vf. die Beziehung  $A = n : (n - m)$  ab, von der

aber bei Verwendung von viel  $W$ . infolge Bldg. trimerer Moll. Abweichungen eintreten. Über von Vf. erhaltene Harze des obenst. Mol.-Typus soll noch berichtet werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 1255—62. Juli 1938. Unioninst. f. Elektrotechnik.) SCHMEISS.

H. Wuyts und A. Duquesne, *Die Einwirkung der Borsäureester auf Hydroxylderivate*. Die Einw. von Borsäureestern — angewandt ist Propylborat,  $B(\text{OCH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$  (I) — auf eine Reihe von Hydroxyverb. wird untersucht. Dabei entsteht das Borat der Hydroxyverb. u. Propylalkohol (II) wird frei. Er kann, erst unter gewöhnlichem, dann unter vermindertem Druck (Zeichnung des App.) abdest. u. ebenso wie die Borsäure im Rückstand quantitativ bestimmt werden (bei Verwendung genügend großer Mengen: es wurde meist mit Entw. von 18 g II gearbeitet). Im allg. wurde ein 25%<sub>ig</sub>. Überschuß von I verwendet u. die Temp. des Ölbadens nicht über 190° gesteigert, außer bei Guajacol, Hydrochinon u. den Zuckern. Die den Rückstand bildenden Verb. haben die den Borsäureestern der wenig flüchtigen Hydroxyverb. entsprechende Zusammensetzung. — I, Kp.<sub>15</sub> 75,6—76,2°; Kp.<sub>13</sub> 78—78,4°, wurde aus Borsäure u. II in Bzl. über das bin. Azeotrope II-Bzl. dargestellt. — So entsteht aus I mit *g*-Amylalkohol das Isoamylborat, Kp.<sub>12</sub> 131,8—133, D.<sub>4</sub> 0,8654, D.<sub>20</sub> 0,8518; mit Geraniol das Geranylborat; mit Benzylalkohol das Benzylborat, Kp.<sub>3</sub> 180,4—189,8°; mit sek.-Amylalkohol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , das sek.-Amylborat, Kp.<sub>12</sub> 109,8—114°; mit Cyclohexanol das Cyclohexylborat, Kp.<sub>1,5</sub> 137,8—141,2°, mit Borneol das Bornylborat, gereinigt durch Sublimation, F. 225,4°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +32,42^\circ$  (Bzl.); mit Dimethylbutylcarbinol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ , das Borat des Dimethylbutylcarbinols, Kp.<sub>1</sub> 102,4—117,2°; mit Äthylenglykol das Äthylenglykoldiborat (?), glasig; mit Phenol das Phenylborat, F. 38 bis 40°, Kp.<sub>1,5</sub> 141,6—148°; mit *m*-Kresol das *m*-Kresylborat, F. 54,2°, Kp.<sub>3</sub> 185—195°; mit Guajacol (Badtemp. bis 203°) das Guajacylborat, F. 101—101,8°; mit Hydrochinon das Hydrochinondiborat (?); mit *p*-Aminophenol ein hartes Harz unter Freiwerden von nur 37% der berechneten Menge II; mit *p*-Oxybenzoesäurepropylester wahrscheinlich das entsprechende Borat neben etwas Propyläther. — Salicylsäurepropylester reagiert nicht mit I. Erhitzen von I mit Salicylaldehyd führte zu II, Propionaldehyd u. Kondensationsprod. des Saligenins, die als gelbbraunes Harz dem Saligenosaligenin von KRAUT (Liebig's Ann. Chem. 156. 123) analoge Eigg. aufweisen. — Beim Erhitzen von Glucose (III) u. Saccharose (IV) mit I hat die Rk.-Temp. großen Einfl. auf die Menge freigesetzten Propylalkohols; mit III entsteht bei 190° 79%<sub>ig</sub>, bei 210° 96%<sub>ig</sub> der der Veresterung von 5 Hydroxylen entsprechenden Menge; mit IV bei 180° ca. 90%<sub>ig</sub> der für die Veresterung von 3 Hydroxylen, bei 215° 83%<sub>ig</sub> der für die Veresterung von 4 Hydroxylen berechneten Menge. (Bull. Soc. chim. Belgique 48. 77—93. März 1939. Brüssel, Univ.)

BEHRLE.

Georges Darzens, *Die Darstellung von Äthylendiamin*. Vf. stellte fest, daß Äthylenchlorid mit 34%<sub>ig</sub>. wss.  $\text{NH}_3$  unter Bldg. von Äthylendiamindichlorhydrat reagiert. Die Rk. verläuft schon, wenn auch sehr langsam; bei gewöhnlicher Temp., u. wenn eine Temp. von 45° nicht überschritten wird, entstehen keine Polyäthylenbasen. In einem Beispiel wird die Umsetzung bei 65° beschrieben; nach Beendigung der Rk. wird zur Trockne eingedampft u. das Salz zur Entfernung der Polyäthylenbasen mit 94%<sub>ig</sub>. A. extrahiert. Zur Darst. der freien Base wird das Salz in  $W$ . gelöst, mit der entsprechenden Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt, die Lsg. eingeeigt, mit 94%<sub>ig</sub>. A. extrahiert,  $\text{NaCl}$  abfiltriert u. der alkoh. Extrakt konz. u. rektifiziert. Man erhält so das Hydrat des Äthylendiamins, Kp. 116—120°, das in bekannter Weise in die wasserfreie Form, Kp. 116,1°,  $d_{20}^{20} = 0,899$ , übergeführt werden kann. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. I. 414—17. 1938.)

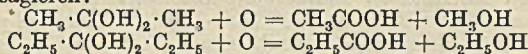
SCHICKE.

Georges Darzens, *Die Einwirkung von wässerigen Ammoniaklösungen auf Halogen-derivate: Neue Methode zur Darstellung von aliphatischen Diaminen*. Einw. von wss.  $\text{NH}_3$  auf Äthylenchlorid lieferte Äthylendiamindichlorhydrat (vgl. vorst. Ref.), u. Vf. untersuchte, ob diese Meth. zur Darst. von prim. Aminen allg. anwendbar ist. Propylenchlorid ergab mit 34%<sub>ig</sub>. wss.  $\text{NH}_3$  bei 78—80° in etwa 92%<sub>ig</sub>. Ausbeute das Dichlorhydrat des Propylendiamins von großer Reinheit, aus dem die Base durch Lösen in  $W$ ., Zugeben von Soda u. Fällen des  $\text{NaCl}$  mit A., erhalten wurde; durch Eindampfen der Lsg. entstand das Hydrat, das im Vakuum dest. wurde. Propylendiamin, das ein asym. C-Atom enthält, sollte durch Weinsäure spaltbar sein; im Gegensatz zum Äthylendiamin ist sein Perchlorat in  $W$ . leicht löslich. Das wasserfreie Propylen-

diamin, Kp. 120°, wird leicht durch Dest. des Hydrats in Ggw. von absol. A.-Bzl. erhalten. Trimethylenbromid liefert gleichfalls das isomere symm. Diamin, doch ist die Ausbeute weit schlechter, da gleichzeitig kondensierte Prodd. entstehen. Zur Durchführung der Rkk. scheint W. absol. notwendig zu sein. Zur Darst. prim. Monoamine ist diese Rk. in wss. Lsg. nicht anwendbar. tert.-Butylchlorid oder -bromid ergab bei 65° Hydrazid u. Butylen, Phenyläthylbromid mehr oder weniger polymerisiertes Styrol, Benzylchlorid selbst bei gewöhnlicher Temp. ein Gemisch von Mono-, Di- u. Tribenzylamin; analoge Ergebnisse mit Amylbromid. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 208. 1503—04. 8/5. 1939.) SCHICKE.

**René Escourrou**, *Darstellung der Aldehyde von C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, ausgehend vom Koproäl*. Die durch Verseifung von Koproäl erhaltenen Fettsäuren wurden mit PCl<sub>5</sub> in die Chloride übergeführt u. diese mit H<sub>2</sub> (+ Pt) unter vermindertem Druck hydriert. Dabei überstieg die Ausbeute an dem entsprechenden Aldehyd im allg. nicht 30%<sub>0</sub> u. war manchmal bedeutend geringer. Mit RANEY-Ni als Katalysator wurde überhaupt kein Aldehyd erhalten. — Mit H<sub>2</sub> (+ Pt) entstand aus *Lauroylchlorid* bei 300—320° u. 170—180 mm vorwiegend *n-Undecan*, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>, u. bei 200—205° u. 50 mm zu etwa 1/3 *Laurinaldehyd* neben *n-Trikosan*, C<sub>23</sub>H<sub>46</sub>; aus *Myristoylchlorid* bei 220 u. 230° u. 60—65 mm *n-Tridecan*, C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, neben etwas *Myristinaldehyd* u. anderen Prodd.; aus *Caproylchlorid* bei 200° u. 80—90 mm *Caprylinaldehyd* u. Kondensationsprodd.; aus *Capryloylchlorid* bei 195° u. 80—90 mm der entsprechende Aldehyd neben ca. 50%<sub>0</sub> an Sekundär- u. Polymerisationsprodukten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 6. 1173—81. Juli 1939.) BEHRLE.

**Paul Fleury und Renée Boisson**, *Die Einwirkung von Perjodsäure auf Aceton und Diäthylketon*. Perjodsäure wirkt auf Aceton u. Diäthylketon in gleicher Weise, wie es früher (vgl. C. 1937. II. 765) für Acetaldehyd beschrieben wurde; der Verlauf der Rkk. ist durch folgende Gleichungen wiedergegeben, in denen die Ketone in ihren Hydratformen reagieren:



In Ggw. von überschüssiger Perjodsäure wird der im Verlauf der Rk. prim. gebildete Alkohol mehr oder weniger rasch oxydiert. Im Falle des Acetons konnte nur CH<sub>3</sub>O nachgewiesen werden, doch wurde beim Diäthylketon die Ggw. von A. durch seine Rkk. sichergestellt. Diese Tatsachen bestätigen die früheren Schlussfolgerungen, daß ein Charakteristikum der oxydierenden Wrkg. der Perjodsäure die Spaltung der C-Bindung ist. Weiter folgt, daß in dem besonderen Fall, wo eines der durch diese Spaltung entstandenen beiden Kettenglieder keinen O enthält, als prim. Verb. aus dieser Kette ein Alkohol entsteht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 208. 1509—12. 8/5. 1939.) SCHICKE.

**S. Leltshuk und M. Weltisstowa**, *Katalytische Gewinnung von zusammengesetzten Estern aus Alkoholen*. (Vgl. C. 1939. I. 383.) Unter Verwendung der in der C. 1936. II. 1898 referierten Arbeit benutzten Meth. wird 95—96%<sub>0</sub>ig. A. über Cu geleitet, das entweder in reinem Zustande, oder unter Zusatz von wechselnden Mengen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, TiO<sub>2</sub> u. ZnO verwendet wird. Bei 275° u. einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 ccm/Stde. über 25 ccm Katalysator wird mit Cu 28,4%<sub>0</sub> Äthylacetat (I), 4,92%<sub>0</sub> Essigsäure (II), 15,27%<sub>0</sub> Acetaldehyd (III) u. ein Gas mit 80%<sub>0</sub> H<sub>2</sub>-Geh. erhalten. Zusatz von etwa 2%<sub>0</sub> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbessert die Stabilität des Katalysators u. auch etwas die Ausbeute. Eine gute Ausbeute wird auch mit einem Mischkontakt mit etwa 20%<sub>0</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten; jedoch ist der Katalysator dann mechan. nicht stabil genug. Bessere Ergebnisse als mit dem Cu-Ce-Kontakt (vgl. I. c.) u. ebenso gute wie mit Cu-Zr werden mit einem Cu-Katalysator erzielt, der 10%<sub>0</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 2%<sub>0</sub> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält; im Kondensat finden sich 45%<sub>0</sub> I, 6,4%<sub>0</sub> II u. 7%<sub>0</sub> III, wobei beim ersten Durchlauf 50%<sub>0</sub> des A. in Rk. getreten sind; nach 3 Umläufen sind 75%<sub>0</sub> des A. umgesetzt. Bei 100-std. Gebrauch vermindert sich die Aktivität des Kontaktes um 7%<sub>0</sub>; er ist jedoch durch aufeinanderfolgende Behandlung mit O<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> wieder völlig regenerierbar. (Промышленность Органической Химии [Ind. organ. Chem.] 4. 147—52.) H. ERBE.

**Friedrich Rennkamp**, *Die Zusammensetzung der Fettsäuren eines aus den Oxydationsprodukten von synthetischem Paraffin gewonnenen Fettes*. Es wurde die Zus. eines nach dem heutigen Stand der Oxydations- u. Anfarbeitungstechnik aus FISCHER-TROPSCHE-Paraffin gewonnenen u. mit Glycerin veresterten Fettsäuregemisches untersucht, das nur geringe Mengen ungesätt. Fettsäuren enthält. Die Fettsäuren bestehen aus der ununterbrochenen Reihe der normalen gesätt. Fettsäuren. Die niedrigste Säure ist wahrscheinlich die *Caprylsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (I), die höchste mit Sicherheit die *Behensäure*, C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> (II). Die nicht getrennten Säuren C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub> u. C<sub>21</sub> liegen vermutlich ebenfalls vor. Die geradzähligen u. ungeradzähligen Fettsäuren sind prakt. in gleichen Mengen vorhanden. Mittels fraktionierter Dest. wurden folgende Mengen in Gewichts-%<sub>0</sub>

im Gemisch gefunden: I 0,4; Nonan- 2,1; Caprin- 5,0; Undecan- 7,3; Laurin- 13,9; Tridecan- 16,3; Myristin- 15,2; Pentadecan- 12,4; Palmitin- 8,1; Heptadecansäure 7,3 u. Säuren über C<sub>17</sub> 12,0 (davon erfaßt als Stearinsäure 3,5%, an II 1,2%). (Hoppe-Seylers' Z. physiol. Chem. 259. 235—44. 15/6. 1939. Leipzig, Univ.) BEHRLE.

**Henry Gilman und Grover M. Ford**, *Derivate hochmolekularer Fettsäuren. I. Die Charakterisierung der Säuren*. Zur Charakterisierung von Laurinsäure (I), Myristinsäure (II), Palmitinsäure (III), Stearinsäure (IV) u. Ölsäure (V) wurde eine Reihe von Deriv. dargestellt sowie ihre Bigg. u. die Misch-FF. von 50:50%-Mischungen beschrieben. Ferner wird eine Literaturübersicht über andere Fettsäurederiv. gegeben, wie *p*-Nitrobenzylester, substituierte u. unsubstituierte Phenacylester, substituierte Amide, Imidazole, substituierte Hydrazide, *S*-Benzylthiuroniumsalze, Piperazine u. Monoureide. Die nachfolgend beschriebenen Deriv. werden auf Grund ihrer leichten Darstellbarkeit, Reinigungsmöglichkeit, F.-Differenzen u. Misch-F.-Depressionen in nachst. Reihenfolge als brauchbar zur Charakterisierung der Fettsäuren bezeichnet: Deriv. des VI, VIII, VIIIa, VII, XII, X, XI, IX, XIV, XVIII. Einzelheiten über Vorteile einzelner Verb. vgl. Original.

**Versuche.** Alle FF. unkorrigiert. Misch-FF. mit dem Deriv. der nächsthöheren Fettsäure sind in Klammern angegeben. V-Deriv. sind, wenn nicht aufgeführt, entweder fl. oder nicht beschrieben. — N-Deriv. des Carbazols (VI), aus den Säurechloriden u. VI. *N*-Lauroylcarbazol, F. 78—79° (68—72°). *N*-Myristoylcarbazol, F. 81 bis 82° (73—78°). *N*-Palmitoylcarbazol, F. 85—86° (75—78°). *N*-Stearoylcarbazol, F. 91—92°. — N-Deriv. des Phenothiazins (VII), wie vorige dargestellt, aus A. gelbe Nadeln. *N*-Lauroylphenothiazin, F. 70° (64—67°). *N*-Myristoylphenothiazin, F. 75° (65—68°). *N*-Palmitoylphenothiazin, F. 80° (75—78°). *N*-Stearoylphenothiazin, F. 86°. — Deriv. des *p*-Toluolsulfonsäureamid (VIII), aus den Säurechloriden u. VIII bei 100—125°, umkryst. aus Alkohol. *N*-Lauroyl-*p*-toluolsulfonamid, F. 83—84° (70—73°). *N*-Myristoyl-*p*-toluolsulfonamid, F. 89—90° (75—78°). *N*-Palmitoyl-*p*-toluolsulfonamid, F. 93—94° (83—85°). *N*-Stearoyl-*p*-toluolsulfonamid, F. 98—99°. — *p*-Phenylphenacyl-ester (VIIIa), aus *p*-Phenylphenacylbromid, der Säure u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ester der I, F. 86° (75—78°). Ester der II, F. 90° (80—85°). Ester der III, F. 94° (85—88°). Ester der IV, F. 97°. Ester der V, F. 60°. — Deriv. des *p*-Nitroanilins (IX), wie die *p*-Bromanilide durch KUHEN u. McELVAIN (C. 1931. I. 2867) dargestellt, umkryst. aus Alkohol. Lauroyl-*p*-nitroanilid, F. 78° (75—78°). Myristoyl-*p*-nitroanilid, F. 84° (84—86°). Palmitoyl-*p*-nitroanilid, F. 93° (88—91°). Stearoyl-*p*-nitroanilid, F. 96°. — N-Deriv. des Saccharins (X), aus dem Na-Salz vom Saccharin u. dem Säurechlorid in Chlf. oder Benzol. Das X-Deriv. der I ist schwach süß, nicht die der II, III u. IV. *N*-Lauroylsaccharin, F. 88—89° (73—78°). *N*-Myristoylsaccharin, F. 90—91° (80—84°). *N*-Palmitoylsaccharin, F. 90° (84—87°). *N*-Stearoylsaccharin, F. 95°. — Deriv. des 2,4-Dinitrophenylhydrazins (XI), nach CEREZO u. OLAY (C. 1935. I. 2974) dargestellt, gelbe Nadeln aus Alkohol. V-Deriv. ist ein zähes, rotes Öl. Lauroyl-2,4-dinitrophenylhydrazid, F. 110—111° (95—102°). Myristoyl-2,4-dinitrophenylhydrazid, F. 118° (110—113°). Palmitoyl-2,4-dinitrophenylhydrazid, F. 120—121° (112—115°). Stearoyl-2,4-dinitrophenylhydrazid, F. 123°. — N-Deriv. des 2-Nitro-*p*-toluidin (XII), aus dem Säurechlorid u. XII bei 100—150° (3 Stdn.), gelbe Krystalle aus Alkohol. *N*-Lauroyl-2-nitro-*p*-toluidid, F. 62—63° (58—60°). *N*-Myristoyl-2-nitro-*p*-toluidid, F. 73—74° (65—68°). *N*-Palmitoyl-2-nitro-*p*-toluidid, F. 78—79° (72—74°). *N*-Stearoyl-2-nitro-*p*-toluidid, F. 85°. — *p*-Tolylquecksilbersalze (XIII),  $p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Hg}\cdot\text{O}\cdot\text{COR}$ , aus Di-*p*-tolylquecksilber u. der entsprechenden Säure durch Kochen in Xylol (8 Stdn.). Aus A. feine Krystalle. Zerfallen beim Erhitzen mit HCl in die Säure, Toluol u. HgCl<sub>2</sub>. *p*-Tolylquecksilbersalz der I, F. 93—94° (80—85°); der II, F. 95—96° (84—89°); der III, F. 99° (85—92°); der IV, F. 102—103°. — Phenylquecksilbersalze (XIV), entsprechend vorigen dargestellt (5 Stdn.). Werden beim Kochen mit HCl in die entsprechende Säure, Bzl. u. HgCl<sub>2</sub> gespalten. Phenylquecksilbersalz der I, F. 82° (63—73°); der II, F. 86° (75—78°); der III, F. 93° (80—85°); der IV, F. 95°. — Triphenylbleisalze (XV),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\cdot\text{Pb}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ , aus Triphenylblei u. der entsprechenden Säure durch 10-std. Kochen in Xylol. Krystalle aus Alkohol. Bilden beim Einleiten von HCl in die Chlf.-Lsg. Diphenylbleidichlorid u. Fettsäuren. Tetraphenylzinn reagierte nicht mit IV. Triphenylbleisalz der I, F. 91° (82—84°); der II, F. 102—103° (94—100°); der III, F. 110° (108—110°); der IV, F. 112°. — Monoureide (XVI), H<sub>2</sub>NCONHCOR, z. B. der IV aus Harnstoff, Stearinsäureäthylester, Na-Äthylat u. Pyridin, besser aus Harnstoff u. Säurechlorid in kochendem Pyridin oder Benzol. Krystalle aus A.-Essigsäure. Monoureide der I, F. 182° (175—177°); der II, F. 178° (173—175°); der III, F. 175° (170—173°); der IV, F. 174°; der V, F. 160°. — Monothioureide (XVII), H<sub>2</sub>N·C·S·N·H·CO·R, aus Thioharnstoff u. Säurechlorid in Pyridin, Krystalle aus Alkohol. Monothioureide der I, F. 138° (132—136°); der II,

F. 135° (128—130°); der III, F. 135—136° (128—130°); der IV, F. 133°; der V, F. 112 bis 113°. *Distearoylthioharnstoff*, C<sub>27</sub>H<sub>72</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus Stearinsäureäthylester, Thioharnstoff, Na-Äthylat u. Pyridin, Krystalle aus A., F. 100°. — Derivv. des *p*-Xenylamids (XVIII), p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NHCOR, aus *p*-Xenylamin u. den entsprechenden Säuren im Bombenrohr bei 135—140° (5 Stdn.) oder aus *p*-Xenylamin u. den Säurechloriden bei 150—200° (5 Stdn.). Krystalle aus A. oder Essigester. *Lauroyl-p-xenylamid*, F. 146° (135—140°). *Myristoyl-p-xenylamid*, F. 143° (133—135°). *Palmitoyl-p-xenylamid*, F. 142° (137—139°). *Stearoyl-p-xenylamid*, F. 143°. — *p-Acylbiphenyle* (XIX), p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COR, durch FRIEDEL-CRAFTS-Rk. in CS<sub>2</sub>, Krystalle aus Essigester. *Lauroylbiphenyl*, F. 101—102° (90—94°). *Myristoylbiphenyl*, F. 102—103° (96—98°). *Palmitoylbiphenyl*, F. 103—104° (97—99°). *Stearoylbiphenyl*, F. 106—107°. — *2,8-Diacylcarbazole* (XX), aus Carbazol, Säurechlorid u. AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol. *2,8-Dilauroylcarbazol*, F. 176° (155—160°). *2,8-Dimyristoylcarbazol*, F. 169° (158—163°). *2,8-Dipalmitoylcarbazol*, F. 162° (160—162°). *2,8-Distearoylcarbazol*, F. 163°. — *p-Acylaminobenzoensäuren* (XXI), p-HOOC·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NHCOR, aus *p*-Aminobenzoensäure u. Säurechlorid in kochendem Pyridin (5 Stdn.). Krystalle aus Essigsäure. *p-Lauroylaminobenzoensäure*, F. 227—228° (225—227°). *p-Myristoylaminobenzoensäure*, F. 224—225° (222—225°). *p-Palmitoylaminobenzoensäure*, F. 226—227° (220—224°). *p-Stearoylaminobenzoensäure*, F. 221°. — *Acyланthranilsäuren* (XXII), aus Anthranilsäure u. Säurechlorid in Chlf., Krystalle aus Alkohol. *N-Palmitoylanthranilsäure*, C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>O<sub>3</sub>N, F. 100°. *N-Stearoylanthranilsäure*, C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>O<sub>3</sub>N, F. 113°. Misch-F. vorst. mit zweitvorst. 90—93°. *Lauroyl-u. Myristoylderiv.* nicht kristallin. — Derivv. des *Aminodibenzofuran* (XXIII), aus XXIII u. Säurechlorid bei 125—160° (5 Stdn.). Krystalle aus Aceton. *3-Palmitoylaminodibenzofuran*, C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>N, F. 130°. *3-Stearoylaminodibenzofuran*, C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>O<sub>2</sub>N, F. 134°. Misch-F. beider XXIII-Derivv. 130°. — Derivv. des *Benzydins* (XXIV), aus XXIV u. Säurechlorid in Pyridin, unlösl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln außer Essigsäure (schlecht lösl.). *Dilauroylbenzidin*, F. 248° (238—240°). *Dimyristoylbenzidin*, F. 241—242° (230—233°). *Dipalmitoylbenzidin*, F. 233° (226—228°). *Distearoylbenzidin*, F. 232°. — *N-Stearoyl-2-stearoylcarbazol* (XXV), C<sub>48</sub>H<sub>77</sub>O<sub>2</sub>N, aus VI, IV-Chlorid u. AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol, oder aus *2-Stearoylcarbazol* u. IV-Chlorid bei 150 bis 200°, Krystalle aus Aceton u. Essigester vom F. 86—87°. *N-Stearoylcarbazol* (vgl. oben) u. IV-Chlorid mit AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol lieferte *2,8-Distearoylcarbazol*. *1-Stearoylaminonaphthalin*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NHCOC<sub>17</sub>H<sub>35</sub>, wurde unter entsprechenden Bedingungen nicht umgelagert. Bei HCl-Hydrolyse in A. lieferte XXV *2-Stearoylcarbazol* u. IV. (Iowa State Coll. J. Sci. 13. 135—47. Jan. 1939. Iowa, State College, Chem. Labor.) OFFE.

**Yoshiyuki Toyama**, Umesterung von Stearinsäureester mit höheren Fettsäuren und Umesterung von *Tristearin* und *Triolein*. Beim 2-std. Erhitzen von *Stearinsäuremethyl-ester* (I) u. *Ölsäure* (II) (1:1) auf 280° ging etwa 40% II in *Ölsäuremethylester* über. Ebensoches Erhitzen von I mit *Laurinsäure* ergab, daß 30—40% jedes der beiden Körper an der Rk. teilgenommen hatten. Bei 2-std. Erhitzen von 1 Mol *Tristearin* (III) mit 3 Mol II auf 280° gingen etwa 50% II in Triglycerid über; Erhitzen von III mit Laurin- oder *Behensäure* (1:3) führte zu Umesterung u. Beteiligung von etwa 30—40% jeder Verb. an der Reaktion. Durch 2-std. Erhitzen von III u. *Triolein* auf 280° wurden gemischte Glyceride gebildet, u. die Menge an III nahm ab. (J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 42. 218. Juni. 1939. Hatagaya, Sibuya-ku, Tokyo, Tokyo Imp. Ind. Res. Labor. [nach engl. Ausz. ref.])

BEHRLE.

**Fritz Zetzsche** und **Gerhard Röttger**, Ein Nachweis für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren. IV. Mitt. über die Kennzeichnung von Carbonsäuren als Ureide mit Hilfe der Carbohydride.

(III. vgl. C. 1939. I. 98.) Vff. fanden, daß die *N-Acyl-N,N'*-bis-[4-dimethylaminophenyl]-harnstoffe nebenst. Zus., die leicht aus Carbonsäuren u. dem bas. Carbohydrid entstehen, farbig sind, wenn R ein  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Rest ist. Die *p*-Tolylharnstoffe derselben Säuren sind dagegen farblos. Der Farbeffekt, der

nach Vff. von der Acryl- bis zur C<sub>31</sub>-Säure an Intensität abnimmt, ist bis weit in die Reihe der *n*-Alkylacrylsäuren völlig einwandfrei, so daß die Grenze der Erkennbarkeit noch weit über die C<sub>31</sub>-Reihe hinausgehen dürfte. Farbigkeit tritt ebenfalls bei den  $\Delta^2,\Delta^4$ -Carbonsäuren, ebenso wie die Zimt- u. Furfuracrylsäure, zeigen gegenüber den  $\beta$ -Alkylacrylsäuren mit disjunkter Lage der Doppelbindung (Geraniumsäure) u. den  $\beta$ -Alkylacrylsäuren Farbvertiefung; ähnlich wirkt innere Komplexsalzbdg. (rotes Monoureid der Fumarsäure). Bas. Ureide von  $\alpha$ -alkylierten oder arylierten Acrylsäuren vom Typus R·CH:CR'·COOH u. CH<sub>2</sub>=CR'·COOH weisen im Vgl. mit denen der *n*. Acrylsäuren eine so geringe Farbvertiefung auf, daß sie teils farblos, teils nur schwach gelb sind. Vff. nennen diese Erscheinung „ $\alpha$ -Effekt“, denn die wohl dementsprechende  $\beta,\beta$ -Dialkylierung scheint, wie der Vgl.



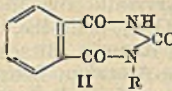
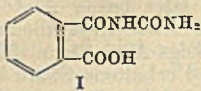
zur Geranium- u. Cyclohexyліденessigsäure ergibt, normalerweise keinen so weitgehenden Einfl. auszuüben, wenn auch eine Abschwächung zu beobachten ist. Die  $\Delta^{1,4}$ -Carbonsäuren der heterocycl. Reihe, die als  $\alpha$ -Alkylacrylsäuren aufgefaßt werden können, dürften, wie die  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrobenzoesäure zeigt, farblose Ureide geben. Aromat. Carbonsäuren geben teils farbige, teils farblose bas. Ureide; die Einführung des bas. Harnstoffrestes wirkt sich immerhin bereits bei der Benzoesäure, Anissäure u. Piperonylsäure so farbertiefend aus, daß eine, wenn auch schwache Gelbfärbung auftritt.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthoesäure, sowie Isophthal- u. Terephthalsäure lassen sich gut unterscheiden u. letztere sich als Ureide gut trennen. In der heterocycl. Reihe mit arom. Sättigungszustand reicht sich die  $\beta$ -Pyridincarbonensäure mit ihrem blaßgelben Ureid der Benzoesäure an, während die  $\alpha$ -Pyridincarbonensäure ein farbloses Ureid gibt; bes. stark ist die Farbvertiefung bei der Furan- $\alpha$ -carbonensäure u. der Thiophen- $\alpha$ -carbonensäure. Hiernach wirkt sich die unmittelbare Verknüpfung eines arom. Syst. mit der COOH-Gruppe in den bas. Ureiden annähernd so aus wie eine  $\alpha$ -ständige Äthylengruppe, u. entsprechend reicht die mittelbare Verknüpfung über aliph. Gruppen (Diphenyllessigsäure, 1-Pyrenylbuttersäure, Hydrozimsäure) oder wie die Verknüpfung mit hydrierten Ringgliedern (9,10-Dihydroanthracencarbonensäure-9) ebensowenig wie eine Häufung nicht  $\alpha$ -ständiger Doppelbindungen in den Olefincarbonensäuren (Linol-, Linolensäure) aus, um eine wöglich vorhandene Farbvertiefung die Sichtbarkeitsschwelle überschreiten zu lassen. Über die allg. Kennzeichnung von Carbonsäuren als Ureide hinaus gestattet die Bldg. farbiger oder farbvertiefter Ureide den Nachw. einer  $\alpha$ , $\beta$ -ungesätt. Gruppierung, wobei die stärkste Farbvertiefung bei der Gruppierung  $R \cdot CH : CH \cdot COOH$ , eine schwächere bei  $R \cdot R' \cdot C : CH \cdot COOH$  u. eine so geringe bei den Gruppierungen  $R \cdot CH : CR' \cdot COOH$  oder  $CH_2 : CR' \cdot COOH$  auftritt ( $\alpha$ -Effekt), daß die Sichtbarkeitsgrenze oft nicht erreicht wird.

Versuche. Aus dem bas. Imid wurden im allg. in Ä. die bas. Ureide der folgenden Carbonsäuren dargestellt. — *Acrylsäure*,  $C_2O_2H_2O_2N_4$ , kräftig gelbe Würfel aus Aceton, Sintern ab  $141^\circ$ , F.  $144,5^\circ$ . —  *$\alpha$ -Crotonsäure*,  $C_21H_{26}O_2N_4$ , gelbe Rhomboeder aus Aceton, F.  $150^\circ$  (korr.). — *Hexen-(2)-säure-(I)*,  $C_{22}H_{30}O_2N_4$ , gelbe, stark lichtbrechende Krystalle aus Aceton, Sintern bei  $137^\circ$ , F.  $139^\circ$ . — *Octadecen-(2)-säure-(I)*,  $C_{35}H_{54}O_2N_4$ , hellgelbe, seidenglänzende Nadeln aus Aceton, Sintern bei  $113^\circ$ , F.  $115^\circ$ . — *Henriaconien-(2)-säure-(I)*,  $C_{48}H_{80}O_2N_4$ , hellgelbe, seidenglänzende Krystalle aus Aceton, F.  $103$  bis  $104^\circ$ . — *Cyclohexyліденessigsäure*,  $C_{25}H_{32}O_2N_4$ , stark lichtbrechende, hellgelbe, 6-ckige Tafeln aus Aceton oder Essigester, Sintern ab  $149^\circ$ , F.  $151^\circ$ . — *Sorbinsäure*,  $C_{22}H_{28}O_2N_4$ , existiert in einer orangefarbenen u. gelben Form, beim Erhitzen wandelt sich ab etwa  $100^\circ$  erstere in letztere um; die gelbe Form sintert ab  $145^\circ$ , F.  $147^\circ$ . — *Geraniumsäure*,  $C_{27}H_{36}O_2N_4$ , hellgelbe Blättchen aus Methanol, F.  $126$ — $127^\circ$ . — *Fumarsäure*,  $C_{21}H_{24}O_4N_4$ , Umsetzung in Dioxan, beim Abkühlen rote Stäbchen, sintert ab  $166^\circ$ , F. bei  $168^\circ$  zu einer dunkelroten, nie völlig klar werdenden Fl. (beginnender Übergang in Arylid); wandelt sich durch kurzes Sieden in wenig sek. Octylalkohol in feine gelbe Nadelchen vom F. gegen  $300^\circ$  um. — *Zimtsäure*,  $C_{26}H_{28}O_2N_4$ , orangefarbene Rhomboeder aus Aceton, Sintern ab  $153^\circ$ , F.  $155,5^\circ$ . — *Furfuracrylsäure*,  $C_{24}H_{26}O_3N_4$ , braunorangefarbige Krystalle, F.  $153$ — $154^\circ$  (korr.). — *Piperinsäure*,  $C_{28}H_{30}O_4N_4$ , leuchtend rote Krystalle, sintert ab  $153^\circ$ , schm. bei  $154^\circ$  zu einer orangegelben Schmelze, die bei  $155^\circ$  wieder krystall. erstarrt, um erneut gegen  $185^\circ$  in eine klare rötliche Schmelze überzugehen. — *Acetylcarbonensäure*,  $C_{20}H_{22}O_2N_4$ , würfelförmige, tiefgelbe Krystalle aus Aceton, Sintern ab  $129^\circ$ , F.  $132^\circ$ . — *Tetrolsäure*, gelbe Balken aus A., Sintern ab  $139^\circ$ , F.  $141$  bis  $142^\circ$ . — *Phenylpropionsäure*,  $C_{26}H_{26}O_2N_4$ , gelbe, verfilzte Nadeln aus Methanol, Sintern ab  $149^\circ$ , F.  $151^\circ$ . Die früheren (vgl. C. 1938. II. 301) Angaben über den *Phenylpropyliylbis-[4-methylphenyl]-harnstoff* sind zu ändern in: Stäbchen aus A., F.  $134$ — $135^\circ$ . — *Hexen-(3)-säure-(I)*,  $C_{23}H_{30}O_2N_4$ , farblose Krystalle aus Methanol, Sintern ab  $144^\circ$ , F.  $146^\circ$  (korr.), einige Grad über dem F. zers. sich die Substanz. —  *$\beta$ -Benzalpropionsäure*,  $C_{27}H_{30}O_2N_4$ , gelbstichigweiße Nadelbüschel aus Aceton, F.  $150$ — $152^\circ$ . — *Hexen-(3)-disäure-(I,6)*,  $C_{40}H_{48}O_4N_4$ , Umsetzung in Aceton, farblose Krystalle aus Chlf., F.  $210^\circ$ . — *Allylessigsäure*,  $C_{22}H_{28}O_2N_4$ , farblose Nadeln aus Methanol, F.  $148$ — $149^\circ$  (korr.). — *cis-Tetracosen-(15)-säure-(I)*,  $C_{41}H_{66}O_2N_4$ , weiße Nadeln aus Methanol, F.  $96$  bis  $97^\circ$ . — *trans-Tetracosen-(15)-säure-(I)*, weiße Nadeln aus Methanol, F.  $110$ — $111,5^\circ$ . —  *$\alpha$ -Cyclogeraniumsäure*,  $C_{28}H_{36}O_2N_4$ , weißes Krystallpulver aus Methanol, F.  $142$  bis  $143^\circ$ ; die Cyclisierung der Geraniumsäure wurde mit Ameisensäure durchgeführt, wobei keine Fällung auftrat (vgl. BERNHAUER u. FORSTER, C. 1937. I. 2763). — *Chaulmoogra-säure*,  $C_{35}H_{52}O_2N_4$ , seidenglänzende farblose Nadeln aus Methanol, Sintern ab  $115^\circ$ , F.  $116,5^\circ$ . — *Methacrylsäure*,  $C_{21}H_{26}O_2N_4$ , derbe weiße Krystalle aus Aceton, Sintern ab  $140^\circ$ , F.  $143,5^\circ$ . — *Tiglinsäure*,  $C_{22}H_{28}O_2N_4$ , farblose, stark lichtbrechende Rhomboeder aus Aceton, Sintern ab  $135^\circ$ , F.  $137^\circ$ . — *Atropasäure*,  $C_{26}H_{28}O_2N_4$ , gelbstichig weiße,

zu Rosetten vereinigte, lichtbrechende Krystalle aus Methanol oder besser Aceton, F. 134—135°. —  $\alpha$ -Methylzimtsäure, C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, hellgelbe, lichtbrechende Krystalle aus Aceton, Sintern ab 135°, F. 139°; die nach RUPE u. BUSOLT (Liebigs Ann. Chem. 369 [1909]. 320) aus Propionsäureanhydrid, Na-Acetat u. Benzaldehyd erhaltene Säure ist nicht frei von Zimtsäure (Ureid F. 155°; s. oben), die ersten Fraktionen lieferten ein im Gegensatz zu obigem Methylzimtsäureureid tiefgelbes Ureid vom F. 138° (Sintern ab 134°). Vff. stellten  $\alpha$ -Methylzimtsäure nach STÖRMER u. VOHT (Liebigs Ann. Chem. 409 [1915]. 47) aus Propionsäureester u. Benzaldehyd dar. —  $\alpha$ -Phenylzimtsäure, C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, hellgelbe Tafeln aus Essigester, Sintern ab 151°, F. 152,5°. —  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrobenzoesäure, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, gelbstichig weiße Krystalle aus Methanol, F. 148—149° (Zers.). — Benzoessäure, blaßgelbe Krystalle, deren F. von der Erhitzungsdauer abhängig ist. — *p*-Toluylsäure, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus Methanol zu Rosetten vereinigte Stäbchen von sehr schwach gelber Farbe, F. 147—148°. — Anissäure, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, stark lichtbrechende perlmutterglänzende Blättchen von äußerst schwach gelber Farbe aus Methanol, F. 151—153°. — Piperonylsäure, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, Umsetzung in Aceton, nach Eindampfen kugelförmig zusammengelagerte blaßgelbe Krystalle, F. 135—136°. — Hydrozimtsäure, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, farblose, zu Büscheln vereinigte Stäbchen, F. 155—156°. — Terephthalsäure, Umsetzung in Aceton, tiefgelbe, nicht umkrystallisierbare Nadeln, verfärbt sich gegen 180°, wird bei 200° dunkelfarbig, sintert gegen 240° u. zers. sich bei weiterem Erhitzen ohne bis 320° zu schm.; liefert bei kurzem Kochen in sek. Octylalkohol Terephthalylbis-[4-dimethylaminophenylimid], C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, hellgelbe Nadeln, die bis 340° nicht schm., sondern sich zersetzen. — Isophthalsäure, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, Umsetzung in Aceton, Trennung von Terephthalaureid durch Ausziehen mit Chlf., blaßgelbe Nadeln, die bei 162° feucht zusammenbackten, bei etwa 190° wieder trocken wurden u. unter Zers. zwischen 205—215° schmolzen; bei 190° eingesetzt, schmolz die Substanz, wurde sogleich wieder fest u. schmolz erneut bei 215—225° unter Zersetzung. Lieferte beim Kochen in sek. Octylalkohol Isophthalylbis-[4-dimethylaminophenylimid], C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, farblose Nadeln, Sintern unter Braunfärbung gegen 240°, F. 244—247° (Zers.). —  $\alpha$ -Naphthoesäure, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, blaßgelbe Nadeln, aus Aceton, F. 162° (Zers.). —  $\beta$ -Naphthoesäure, spitze gelbe Nadeln, aus Essigester F. 185—190°; Substanz, bei 170° eingeführt, schmolz sofort. — Anthracencarbonsäure-(9), C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, tiefgelbe keilförmige Krystalle, Sintern ab 177°, F. 180°. — 9,10-Dihydroanthracencarbonsäure-(9), C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, farblose Krystalle aus Aceton, F. 119—121°. — Diphenylessigsäure, C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, weiße Krystalle aus Aceton, F. 154—155°, wird dann wieder fest, um erneut bei etwa 180° zu schmelzen. — 2',4'-Dimethoxybenzophenoncarbonsäure-(2), C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, abgeschrägte gelbe Tafeln aus Essigester, F. 154—155,5°. —  $\beta$ -1-Pyrenoylpropionsäure, C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Umsetzung in Aceton, grüne, stäbchenförmige Krystalle, seidenglänzende Nadelchen aus Dioxan. —  $\gamma$ -1-Pyrenylbuttersäure, C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, Umsetzung in Aceton, Blättchen von gelbstichigem Weiß, F. 153—155°. — Furan- $\alpha$ -carbonsäure, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, sternförmig angeordnete gelbe Balken aus Aceton, Sintern ab 136°, F. 141°. — Thiophen- $\alpha$ -carbonsäure, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S, lichtbrechende Rhomboeder von gelboranger Farbe aus Aceton, F. 136,5—137°. — Nicotinsäure, Umsetzung in Aceton, blaßgelbe Nadelchen bzw. Würfel aus Methanol bzw. Aceton, sintert ab 128°, ist erst bei 150° klar geschmolzen. — Pyridin- $\alpha$ -carbonsäure, Umsetzung in Aceton, farblose Nadeln, Sintern ab 150°, F. 154°. — Cyanessigsäure, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, farblose Nadeln aus Aceton, Sintern ab 255°, F. 262°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 1599—1612. 2/8. 1939. Berlin, Univ.) SCHICKE.

**A. McGookin und S. R. Swift, Orientierungsprobleme. II. Die Nitrierung der Acetoltoluide.** (I. vgl. C. 1935. I. 1043.) Zur Feststellung der besten Bedingungen wurde die Nitrierung von *o*-, *m*- u. *p*-Acetoltoluidid untersucht. Die Verss., deren Ergebnisse tabellar. zusammengestellt sind, ergaben, daß die Nitrierung des *o*-Isomeren durch Ggw. von Essigsäure u. Essigsäureanhydrid begünstigt wird, die des *m*-Isomeren durch Essigsäure u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. die des *p*-Isomeren durch Essigsäureanhydrid allein. Die Nitroacetoltoluide neigen dazu, Feuchtigkeit festzuhalten, worauf manche in der Literatur angegebenen hohen Ausbeuten zurückzuführen sind, die bei gründlicher Trocknung nicht realisierbar sind. Zur Identifizierung wurden die erhaltenen Acetylverb. zu den freien Basen verseift. Folgende Konstanten werden angegeben (Ac. = Acetylverb.): 3-Nitro-*o*-toluidin, F. 97°, Ac.F. 158°; 4-Nitro-*o*-toluidin, F. 107°, Ac.F. 151°; 5-Nitro-*o*-toluidin, F. 129°, Ac.F. 102°; 4-Nitro-*m*-toluidin, F. 110°, Ac.F. 87°; 6-Nitro-*m*-toluidin, F. 134°, Ac.F. 102°; 3-Nitro-*p*-toluidin, F. 117°, Ac.F. 95°; 3,5-Dinitro-*p*-toluidin, F. 169°, Ac.F. 195°. (J. Soc. chem. Ind. 58. 152—54. April 1939. Liverpool, Univ.) SCHICKE.

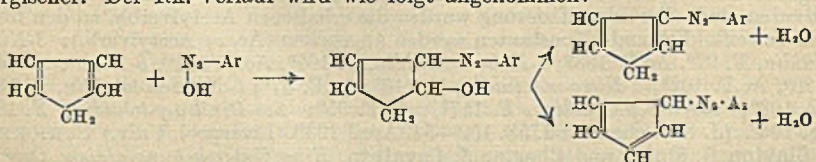
**Clayton S. Smith und Chester J. Cavallito, Eine Untersuchung einiger Derivate des Phthalylharnstoffs.** Durch Verschmelzen von Phthalsäureanhydrid u. seinen Abkömmlingen mit Harnstoff u. seinen Stickstoffsubstituierten Deriv., bei 120—225° in



(z. B. II) übergeführt wurden. Wider Erwarten zeigten diese bei der Prüfung an Ratten nur mäßige hypnot. Eigg.; am wirksamsten war 3-Nitrophthalylharnstoff. — *Phthalylharnstoff*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ausbeute 35%; Nadeln vom F. 207—207,5°. — *Phthalylthioharnstoff*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, Ausbeute 49%; Platten vom F. 181—181,5°. — *Δ<sup>2</sup>-Tetrahydrophthalylharnstoff*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ausbeute 19%; Nadeln vom F. 270°. — *3-Nitrophthalylharnstoff*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Ausbeute 57%; hellgelbe Nadeln vom F. 190° (Zers.). — *4-Nitrophthalylharnstoff*, Ausbeute 61%; hellgelbe Nadeln vom F. 206—207°. — *N-Methylphthalylharnstoff*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ausbeute 40%; F. 190—192°. — *N-Äthylphthalylharnstoff*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ausbeute 30%; Nadeln vom F. 135°. — *N-Phenylphthalylharnstoff*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ausbeute 48%; Platten vom F. 164—165°. — *N-o-Tolylphthalylharnstoff*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ausbeute 18%; Nadeln vom F. 190° (Zers.). — *N-m-Tolylphthalylharnstoff*, Ausbeute 38%; Nadeln vom F. 139°. — *N-p-Tolylphthalylharnstoff*, Ausbeute 21%; Nadeln vom F. 155—160°. — *3-Nitro-N-p-tolylphthalylharnstoff*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, Ausbeute 38%; hellgelbe Nadeln vom F. 189—190°. — *3-Nitro-N-p-phenäthylphthalylharnstoff*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, Ausbeute 35%; hellgelbe Nadeln vom F. 191—195°. — *N-o-Phenäthylphthalylharnstoff*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ausbeute 17%; Nadeln vom F. 220°. — *N-p-Phenäthylphthalylharnstoff*, Ausbeute 42%; orangegelbe Nadeln vom F. 196—198°. — *N-o-Anisylphthalylharnstoff*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Ausbeute 20%; Nadeln vom F. 218°. — *N-p-Anisylphthalylharnstoff*, Ausbeute 12%; hell grünlichgelbe Nadeln vom F. 199° (J. Amer. chem. Soc. 61. 2218—21. Aug. 1939. Columbus, O., Univ.) HEIMHOLD.

B. P. Fedorow, A. A. Spryskow und E. I. Scheludjakowa, *Das Diazotieren, Zersetzen von Diazoverbindungen und Kupplung von p-Nitrophenyldiazonium mit Xylidinisomeren*. V. Mitt. (IV. vgl. C. 1939. I. 4393.) Zum Zwecke der Auffindung von solchen Eigg. von Xylidinisomeren, die eine quantitative Best. der einzelnen Isomeren in einem Gemisch derselben erlauben würde, untersuchen die Vff. die Geschwindigkeitskonstanten der Diazotierung (a) bei 0°, die Geschwindigkeitskonstanten der Zers. von Diazoverbb. bei 40° (b) u. die Kupplung von Xylidinisomeren mit p-Nitrophenyldiazonium; in stark salzsauren Lsgg. kuppeln m-2- u. p-Xylidine mit p-Nitrophenyldiazonium, dagegen kuppeln m-4- u. o-4-Xylidine nicht. Geschwindigkeitskonstanten: m-4-Xylidin a = 2,070 · 10<sup>-3</sup>, b = 7,62 · 10<sup>-3</sup>; o-4-Xylidin a = 2,123 · 10<sup>-3</sup>, b = 13,79 · 10<sup>-3</sup>; m-2-Xylidin b = 375,7 · 10<sup>-3</sup>; p-Xylidin a = 4,045 · 10<sup>-3</sup>, b = 419,4 · 10<sup>-3</sup>. (Химический Журнал. Серия А. Журнал Общей Химии [Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.] 8 (70). 844—50. Mai 1938. Iwanowo, Chem.-Technolog. Inst.) v. FÜNER.

A. P. Terentjew und L. L. Gomborg, *Die Wirkung von aromatischen Diazoverbindungen auf ungesättigte Verbindungen*. IV. *Cyclisch-ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe*. (III. vgl. C. 1939. I. 640.) Vff. untersuchen das Rk.-Vermögen einiger cycl. KW-stoffe gegenüber den Diazoverbindungen. — *Styrol* tritt nicht merklich in Rk. mit diazotiertem p-Nitranilin u. 2,4-Dinitroanilin. Auch *Dimethylstyrol* ist indifferent. Das Rk.-Vermögen der Doppelbindung wird somit durch den Phenylrest vermindert u. die Doppelbindungen des Bzl.-Ringes bilden kein konjugiertes Syst. mit der Äthylenbindung. Die Wrkg. des Phenylrestes ist aber nicht sehr groß, da α-Phenylbutadien mit diazotiertem p-Nitranilin sehr energ. reagiert. Die Wrkg. einer stark elektropositiven Gruppe verringert aber stark die Additionsfähigkeit des konjugierten Syst.; so reagiert z. B. *Vinylacrylsäure* nach noch unveröffentlichter Arbeit von TERENTJEW u. KUCHARENKO gar nicht mit Diazoverbindungen. Der Einfl. des Phenylrestes an Cyclopentadienenanalogen wurde an *Inden* u. *Fluoren* gezeigt. Schon THIELE hat auf die Additionsverb. von *Cyclopentadien*, *Inden* u. *Fluoren* hingewiesen. Vff. konnten die unter W.-Abspaltung erfolgende Rk. von Cyclopentadien u. Inden mit Diazoverbb. bestätigen, dagegen verhielt sich Fluoren indifferent. Inden reagiert mit diazotiertem p-Nitranilin sehr träge, mit diazotiertem Dinitroanilin verläuft die Rk. energischer. Der Rk.-Verlauf wird wie folgt angenommen:



wobei die Ansichten von MEYER u. THIELE in Übereinstimmung gebracht werden. Die Rk. des diazotierten 2,4-Dinitranilins mit *Anthracen*, das mit Maleinanhidrid als Dien reagiert (Anlagerung in cis-Stellung 9—10), in essigsaurer Lsg. ergab eine deut-

liche Farbvertiefung; durch Titration konnte aber kein Verbrauch an Diazoverb. festgestellt werden. Die Rk. verläuft somit nur bis zur Anlagerung der Diazoverb., da die Abspaltung der in trans-Stellung befindlichen W.-Komponenten H u. OH unmöglich ist. *Phenanthren* zeigt auch keine Farbvertiefung mit Diazoverbb., so daß hier auch die Anlagerung nicht mehr stattfindet. (Химический Журнал. Серия А. Журнал Общест. Химии [Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.] 8 (70). 662—68. April 1938. Moskau, Staats-univ.)

V. FÜNER.

**L. N. Parfentjew und A. A. Schamschurin**, *Über die Reaktion zwischen Triphenylbenzylphosphoniumbromid und metallischem Natrium*. Als Zwischenstufe wird die Bldg. von *Triphenylphosphinomethylen* (I) nach  $2(C_6H_5)_3PBrCH_2C_6H_5 + 2Na \rightarrow 2(C_6H_5)_3P:CHC_6H_5 + 2NaBr + H_2$  angenommen. I ist unbeständig u. gibt mit  $H_2O$  *Triphenylphosphoniumoxyd* (F. 150—151°) u. *Toluol*. (Журнал Общест. Химии [J. Chim. gén.] 9. 865—67. 1939. Samarkand, Univ.)

ANDRUSSOW.

**J. F. Oneto und E. L. Way**, *Sulfophenylarsonsäuren und einige ihrer Derivate*.

II. *p*-Sulfonamidophenylarsonsäure. (I. vgl. C. 1938. II. 4056.) *p*-Sulfonamidophenylarsonsäure wurde durch Anwendung der BARTSchen Rk. auf Sulfanilamid oder durch Oxydation von *p*-Sulfonamidophenylarsinnoxid erhalten. Zur Darst. des *p*-Sulfonamidophenylarsinnoxids wurden *p*-Sulfonamidophenyltribromarsin oder *p*-Chlorsulfonylphenyl-dichlorarsin mit  $NH_4OH$  behandelt. *p*-Chlorsulfonylphenylarsonsäure, aus dem entsprechenden Tetrachlorarsin durch partielle Hydrolyse hergestellt, reagierte mit Anilin unter Bldg. von *p*-Sulfonanilidophenylarsonsäure. — *p*-Sulfonamidophenylarsonsäure,  $C_6H_4O_5NSAs$ , aus Sulfanilamid durch Anwendung der BARTSchen Rk. (Ausbeute 25%) oder aus *p*-Sulfonamidophenylarsinnoxid in alkal. Lag. mit  $H_2O_2$ . Aus W. glitzernde Nadeln. *Anhydrid*,  $C_6H_4O_5NSAs$ , aus der Säure bei 185—190°. *Silbersalz*, Krystalle. — *p*-Sulfonamidophenylidiodarsin,  $C_6H_4O_5NSJ_2As$ , aus der *p*-Sulfonamidophenylarsonsäure mit 50%/ig. HJ; aus Eisessig Krystalle vom F. 192—193°. — *p*-Sulfonamidophenyltribromarsin,  $C_6H_4O_5NSBr_3As$ , aus der Arsonsäure mit 30%/ig. HBr u.  $SO_2$  in Ggw. von HJ; aus Eisessig Krystalle vom F. 191—192°. — *p*-Sulfonamidophenyl-dichlorarsin,  $C_6H_4O_5NSCl_2As$ , aus der Arsonsäure mit 37%/ig. HCl u.  $SO_2$  in Ggw. von etwas HJ; auch aus der Arsonsäure mit  $PCl_3$  oder aus dem *p*-Sulfonamidophenylarsinnoxid mit 10%/ig. HCl; aus Eisessig Krystalle vom F. 176—177°. — *p*-Sulfonamidophenylarsinnoxid,  $C_6H_4O_3NSAs$ , aus dem *p*-Sulfonamidophenyltribromarsin oder aus dem *p*-Chlorsulfonylphenylidichlorarsin mit  $NH_4OH$ ; aus 2%/ig.  $H_3PO_4$  Krystalle. — *p*-Chlorsulfonylphenylidichlorarsin,  $C_6H_4O_2NSCl_2As$ , aus *p*-Sulfonylarsonsäure mit  $PCl_3$  u.  $PCl_5$ ; aus Eisessig Krystalle vom F. 84—85°. — *p*-Chlorsulfonylphenylarsonsäure,  $C_6H_4O_5NSClAs$ , die vorige Verb. wurde in Chlf. mit  $Cl_2$  in das unbeständige, kristalline Tetrachlorid übergeführt u. dieses durch Eiswasser hydrolysiert; Krystalle aus Essigester. — *p*-Sulfonanilidophenylarsonsäure,  $C_{12}H_{12}O_5NSAs$ , aus der Chlorsulfonylphenylarsonsäure mit Anilin; aus W. Krystalle. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2105—06. Aug. 1939. San Francisco, Cal., Univ.)

HEINHOLD.

**R. L. Shriner und S. O. Greenlee**, *Aktivität der Methylengruppe in den isomeren Mononitrobenzyl-*p*-tolylsulfonen und in 2,4-Dinitrobenzyl-*p*-tolylsulfon*. Bei der Unters. von *p*-Tolyl-*o*-nitrobenzylsulfon,  $C_{11}H_{13}O_4NS$ , F. 131—132°, *p*-Tolyl-*p*-nitrobenzylsulfon, F. 188—189°, *p*-Tolyl-*m*-nitrobenzylsulfon, F. 160—161°, u. *p*-Tolyl-2,4-dinitrobenzylsulfon,  $C_{11}H_{12}O_6N_2S$ , F. 159—160°, in bezug auf Salzbldg., Bromierung, Alkylierung u. Kondensation mit Äthylloxalat u. Benzaldehyd ergab sich, daß die *o*- u. *p*-Nitrogruppe die Methylengruppe aktivieren, so daß die letztgenannte Verb. die aktivste war. — *p*-Toluolsulfonyl-[2,4-dinitrophenyl]-brommethan,  $C_{11}H_{11}O_6N_2BrS$ , F. 178 bis 180°. — *p*-Toluolsulfonyl-[*o*-nitrophenyl]-brommethan,  $C_{11}H_{12}O_5NBrS$ , F. 116—117°. — *p*-Toluolsulfonyl-[*p*-nitrophenyl]-brommethan,  $C_{11}H_{12}O_5NBrS$ , F. 166—167°. Bei den letzteren Verb. wurde das Br mit  $NH_4$ -Sulfid oder mit alkoh. Na-Acetat leicht unter Entstehung der Ausgangsverb. wieder herausgenommen. — *p*-Toluolsulfonyl-[*o*-nitrophenyl]-jodmethan,  $C_{11}H_{12}O_5NJS$ , Krystalle (aus Aceton), F. 145—146°. — *K*-Salz von *p*-Tolyl-2,4-dinitrobenzylsulfon,  $C_{11}H_{11}O_6N_2SK$ , purpurrot. — *l*-*p*-Toluolsulfonyl-1-[2,4-dinitrophenyl]-äthan,  $C_{13}H_{14}O_6N_2S$ , aus dem Sulfon mit  $CH_3J$ , F. 167—168°. — *l*,2-Bis-[2,4-dinitrophenyl]-1,2-bis-[4-methylbenzolsulfonyl]-äthan,  $C_{26}H_{22}O_{12}N_4S_2$ , aus dem Sulfon in Nitrobenzol mit alkoh. KOH u. J, Zers.-Punkt 375°. — 4,4'-Bis-[benzolsulfonyl]-azoxybenzol,  $C_{26}H_{22}O_8N_2S_2$  (I), durch Erhitzen von [*p*-Nitrophenyl]-benzylsulfon mit alkoh. NaOH (13 Stdn.), F. 340—342°. Dieselbe Rk. durchgeführt unter Zugabe von  $CH_3J$  ergab ebenfalls I u. nicht ein Dimethylderiv. von [*p*-Nitrophenyl]-benzylsulfon, wie FROMM u. WITTMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 2270) behaupteten (vgl. auch TRÖGER u. NOLTE, J. prakt. Chem. 101 [1920]. 136. — *K*-Salz von *p*-Toluolsulfonylnitromethan,  $C_7H_7O_4NSK^+$ ,  $SO_2 \cdot C-H(NO_2)K^+$ , Krystalle. — *p*-Toluolsulfonyldibromnitromethan,  $C_7H_7O_4NBr_2S$ , Krystalle, F. 127°. —

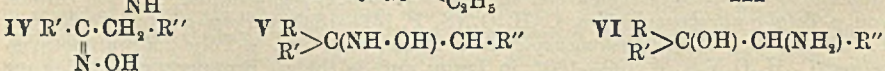
Kondensationsverss. der Sulfone mit Äthylalkal u. Benzaldehyd ergaben das ursprüngliche Sulfon. (J. org. Chemistry 4. 242—51. Juli 1939. Univ. of Illinois.) BEHRLE.

Lukas K. Galatis, *Über einige Derivate des o-Aminophenols*. II. (Praktika 13. 728—38. Dez. 1938. [Orig.: griech.; Ausz.: franz.] — C. 1939. I. 1964.) R. K. MÜ.

R. Râșcanu, *Molekülverbindungen der Pikrinsäure*. Im Anschluß an eine ausführliche, zusammenfassende Darst. des bisher vorliegenden Materials werden folgende Verb. beschrieben:  $[C_6H_5N(CH_3)_2][C_6H_2(NO_2)_3OH]$  (I), lichtempfindliche, gelbe Krystalle, F. 157—158°, wenig lösl. in A., unlösl. in Ä., etwas lösl. in Chlf., Bzl. u. Toluol, leicht lösl. in Aceton. —  $[C_6H_5N(C_2H_5)_2][C_6H_2(NO_2)_3OH]$ , citronengelb, F. 139—140°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei I. —  $[C_6H_5CH = NC_6H_5][C_6H_2(NO_2)_3OH]$  (II), gelb, F. 159°, lösl. in A., Aceton, Chlf., Bzl., Toluol u. heißem  $H_2O$ . —  $[C_{18}H_{17}N_3O][C_6H_2(NO_2)_3OH]$  aus Pikrinsäure u. Benzalaminopyrin, leuchtend orangefelbes Krystallpulver, F. 160°, Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei II. —  $[(C_2H_5)_2NCH_2 \cdot C_6H_5][C_6H_2(NO_2)_3OH]$ , citronengelbes Krystallpulver, F. 120—121°. —  $[NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2][C_6H_2(NO_2)_3OH]$ , intensiv gelbe Krystalle, F. 190—192°. (Ann. sci. Univ. Jassy Sect. I. 25. 395—424. 1938. [Orig.: franz.] H. ERBE.

Jonathan W. Williams, *Synthese von Aldehyden nach der Methode von Stephens*. Nach der Meth. von STEPHENS (J. chem. Soc. [London] 127 [1925]. 1874) lassen sich Aldehyde nicht ganz allg. gut darstellen (Ausbeuten in Klammern). Für  $\alpha$ -Naphthaldehyd (7%) u. o-Tolualdehyd (9%) war dies von STEPHENS festgestellt u. wird bestätigt; Phenylacetaldehyd (33%) u. Isocaproaldehyd (31%) entstehen in schlechten Ausbeuten,  $\beta$ -Oxypropionaldehyd sogar in sehr schlechten (0%). Benzaldehyd (97%), p-Tolualdehyd (77%) u.  $\beta$ -Naphthaldehyd (91%) lassen sich in guter Ausbeute darstellen. Genaue Vorschrift zur Darst. vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2248—49. Aug. 1939. College Park, Univ. of Maryland, Chem. Labor.) OFFE.

Kenneth N. Campbell und James F. McKenna, *Die Einwirkung von Grignard-Reagenzien auf Oxime*. I. Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf gemischte Ketoxime. Die Literatur (größtenteils amerikan. Dissertationen) wird eingehend besprochen. Nach HOCH (C. 1934. II. 1451) setzt sich Propiophenoxim mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$  zu dem Imin I u. dem Hydroxylamin II um. Die von HOCH als II formulierte Verb. ist in Wirklichkeit der Aminoalkohol III, dessen Konst. durch Synth. aus Alaninesterhydrochlorid u.  $C_6H_5 \cdot MgBr$  bewiesen wurde (vgl. auch THOMAS u. BETTZICHE, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 140 [1924]. 151). Ein der Verb. I entsprechendes Prod. konnten Vf. nicht erhalten. — Aminoalkohole vom Typ III entstehen ferner bei der Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf die Oxime des p-Methyl- u. p-Chloracetophenons u. des Methyl- $\alpha$ -naphthylketons. Hier liegt eine neuartige Umlagerung vor, bei der ein N-Atom von einem C-Atom an das andere wandert; die Oxime IV geben mit R·MgX nicht die zu erwartenden Hydroxylamine V, sondern Verb. VI. — Die Oxime reagieren nicht leicht mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$ ; man muß überschüss.  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in konz. Lsg. oder in Diisoamyläther anwenden u. das Oxim bei hoher Temp. (Ölbad 160—165°) eintragen.



Versuche. Propiophenoxim, F. 53—55°. 1,1-Diphenyl-1-oxy-2-aminopropan (III), aus Propiophenoxim u.  $C_6H_5 \cdot MgBr$  bei 155—165° oder aus Alaninesterhydrochlorid u.  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Äthyläther. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 103—104°. HCl-Salz, F. 246—247°. N-Benzoylderiv., F. 189,5—190,5°. — p-Methylacetophenon, Kp.<sub>15</sub> 101°. Oxim, Krystalle aus PAe., F. 85—87°. 1-Phenyl-1-p-tolyl-1-oxy-2-aminoäthan, aus dem Oxim u.  $C_6H_5 \cdot MgBr$  bei 155—160° oder aus  $\alpha$ -Aminoacetophenonhydrochlorid u. p- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$ . Krystalle aus absol. A., F. 107—108°. HCl-Salz, Krystalle aus Ä. + Ä., F. 183—184°. Nitrat, Krystalle aus Ä. + Ä., F. 175—176°. N-Benzoylderiv., Krystalle aus Bzl. u. PAe., F. 145—146°. — Methyl- $\alpha$ -naphthylketon, Kp.<sub>12</sub> 166 bis 167°. Oxim, Krystalle aus 50%ig. A., F. 136,5—137,5°. 1-Phenyl-1- $\alpha$ -naphthyl-1-oxy-2-aminoäthan, aus dem vorigen u.  $C_6H_5 \cdot MgBr$  bei ca. 170° oder aus  $\alpha$ -Aminoacetophenonhydrochlorid u.  $\alpha$ - $C_{10}H_7 \cdot MgBr$  in Ä., F. 162—163°. HCl-Salz, F. 237°. Nitrat, F. 204°. N-Benzoylderiv., F. 194—195°. — p-Chloracetophenonoxim, Krystalle aus 50%ig. A., F. 97,5—98°. 1-Phenyl-1-p-chlorphenyl-1-oxy-2-aminoäthan,  $C_{14}H_{14}ONCl$ , aus dem vorigen u.  $C_6H_5 \cdot MgBr$  bei 160° oder aus p-Chlor- $\alpha$ -aminoacetophenonhydrochlorid u.  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Ä., Tafeln aus Bzl. + Lg., F. 121,5—122°.  $C_{14}H_{14}ONCl$  + HCl, Nadeln, F. 203°. Nitrat, Krystallpulver, F. 183°. N-Benzoylderiv.,  $C_{21}H_{18}O_2NCl$ , Nadeln, F. 147—148°. (J. org. Chemistry 4. 198—205. Mai 1939. Univ. of Notre Dame.) OSTERTAG.

**Yves Deux und Dinah Abragam**, *Über die Dehydratation des symmetrischen Phenylpropenylglykols. Bildung von Aldehyd (Hydrobenzoinumlagerung) und Keton*. Vff. untersuchten die W.-Abspaltung aus Phenylpropenylglykol (I) durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. erhielten als Rk.-Prod. einen verzweigten Aldehyd (II), der durch Hydrobenzoinumlagerung entstanden ist u. ein Keton, Benzylpropenylketon (Phenyl-1-penten-3-on-2) (III). Es wird angenommen, daß die Bldg. von III auf Vinylwasserabspaltung u. anschließende H-Wanderung zurückzuführen ist. Die Struktur des entstehenden Aldehyds konnte nicht einwandfrei festgelegt werden, jedoch ist es wahrscheinlich, daß sich CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CHO u. nicht CH<sub>3</sub>CH=CH—(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH·CHO gebildet hat. — I (durch Red. eines Gemisches von Benzaldehyd u. Crotonaldehyd mit Zn-Cu; Di-p-nitrobenzoat, F. 172°) wird mit der fünffachen Menge 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, mit W.-Dampf behandelt, das Destillat mit Ä. extrahiert u. der Verdampfungsrückstand destilliert. Kp.<sub>13</sub> 139—141°. Durch Behandlung des Destillates mit Semicarbazid die Semicarbazone, die durch Umkrystallisation aus Bzl.-P.Ae. zwei Fraktionen geben: a) Semicarbazon von III, F. 140—141° u. b) Semicarbazon von II, F. 167—168°. — Durch Hydrierung des rohen Rk.-Prod. Gemisch gesätt. Aldehyde u. Ketone, aus dem nach Oxydation mit Ag<sub>2</sub>O Phenylpropylessigsäure u. unverändertes Benzylpropylketon (Semicarbazon, F. 85—86°) isoliert wurden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 2084—86. 26/6. 1939.) WEDEFN.

**L. S. Birnbaum und G. Powell**, *Die Reduktion von α-Ketolestern*. Nach VOSWINKEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 4651) wird α-3,4-Triacetoxyacetophenon (I) durch Zn-Staub u. Essigsäure zu α-3,4-Triacetoxyäthylbenzol (II) red., das beim Erhitzen auf 130° in Acetaldehyd u. 3,4-Diacetoxyphenylacetaldehyd (III) zerfällt. Diese Rkk. konnten nicht reproduziert werden. Bei der Red. von I entsteht als Hauptprod. nicht II, sondern 3,4-Diacetoxyacetophenon (IV); in analoger Weise führt die Red. von ω-Acetoxyacetophenon zu Acetophenon u. nicht zu Phenäthylalkohol. Das von VOSWINKEL als III aufgefaßte Prod. schm. 1° tiefer als das von den Vff. isolierte 3,4-Diacetoxyacetophenon. — α-3,4-Triacetoxyacetophenon, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (I), Darst. nach VOSWINKEL. F. 95°. 3,4-Diacetoxyacetophenon, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (IV), durch Red. von I mit Zn-Staub u. Eisessig bei 40° oder aus dem K-Salz des Acetobrenzcatechins u. Acetanhydrid unter Eiskühlung. Krystalle aus absol. A., F. 87°. Semicarbazon, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus A., F. 212—213°. — Acetobrenzcatechin, durch Hydrolyse von IV mit konz. Sodalsg. oder mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Krystalle aus Xylol, F. 114—115° bzw. 117°. — Red. von ω-Acetoxyacetophenon mit Zn-Staub u. Eisessig bei 40° liefert Acetophenon (Semicarbazon, F. 201°). (J. org. Chemistry 4. 139—41. Mai 1939. Columbia Univ.) OG.

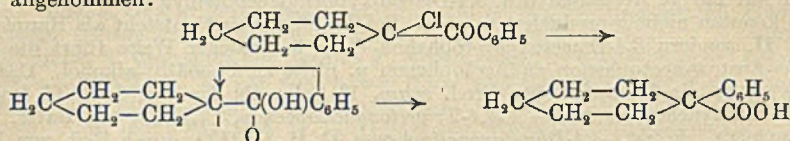
**Enrico Macciotta**, *Beitrag zum Studium der Nitramine*. VIII. Nitraminobenzoesäuren. (VII. vgl. C. 1937. I. 4632.) Durch Einw. von Acetanhydrid auf das Nitrat der o-Aminobenzoesäure in Eisessig entstand o-Nitraminobenzoesäure. Die m-Verb. konnte nur als Hg-Salz isoliert werden, während aus p-Aminobenzoesäure unter den gleichen Bedingungen lediglich Harze von phenol. Charakter erhalten wurden. o-Nitraminobenzoesäure lagerte sich bei der Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 3-Nitro-2-benzoesäure um. — o-Nitraminobenzoesäure, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus o-Aminobenzoesäure in Eisessig wurde mit HNO<sub>2</sub>-freier HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) das Nitrat hergestellt, das durch Zugabe von Acetanhydrid in die Nitraminoverb. überging, die als Hg-Salz isoliert wurde. Durch Zers. des Hg-Salzes mit n. HCl entstand die freie Säure, die sich aus methanolhaltigem Bzl. in hell holzfarbenen Krystallen abschied. Na-Salz, Krystalle aus Methanol. Ag-Salz, aus W. perlmutterglänzende Nadeln. — 3-Nitro-2-aminobenzoesäure, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus der o-Nitraminobenzoesäure mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°; aus wss. A. lange gelbe Nadeln vom F. 208—209°. Äthylester, gelbe Blättchen vom F. 109°. — Bei der Einw. von Acetanhydrid auf die Suspension des Nitrats der m-Aminobenzoesäure ging diese wie die o-Verb. in Lsg.; aus der mit W. verd. Lsg. wurde durch Zusatz von Hg-Acetatlg. das sich in dunkelgelben Flocken abscheidende Hg-Salz der m-Nitraminobenzoesäure gefällt. (Gazz. chim. ital. 69. 330—32. Mai 1939. Nuoro.) HEIMHOLD.

**A. J. Stirton und R. F. Peterson**, *Arylstearinsäuren aus Ölsäure*. Nach dem Verf. von NICOLET u. DE MILT (J. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 1103) wurde Phenylstearinsäure aus Ölsäure u. Bzl. in PAe. oder o-Dichlorbenzol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> dargestellt, wie auch entsprechend p-Tolyl-, p-Chlorphenyl-, C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>Cl, p-Bromphenyl-, C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>Br, p-Methoxyphenyl-, p-Phenoxyphenyl- u. p-Xenylstearinsäure, sowie die Äthylester von p-Tolyl- u. der Methylester von Phenoxyphenylstearinsäure. Es sind dies klare, viscosc Öle, deren Kpp. bei etwa 1 mm, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, D<sub>4</sub><sup>20</sup> u. Viscositäten angegeben sind. — p-Chlorphenylstearinsäure gab mit S-Benzylthiuroniumchlorid (DONLEAVY, C. 1936. II. 1907) eine feste Verb. der Zus. C<sub>32</sub>H<sub>49</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClS vom F. 129°. — Die Arylstearinsäuren wurden auf Verwendbarkeit als Schmiermittel geprüft. (Ind. Engng.

Chem. 31. 856—58. Juli 1939. Washington, Bur. of Chem. and Soils, Industrial Farm Products Res. Div.)

BEHRLE.  
**Forest A. Hoglan und Edward Bartow**, *Inaktiver Inosit und seine Derivate. Darstellung und Eigenschaften.* (Vgl. BARTOW u. WALKER, C. 1938. II. 1861. 3472.) Die Ausbeute an *Inosit* aus dem Spülwasser der Stärkefabrikation sinkt, wenn die Neutralisation mit Kalk nicht dicht bis zum Neutralpunkt (am besten  $p_H = 6,5$ ) durchgeführt wird. Die bei kleineren  $p_H$ -Werten gebildeten Ndd. liefern allerdings bei der Aufarbeitung mehr *Inosit* als die alkal. gefällten. — Aus dem Spülwasser von Weizenkleie wurde nur sehr wenig *Inosit* (0,52% der Trockensubstanz) erhalten. — *Deriv.*: *Hexaacetat*, F. 212°, am besten aus *Inosit* mit Acetylchlorid u. wenig  $ZnCl_2$ . *Hexapropionat*, aus A., F. 100°. *Hexa-n-butyrat*, aus A., F. 81°. *Hexa-sek.-butyrat*, F. 181°. *Hexa-n-valerat*, aus A., F. 63°. *Hexaisovalerat*, F. 147°. Mit höheren Fettsäurechloriden wurden kryst. Ester nicht erhalten, ebensowenig gelang die Darst. von Estern der Bernsteinsäure, Phthalsäure u. Chloressigsäure. *Hexa-3,5-dinitrobenzoat*, aus A., F. 86°. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 31. 749—50. Juni 1939.)

OHLE.  
**Bianca Tchoubar und Otto Sackur**, *Alkalische Enthalogenierung von Chlor-1-cyclohexylmethylketon und Chlor-1-cyclohexylphenylketon. Umlagerung in  $\alpha$ -substituierte Cyclohexylameisensäuren.* Nach kurzer Zusammenfassung bekannter Beispiele für bei der alkal. Enthalogenierung von  $\alpha$ -Halogenketonen beobachtete Umlagerungen, wobei Säuren entstanden, wird über zwei neue Fälle an cycl. Ketonen des Typus  $>CCl-CO-R$  ( $R = CH_3$  u.  $C_6H_5$ ) berichtet, wobei mit Alkali unter Wanderung des Radikals R Säuren der Zus.  $>C(R)COOH$  entstanden. Als Rk.-Mechanismus wird eine Semibenzilumlagerung angenommen:



*Chlor-1-cyclohexylmethylketon*, Kp.<sub>15</sub> 87—89°,  $d^{15}_4 = 1,072$ , wurde aus Cyclohexylmethylketon mit  $SO_2Cl_2$  dargestellt; seine Konst. wurde bewiesen durch Umwandlung in das Ketol  $>COH \cdot COCH_3$  (Semicarbazon, F. 205°) u. dessen Dehydratation mit Oxalsäure zu Acetyl-(1)-cyclohexen-(1) (Semicarbazon, F. 220°). Mit KOH geht das Chlorketon in das *K-Salz* der *Methyl-(1)-cyclohexylameisensäure* über, die als *Amid*, F. 63°, identifiziert wurde; letzteres wurde aus der aus  $>C(CH_3)MgCl$  mit  $CO_2$  erhaltenen Säure synthetisiert. Mit 10%ig.  $Na_2CO_3$  wandelt sich etwa die Hälfte des Chlorketons in Ketol, die andere in Säure um, deren Menge mit Konz. der alkal. Lsg. wächst. — *Chlor-(1)-cyclohexylphenylketon*, aus PAe. F. 59°, wurde aus Phenylcyclohexylketon mit  $SO_2Cl_2$  erhalten. Seine Enthalogenierung mit NaOH in Ä. lieferte mit 30—40%ig. Ausbeute *Phenyl-(1)-cyclohexylameisensäure*, F. 123°; der Rest bestand aus *Benzoyl-(1)-cyclohexen-(1,2)* (Semicarbazon F. 214°). Letzteres entstand ausschließlich, wenn die Enthalogenierung mit NaOH unter Sieden durchgeführt wurde. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 1020—22. 27/3. 1939.)

SCHICKE.  
**Max Mousseron und Robert Granger**, *Über einige alicyclische, stereoisomere, optisch-aktive Säuren, Alkohole und Aldehyde.* 1-Methylcyclopentancarbonsäure-(3) bzw. sein Methyl ester wurde durch Einw. von K in alkoh. Medium oder von Na-Methylat auf akt. 1-Methyl-4-chloreyclohexanon-(3) erhalten. Bei der Behandlung mit Methylat ergab die Ketoform einheitlich 1-Methylcyclohexanol-(4)-on-(3), während das Enol 60% Cyclopentanester lieferte. Durch fraktionierte Dest. konnte 1-Methylcyclopentancarbonsäure-(3)-methyl ester in seine beiden Bestandteile, die in annähernd gleichen Mengen vorlagen, getrennt werden; die isomeren Säuren wurden durch Verseifung ihrer Ester gewonnen. Red. der Ester mit Na in alkoh. Medium führte zu den beiden akt. 1-Methylcyclopentylcarbinolen-(3); diese konnten gleichfalls durch fraktionierte Krystallisation ihrer sauren Phthalate getrennt werden. Bei der Oxydation dieser Alkohole erfolgte völlige Racemisierung; die entsprechenden akt. Aldehyde konnten nicht abgetrennt werden. 1-Methylcyclopentancarbonsäure-(3) A, Kp.<sub>15</sub> 116°,  $d^{25} = 1,011$ ,  $n_D^{25} = 1,4486$ ,  $[\alpha]_{579} = -41,42^\circ$ ,  $[\alpha]_{548} = -47,04^\circ$ ; *Methyl ester*, Kp.<sub>760</sub> 168°,  $d^{25} = 0,951$ ,  $n_D^{25} = 1,4346$ ,  $[\alpha]_{579} = -39,43^\circ$ ,  $[\alpha]_{548} = -44,77^\circ$ . 1-Methylcyclopentancarbonsäure-(3) B, Kp.<sub>15</sub> 117,5°,  $d^{25} = 1,010$ ,  $n_D^{25} = 1,4499$ ,  $[\alpha]_{579} = -13,96^\circ$ ,  $[\alpha]_{548} = -15,94^\circ$ ; *Methyl ester*, Kp.<sub>760</sub> 169°,  $d^{25} = 0,955$ ,  $n_D^{25} = 1,4343$ ,  $[\alpha]_{579} = -5,96^\circ$ ,  $[\alpha]_{548} = -6,80^\circ$ . 1-Methylcyclopentylcarbinol-(3) A, Kp.<sub>24</sub> 85°,  $d^{25} = 0,909$ ,  $n_D^{25} = 1,4526$ ,  $[\alpha]_{579} = -34,71^\circ$ ,  $[\alpha]_{548} = -39,27^\circ$ . 1-Methylcyclopentylcarbinol-(3) B, Kp.<sub>24</sub> 86°,  $d^{25} = 0,907$ ,  $n_D^{25} = 1,4457$ ,  $[\alpha]_{579} = -3,37^\circ$ ,  $[\alpha]_{548} = -3,79^\circ$ . — Die

akt. 1-Methylcyclohexancarbonsäuren-(3) wurden durch Carbonisierung der Organo-Mg-Derivv. der 1-Methyl-3-chlorcyclohexane dargestellt; letztere wurden durch Einw. von HCl oder PCl<sub>5</sub> auf trans-1-Methylcyclohexanol-(3) erhalten, wobei mit HCl in beträchtlicher Menge das Isomere A (wahrscheinlich cis), mit PCl<sub>5</sub> in der Hauptsache das Isomere B entstand. Mit Orthoameisensäureester lieferten die Chlorderivv. die beiden akt. 1-Methylcyclohexan-3-aldehyde, die durch Chromsäureoxydation der entsprechenden Alkohole nicht erhältlich sind, da Racemisierung erfolgt. Die Aldehyde wurden durch fraktionierte Krystallisation ihrer Semicarbazone aus Methanol getrennt. Die gleichen akt. Aldehyde bilden sich bei der Isomerisierung von akt. 1-Methyl-3-methylenepoxycyclohexan durch Destillation. *1-Methylcyclohexancarbonsäure-(3) A*, Kp.<sub>25</sub> 134°,  $d^{25} = 0,999$ ,  $n_D^{25} = 1,4512$ ,  $[\alpha]_{579} = -1,62^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} = -1,24^\circ$ ; *Methylester*, Kp.<sub>760</sub> 191°,  $d^{25} = 0,956$ ,  $n_D^{25} = 1,4412$ ,  $[\alpha]_{579} = -5,29^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} = -6,00^\circ$ . *1-Methylcyclohexancarbonsäure-(3) B*, Kp.<sub>15</sub> 132°,  $d^{25} = 0,998$ ,  $n_D^{25} = 1,4515$ ,  $[\alpha]_{579} = +1,54^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} = +1,80^\circ$ ; *Methylester*, Kp.<sub>760</sub> 193°,  $d^{25} = 0,956$ ,  $n_D^{25} = 1,4403$ ,  $[\alpha]_{579} = +2,21^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} = +2,48^\circ$ . *1-Methylcyclohexylcarbinol-(3) A*, Kp.<sub>25</sub> 95°,  $d^{25} = 0,914$ ,  $n_D^{25} = 1,4557$ ,  $[\alpha]_{579} = -5,45^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} = -6,15^\circ$ . *1-Methylcyclohexylcarbinol-(3) B*, Kp.<sub>25</sub> 96°,  $d^{25} = 0,912$ ,  $n_D^{25} = 1,4530$ ,  $[\alpha]_{579} = -4,43^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} = -5,00^\circ$ . *1-Methylcyclohexylformaldehyd-(3) A*, Kp.<sub>760</sub> 176°,  $d^{25} = 0,904$ ,  $n_D^{25} = 1,4530$ ,  $[\alpha]_{579} = -8,97^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} = -7,45^\circ$ ; *Semicarbazon*, F. 135°,  $[\alpha]_{546} = -12,00^\circ$ . *1-Methylcyclohexylformaldehyd-(3) B*, Kp.<sub>760</sub> 178°,  $d^{25} = 0,902$ ,  $n_D^{25} = 1,4465$ ,  $[\alpha]_{579} = +4,16^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} = +3,44^\circ$ ; *Semicarbazon*, F. 157°,  $[\alpha]_{546} = -16,20^\circ$ . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 1500—02. 8/5. 1939.) SCHICKE.

Je. A. Schilow und F. K. Judin, *Untersuchungen in der Reihe der Di- und Polyaryläthane*. I. *Di-p-xenyläthanon und seine Derivate*. *Di-p-xenyläthanon* wurde durch Red. des p-Xenoinis dargestellt. Seine Lsgg. fluorescieren intensiv dunkelblau, seine Neigung zur Enolisierung ist gering. Es läßt sich nicht acetylieren. Durch Bromieren des Äthanons wurden das *Mono-* u. das *Dibromderiv.* erhalten; ersteres war durch Umsetzen des Xenoinis mit HBr u. Phosphorbromiden nicht darstellbar, sondern es erfolgte Dismutation. Ferner wurde das *Monochlorderiv.* dargestellt. Durch Umsetzen mit den entsprechenden GRIGNARD-Verbb. wurden *1-( $\alpha$ -Naphthyl)-1,2-di-p-xenyläthanol* u. *1-Phenyl-1,2-di-p-xenyläthanol* erhalten. Beide Äthanole spalten leicht W. ab; es bilden sich die Äthylene.

Versuche. *Di-p-xenyläthanon*, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O. 20 g Xenoin in 1 l Eisessig lösen u. bei Siedetemp. innerhalb 2—3 Stdn. 20 g Zn-Staub zugeben. Aus Xylol Blättchen, F. 229—230°. *Oxim*, C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>ON; aus A. F. 173,5—174°. *1,2-Di-p-xenyl-2-bromäthanon*, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>OBr; Darst. durch Bromieren in Chlf.; aus Xylol Nadeln, F. 186—187,5°. — *1,2-Di-p-xenyl-2-dibromäthanon*, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>OBr<sub>2</sub>; wie das Vorige, aus Chlf. F. 181—183°; hellgelb. — *1,2-Di-p-xenyl-2-chloräthanon*, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>OCl. Zur Lsg. des Ketons in warmem Chlf. SOCl<sub>2</sub> geben; aus Chlf. F. 164,5—166°. *1-Phenyl-1,2-di-p-xenyläthanol-1*; aus Xylol Nadeln, F. 218,5°. — *1-Phenyl-1,2-di-p-xenyläthylen*; zur Darst. wurde durch die Lsg. des Vorigen in Bzl. HCl geleitet; Nadeln, F. 198,5—200°. Entsteht auch beim Umkrystallisieren des Äthanols aus Eisessig. Mit Br<sub>2</sub> in CS<sub>2</sub> entstand *1-Phenyl-1,2-di-p-xenyl-2-bromäthylen*, F. 212—233°; das große Schmelzintervall erklärt sich wohl aus der Anwesenheit der cis- u. trans-Isomeren. — *1-( $\alpha$ -Naphthyl)-1,2-di-p-xenyläthanol-1*; aus Xylol F. 188°. — *1-( $\alpha$ -Naphthyl)-1,2-di-p-xenyläthylen*. Darst. wie bei der Phenylverb.; aus Xylol an den Enden zugespitzte Stäbchen, F. 209—214°. (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9. 167—72. 1939. Iwanowo, Chem.-Technolog. Inst.) SCHMEISS.

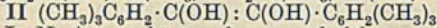
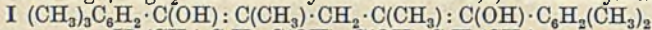
F. K. Judin, *Untersuchungen in der Reihe der Di- und Polyaryläthane*. II. Mitt. *Synthese des 1,2,3,4-Tetra-p-xenylbutandions und des Tetra-p-xenylfurans*. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch Oxydation des Di-p-xenyläthanons wurde *1,2,3,4-Tetra-p-xenylbutandion-1,4* dargestellt. Es fluoresciert in Lsg. nicht. Mit Acetylchlorid bildete es *Tetra-p-xenylfuran*. Es entstand auch aus Di-p-xenylbrom(chlor)äthanon bei Erwärmen mit Naturkupper C in Toluol.

Versuche. *1,2,3,4-Tetra-p-xenylbutandion-1,4*: Das Äthanon zur Lsg. von Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Pyridin geben, auf dem W.-Bade u. dann 6 Stdn. zum Sd. erhitzen u. in W. eingießen; aus Xylol F. 296,5—301°. — *Tetra-p-xenylfuran*, C<sub>55</sub>H<sub>38</sub>O. Das Vorige mit einem Überschuß an Acetylchlorid in einer Ampulle 2 Stdn. auf 180—200° erhitzen; F. 281—282,5°. Die Lsgg. fluorescieren stark blauviolett. (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9. 173—75. 1939.) SCHMEISS.

Reynold C. Fuson und Joseph Corse, *1,2-Diarylacetylenglykole*. Ein neuer Typ von *Endiolen*. Die Isolierung des festen Dienols I (FUSON, ROSS u. MCKEEVER, C. 1939. I. 3360) läßt vermuten, daß das stärker konjugierte Endiol II noch stabiler



ist. Dies ist tatsächlich der Fall. 1,2-Dimethylacetylen glykol, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (II), entsteht durch Einw. von Mg + MgJ<sub>2</sub> auf Dimesityldiketon oder 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid.



Tafeln, F. 144—145°. In N<sub>2</sub>-Atmosphäre unbegrenzt haltbar, oxydiert sich an der Luft rasch zum entsprechenden Benzil. Lagert sich unter dem Einfl. von HCl oder Piperidin in 2,4,6,2',4',6'-Hexamethylbenzoin um. II red. TOLLENS Reagens u. Cu-Acetatlg. bei 0° u. wird durch 2,6-Dichlorbenzoldiophenol sofort oxydiert; das Benzoin zeigt diese Rkk. nicht. — 2,4,6-Triäthylbenzoylchlorid gibt mit Mg + MgJ<sub>2</sub> ein ähnliches, noch beständigeres Endiol. Diese Endiole sind dadurch bemerkenswert, daß die Endiolgruppe nicht mit Carbonyl, sondern mit zwei arom. Kernen konjugiert ist. (J. Amer. chem. Soc. 61. 975. April 1939. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) OSTERTAG.

Reynold C. Fuson, Joseph Corse und C. H. Mc Keever, 1,2-Diarylacetylen glykole. 2. Ein Endiol aus Hexäthylbenzil. (1. vgl. vorst. Ref.) 2,4,6-Triäthylbenzoylchlorid, aus der Säure mit SOCl<sub>2</sub>, Kp. 108—110°. Gibt in Ä. bei Behandlung mit Mg + MgJ<sub>2</sub> 1,2-Bis-[2,4,6-triäthylphenyl]-acetylen glykol, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (I), Krystalle aus Ä. + Pae., F. 154—155° im N-gefüllten Capillarrohr, neben 2,4,6,2',4',6'-Hexäthylbenzil (II), welches durch katalyt. Hydrierung ebenfalls I ergibt. — Hydrierung von II in Acetanhydrid ergibt das niedrigschm. Diacetat von I (cis-Form), C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle, F. 133,5—135°; 3-std. Erhitzen von I mit Acetanhydrid das hochschm. Diacetat (trans-Form), C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln, F. 188 bis 190°. — Erhitzen von I mit Benzoylchlorid u. Pyridin liefert 2 Dibenzoate, C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>, vom F. 235—236° u. F. 124—124,5°. — Kochen von I mit methylalkoh. HCl lagert um zu 2,4,6,2',4',6'-Hexäthylbenzoin, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, Krystalle, F. 64—65,5°; daneben entsteht etwas II. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2010—12. Aug. 1939. Urbana, Ill., Univ.)

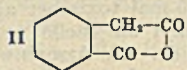
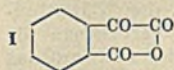
BERLE.

R. B. Thompson, Die Reduktion von α-Diketonen. Katalyt. Hydrierung von Dimesityldiketon (I) mittels PtO<sub>2</sub> führt unter Aufnahme von 1 Mol. H<sub>2</sub> zu einem Endiol (II), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, F. 149—151°, das recht beständig ist u. sich nicht weiter hydrieren läßt. Es red. 2,6-Dichlorindophenol stark u. liefert beim Schütteln mit Luft I zurück. Während sich die Endiole von KOHLER u. THOMPSON (C. 1938. II. 3803) u. LUTZ u. WOOD (C. 1938. II. 3924) schnell in die Oxyketone (III) umlagern, ist II in einer Lsg. von Ä. u. Piperidin recht stabil u. hat sich nach 1 Woche höchstens zu 40% umgelagert. II bildet mit Benzoylchlorid u. Pyridin ein Dibenzoat, C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, F. 235°, bei dessen Verseifung I entsteht. II ist mit dem von FUSON u. CORSE (vorst. Ref.) beschriebenen Endiol, F. 143—144°, Benzoat, F. 188—189°, stereoisomer. — Die Bldg. von Endiolen bei der katalyt. Hydrierung von α-Diketonen hängt davon ab, ob die am Diketon haftenden Reste schwer genug sind, um das prim. gebildete Endiol zu stabilisieren. So ergeben einige Bzl.-Homologe des Dimesityl- u. Mesitylbenzhydryldiketons bei Hydrierung keine Endiole. Deren intermediäre Bldg. kann aber dadurch nachgewiesen werden, daß die Hydrierung in Ggw. eines acylierenden Mittels vorgenommen wird, wobei die Diester der Endiole entstehen. Bei der Verseifung der Ester erhält man nur die Oxyketone. — Umsetzung von I mit GRIGNARDS Reagens liefert ebenfalls das Endiol in Form der Halogenmagnesiumverb., die sich mit Säurechloriden in die Diester überführen läßt.

Versuche. Reduktion von Benzil. 1 g Benzil wird mit 60 mg PtO<sub>2</sub>, 1 g wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub>, einigen Tropfen HCl u. Essigsäureanhydrid bei Raumtemp. hydriert. Das Diacetat des Endiols schm. bei 107—108° u. liefert bei Verseifung Benzoin. Acetylierung von Benzoin ergibt nur ein Monoacetat, F. 82—83°. — Red. von Benzhydriphenyldiketon in gleicher Weise liefert ein Diacetat, C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, F. 132,5 bis 133,5°. Bei Hydrolyse entsteht Phenyl-(diphenylacetyl)-carbinol, dessen Acetylierung wieder nur zu einem Monoacetat führt. — Red. von I mit Äthylmagnesiumbromid 1,5 g I mit einem aus 0,45 g Mg bereiteten Reagens versetzen u. 30 Min. kochen, dann 2,6 g Benzoylchlorid zugeben, den Ä. abdampfen u. 2 Stdn. kochen. Man erhält ein Dibenzoat, F. 188—189°. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1281—1283. Mai 1939. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) BOHLE.

Buu-Hoi, Allgemeine Methoden zur Synthese von Benzil-o-carbonsäuren und β-Desoxybenzoin-o-carbonsäuren. Vf. stellte fest, daß Phthalonsäureanhydrid (I) mit arom. KW-stoffen in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> kondensiert werden kann. Der KW-stoff greift hierbei immer an der Seitenkette an, so daß die entstehenden Kondensationsprodd. Benzil-o-carbonsäuren vorstellen. Durch Behandlung von I mit Bzl. u. AlCl<sub>3</sub> bei 80° wurde ein Gemisch, bestehend aus der gelben Benzil-o-carbonsäure (F. 141,5°) u. deren farb-

losen Desmotropen (F. 125°), erhalten. Mit Toluol entstand die entsprechende *p*-Methylbenzyl-*o*-carbonsäure u. die desmotrope Verb. (F. 146°). — Nach der gleichen



Weise reagiert auch Homophthalsäureanhydrid (II) mit arom. KW-stoffen u. AlCl<sub>3</sub> unter Bldg. von  $\beta$ -Desoxybenzoin-*o*-carbonsäuren. Die Meth. ließ sich auch auf Phenole u. Phenoläther ausdehnen. Vf. stellte folgende Verb. dar: COOH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> (F. 160°), COOH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub> (F. 150°), COOH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (F. 185°) u. COOH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·(OH)(CH<sub>3</sub>)·[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (F. 184°). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 2082—84. 209. 387. 26/6. 1939.)

WEEDEN.

**Francois Salmon-Legagneur**, *Über  $\alpha, \alpha$ -Diphenylbernsteinsäure*. Zur Darst. von  $\alpha, \alpha$ -Diphenylbernsteinsäure (I) wurde das Na-Deriv. des Diphenylacetnitrils mit Bromessigester umgesetzt, der erhaltene Nitrilester (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(CN)·CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 103—105°, mit alkoh. KOH zum Säure-Nitril (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(CN)·CH<sub>2</sub>COOH, F. 183—184°, hydrolysiert u. letzteres mit konz. HCl zu I versetzt; diese bildet aus A. glänzende Prismen, die bei 170° unter Bldg. des Anhydrids erweichen u. bei 197—199° schmelzen. Aus colorimetr. Messungen des p<sub>H</sub> seiner wss. Lsgg. ergibt sich, daß seine 1. Dissoziationskonstante größer ist als die der gewöhnlichen Bernsteinsäure u. etwa die gleiche Größenordnung wie die der isomeren  $\alpha, \beta$ -Diphenylbernsteinsäuren besitzt. Direkte Veresterung von I in Ggw. von Mineralsäure liefert saure Ester vom Typus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(COOH)·CH<sub>2</sub>COOR (R = CH<sub>3</sub>, F. 141—143°; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 144—146°); zur Darst. der neutralen Ester (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(COOR)·CH<sub>2</sub>COOR (R = CH<sub>3</sub>, F. 82—83°; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 76—77°) werden die sauren Ester mit SOCl<sub>2</sub> u. Alkohol verestert. Die sauren Ester vom Typus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(COOR)·CH<sub>2</sub>COOH (R = CH<sub>3</sub>, F. 183—184°; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 137—138°) werden durch Verseifung der neutralen Ester erhalten. Die Stellung des veresterten Carboxyls in (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(COOH)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> wurde durch Einw. von SOCl<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub> bewiesen; es entstand das gleiche Esteramid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(CONH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 105—106°, das durch Hydrolyse von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(CN)·CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten wird; das entsprechende saure Amid wurde in gleicher Weise aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(CN)CH<sub>2</sub>COOH erhalten, es besitzt F. 140°. Bei Einw. von CH<sub>3</sub>COCl oder beim Erhitzen geht I leicht in das monomol. Anhydrid, F. 90—91°, über, aus dem beim Erhitzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> die Säure regeneriert wird. In Alkohol erfolgt Ringöffnung unter Bldg. des sauren Esters (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(COOH)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>R. Durch Erhitzen des NH<sub>4</sub>-Salzes von I entsteht leicht das cycl. Imid, F. 139°. Über Rkk. der I u. ihrer Derivv. wird später berichtet werden; erwähnt wird, daß das Anhydrid mit Diphenolen in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> unter Bldg. farbiger Prodd. reagiert, so entsteht mit Resorcin eine gelbe Substanz, die in alkal. Lsg. eine dem Fluorescein ähnliche Fluorescenz besitzt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 1507—09. 8/5. 1939.)

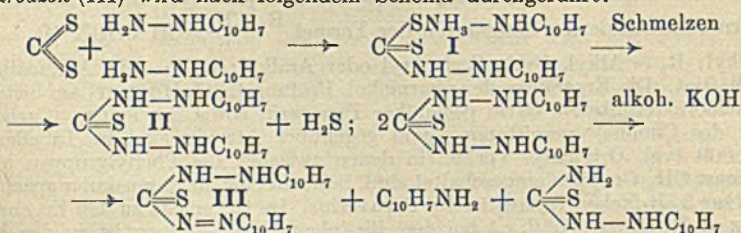
SCHICKE.

**Theodor Wagner-Jauregg, Herbert Arnold und Paul Born**, *Basische Ester aralkylsubstituierter Essigsäuren und ihre spasmolytischen Eigenschaften*. In Arbeiten von KÜLZ u. ROSENMUND (C. 1939. I. 2408) sowie von BLICKE, MONROE u. ZIENTY (C. 1939. I. 2761. II. 77. 78) sind bisher vorwiegend die papaverinanalogen, muskulär wirkenden Spasmolytica beschrieben worden. Wie HALPERN (C. 1938. II. 110) zeigen konnte, besitzen bas. Ester disubstituierter Essigsäuren neben einer Papaverinwrkg. auch die neural angreifenden spasmolyt. Eigg. des Atropins. Vff. haben sich mit den bas. Estern disubstituierter Essigsäuren der Formel  $\begin{matrix} R_1 \cdot CH_2 \\ | \\ R_2 \end{matrix} > CH \cdot COOX$  (R<sub>1</sub> = Aryl oder Aralkyl; R<sub>2</sub> = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl; OX = ein Aminoalkoholrest) beschäftigt. Die Ergebnisse der pharmakol. Prüfung (I. G. HÖCHST am Histamin- u. bariumchloridvergifteten Darm gegenüber Papaverin sowie am lentin- (Carbaminsäureester des Cholins)-vergifteten Darm gegenüber Atropin sind in Tabellen zusammengefaßt (vgl. Original). Verb., in denen zwischen die Phenylgruppen u. den Essigsäurerest CH<sub>2</sub>-Gruppen eingeschaltet sind, besitzen eine stark muskulär spasmolyt. Wrkg. bis zur 3—4-fachen Intensität des Papaverins. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von KÜLZ u. ROSENMUND (l. c.) bei den Bis-(phenylalkyl)-aminen ist in der Estergruppe die Verlängerung der Alkylseitenkette der Erhöhung der Wirksamkeit nicht streng proportional. Durch Hydrierung des Diphenäthyllessigsäureesters zum Bis-( $\beta$ -cyclohexyläthyl)-ester wurde der Papaverinwert von 3 auf  $\frac{1}{20}$  herabgesetzt. Den höchsten Papaverinwert (5) zeigte das Brombenzylat des  $\alpha, \delta$ -Diphenylbutadien- $\alpha$ -carbonsäurediäthylaminoäthylesters. In der Reihe der Diäthylaminoäthylester homologer aralkyldisubstituierter Essigsäuren ergab sich bei gesondertem Vgl. der symm. u. asymm. Verb. ein Absinken der neural spasmolyt. (Atropin) Wrkg. mit steigendem Mol.-Gewicht. Die asymm. Verb. waren wirksamer als die symmetrischen. Zur

Unters. des Einfl. der bas. Komponente wurden einige Alkanolaminester der Dibenzylessigsäure geprüft. Der Tropinester vereinigte mit einer guten neural auch eine starke muskulär spasmolyt. Wrkg.; er war aber 2,5-mal toxischer als z. B. der N-Diäthyl-β-aminoäthylester. Anlagerung von Bromalkyl an Stelle von HCl verbesserte die Wrkg. der untersuchten Verb. nicht wesentlich. Die Atropinwrkg. stieg zwar auf das Doppelte, die Papaverinwrkg. blieb aber unverändert u. die Giftigkeit nahm zu. Die Diäthylaminoäthylester von disubstituierten Essigsäuren mit je einer aliph. bzw. alicycl. u. einer Aralkylgruppe zeigten geringere Papaverinwerte als die entsprechenden Ester mit 2 Aralkylresten. Durch Übergang von den Hydrochloriden zu den Bromalkylaten wurde die muskulär spasmolyt. Wrkg. stark erhöht, während der Atropinwert um die Hälfte sank. Der Dibenzylessigsäurediäthylaminoäthylester (Papaverinwert = 4; Atropinwert =  $\frac{1}{400}$ ) wurde am Menschen geprüft, zeigte jedoch so unangenehme Nebenerscheinungen, daß eine klin. Anwendung nicht möglich erschien.

Versuche. (Alle FF. korrigiert.) *Diphenäthyllessigsäure*, aus dem Phenäthylmalonsäurediäthylester (Kp.<sub>13</sub> 175–190°) über den Diphenäthylmalonester (Kp.<sub>0,1</sub> 182–202°) u. die entsprechende Säure; Kp.<sub>0,6</sub> 190–200°. — *Diphenäthylacetylchlorid*, aus der Säure mit SOCl<sub>2</sub>; Kp.<sub>1</sub> 190–200°. — *Diphenäthyllessigsäurediäthylaminoäthylester*, C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N, aus dem Säurechlorid mit Diäthylaminoäthanol in Ä.; Kp.<sub>1</sub> 200–210°. *Hydrochlorid*, aus A. Krystalle vom F. 94–95°. *Bromäthylat*, C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus der Esterbase u. Bromäthyl im Rohr bei 100°; Krystalle vom F. 126 bis 127° aus Aceton. — *Dibenzyllessigsäurediäthylaminoäthylester*, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N, aus Dibenzylacetylchlorid (Kp.<sub>0,5</sub> 180–190°) mit Diäthylaminoäthanol; Kp.<sub>0,1</sub> 180–200°. *Hydrochlorid*, F. 142–144°. *Bromocyclat*, C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus der Esterbase mit n-Octylbromid im Rohr bei 100°; F. 103–105°. — *Dibenzyllessigsäure-γ-diäthylamino-n-propylesterhydrochlorid*, C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus Dibenzylacetylchlorid mit N-Diäthyl-γ-amino-n-propanol; aus A.-Ä. Krystalle vom F. 109–111°. — *Dibenzyllessigsäuredimethylaminoäthylesterhydrochlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>NCl, analog der vorigen Verb. aus N-Dimethyl-β-aminoäthanol; Krystalle aus A.-Ä., F. 105–108°. — *Dibenzyllessigsäuretropinesterhydrochlorid*, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus Tropin mit Dibenzylacetylchlorid; aus A.-Ä. Krystalle vom F. 247–249°. — *α-Phenyl-α-benzyllessigsäurediäthylaminoäthylester*, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N, Darst. analog den vorigen Verb. aus Phenylbenzylacetylchlorid u. Diäthylaminoäthanol; Kp.<sub>1</sub> 190–195°. *Hydrochlorid*, F. 111–112°. — *p-Methoxybenzylbenzyllessigsäurediäthylaminoäthylester*, C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N, aus p-Methoxybenzylbenzylacetylchlorid u. Diäthylaminoäthanol; Kp.<sub>0,05</sub> 220–230°. *Hydrochlorid*, F. 73–74°. — *Bis-(β-cyclohexyläthyl)-essigsäurediäthylaminoäthylester*, C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N, aus Bis-(β-cyclohexyläthyl)acetylchlorid u. Diäthylaminoäthanol in Ä.; Kp.<sub>0,1</sub> 220–230°. *Hydrochlorid*, aus A.-Ä. Krystalle vom F. 135–136°. — *Diphenyllessigsäurediäthylaminoäthylesterbrombenzylat*, C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus dem bas. Ester mit Benzylbromid in Ä.; aus Aceton Nadeln vom F. 105–106°. — *Isopropylbenzyllessigsäurediäthylaminoäthylesterhydrochlorid*, F. 134°. — *n-Butylphenäthyllessigsäurediäthylaminoäthylester*; *Hydrochlorid*, F. 62–65°. *Bromäthylat*, F. 119°. — *Cyclohexyl-(p-isopropylbenzyl)-essigsäurediäthylaminoäthylester*; *Hydrochlorid*, F. 128–130°. *Bromäthylat*, F. 165°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 1551–61. 2/8. 1939. Frankfurt a. M., Forschungsinst. für Chemotherapie.) HEIMHOLD.

**I. B. Ssuprunowitsch**, Die Synthese von Dinaphthylthiocarbazon und Bildung von dessen innerkomplexen Salzen mit Schwermetallen. Die Herst. von Dinaphthylthiocarbazon (III) wird nach folgendem Schema durchgeführt:



*Naphthylcarbazinsäures Naphthylhydrazin* (I), F. 135°, aus Naphthylhydrazin mit CS<sub>2</sub> in Ä. bei gewöhnlicher Temperatur. — *Dinaphthylthiocarbazon* (II) wird nicht isoliert, sondern I wird im CO<sub>2</sub>-Strom bei 135° geschmolzen u. sofort mit A. u. 5%<sub>ig</sub>. alkoh. KOH behandelt; die Lsg. wird darauf in 1%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gebracht u. III mehrmals umgefällt. — III, blauschwarzer Körper, unlösl. in W., schwer lösl. in A. u. Ä., lösl. in Chlf., CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, Aceton u. anderen organ. Lösungsmitteln; in Lsg. grün; prakt. unlösl. in Laugen. Acetonlsg. von III fällt aus wss. Lsgg. von Schwermetallsalzen folgende farbige schwer lösl. Verb.: Cu brauner Nd., Ag rotviolett, Au hellbraun, Zn violett,

Cd rot, Hg rot, Pb rotviolett, Mn violett, Co dunkelviolett, Ni dunkelviolett. Die Ndd. sind in CCl<sub>4</sub>, Chlf. u. CS<sub>2</sub> leicht lösl., in W. unlösl., wodurch die Empfindlichkeit des Nachw. infolge der Extraktion des Komplexsalzes durch das organ. Lösungsm. gesteigert wird. (Химический Журнал. Серия А. Журнал Общей Химии [Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem.] 8 (70) 839—43. Mai 1938. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Chem.-Technol. Inst.)

FÜNER.

**Hélène Bogdan**, *Beitrag zur Kondensation von Acenaphthenchinon mit einwertigen Phenolen; cyclische Pinakone, Produkte der Reduktion und Autoxydation*. Ausführliche Mitt. zu der C. 1939. II. 393 referierte Arbeit; beschrieben werden die Kondensationsprodd. von Acenaphthenchinon mit o-, m-, p-Kresol, α- u. β-Naphthol, o-, m-, p-Xylenol u. Thymol u. das chem. Verh. der erhaltenen Verbindungen.

Versuche. *Anhydrosis-[oxy-2'-methyl-5'-phenyl]-1,1-oxoacenaphthen*, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus Acenaphthenchinon (I) mit p-Kresol (+ konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), aus Toluol oder Xylol, F. 333°. — *Anhydrosis-[oxy-2'-methyl-5'-phenyl]-1,2-diol-1,2-acenaphthen*, C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, wie voriges mit weniger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kristallisiert aus A., Toluol u. Essigsäure mit 1 Mol. Lösungsm., F. 191°, 148° bzw. 136°, dann Wiedererstarren u. F. 225°. Liefert beim Erhitzen mit etwas konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Essigsäure oder beim Lösen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> voriges. — *Anhydrosis-[oxy-2'-naphthyl]-1,1-oxo-2-acenaphthen*, C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus I mit α-Naphthol wie voriges, prismat. Nadeln aus Toluol u. Xylol, F. 337°. — *Anhydrosis-[oxy-2'-naphthyl]-1,2-diol-1,2-acenaphthen*, C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, aus I mit α-Naphthol in A. mit konz. HCl, aus A., Essigsäure oder Essigsäureanhydrid Tafeln, F. 180—182° (Zers.). Pinakolinumlagerung zu vorigem wie oben. — *Anhydrosis-[oxy-2'-dimethyl-3',5'-phenyl]-1,1-oxo-2-acenaphthen*, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus I mit asymm. m-Xylenol in konz. Essigsäure (+ konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), kryst. aus Nitrobenzol mit Krystall-Lösungsm., F. oberhalb 350°. — *Anhydrosis-[oxy-2'-dimethyl-3',5'-phenyl]-1,2-diol-1,2-acenaphthen*, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, aus den Mutterlaugen des vorigen, kryst. aus Aceton mit 1 Mol Lösungsm., F. 282°. — *Di-m-kresol-acenaphthenon*, aus I mit m-Kresol in A. + konz. HCl, amorphes Pulver, F. 165°. *Diacetylderiv.*, C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>, Nadeln, F. 229—230°. — *Di-o-kresolacenaphthenon*, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, wie voriges mit o-Kresol, gelbliche Nadeln aus A.-Chlf., F. 216—217°. *Diacetylderiv.*, F. 180°. — *Di-α-naphtholacenaphthenon*, durch Kochen von I mit α-Naphthol in konz. HCl, gelbliches, amorphes Prod., durch Füllen aus Methanol mit W., F. 218° (Zers.); *Diacetylderiv.*, C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>, gelbes, amorphes Prod. aus A., F. 192° (Zers.). — *Anhydrosis-[oxy-2'-dimethyl-4',5'-phenyl]-1,1-oxo-2-acenaphthen*, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus I mit o-Xylenol in Essigsäure (+ konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oder in A. mit konz. HCl, kryst. aus Essigsäure mit 1 Mol. Lösungsm., F. 301°. — *Di-p-xylenolacenaphthenon*, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, aus I mit p-Xylenol (Dimethyl-2,5-phenol) in Essigsäure (+ konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), F. 246—247°, kryst. mit 1 Mol. A., der bei 167—171° abgegehen wird; *Diacetylderiv.*, C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>, F. 198°. — *Dithymol-acenaphthenon*, C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>, aus I mit Thymol (+ konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), aus Lg. F. 195—197°. *Dibenzoylderiv.*, aus Toluol F. 107°. — *Di-[p-oxyphephenyl]-carboxy-2-naphthylcarbinol*, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, durch Lösen von Diphenolacenaphthenon in 5%ig. NaOH, Kochen mit Zn-Pulver, Filtrieren u. Durchleiten von Luft, nach Füllen mit konz. HCl wird das gelbe Prod. in Essigsäure gelöst u. mit Chlf. ausgefällt, F. 239—240°. — *Di-o-kresolacenaphthenol* (*Bis-[methyl-3'-oxy-4'-phenyl]-1,1-acenaphthol-2*), C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, durch Lösen von Di-o-kresolacenaphthen in 2-n. NaOH u. Kochen mit Zn-Staub in H<sub>2</sub>-Atmosphäre, nach Füllen mit verd. Essigsäure aus Chlf.-Lg. oder A.-W. F. 117°. — *Di-o-kresoldihydranonaphthalsäureanhydrid*, C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, durch Lösen von Di-o-kresolacenaphthenon in 10%ig. KOH u. Einleiten von Luft, nach Füllen mit konz. HCl Reinigung durch successives Füllen aus A. mit W., F. 230° (Zers.); *Dibenzoylderiv.*, C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, aus Aceton-A. F. 230°. — *Di-o-kresolnaphthalein*, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, durch Oxydation des vorigen mit O<sub>2</sub> in alkal. Lsg., amorphes Prod. nach Ausfällen mit konz. HCl, F. unter 100°. — *Di-[oxy-4'-naphthyl]-carboxynaphthyl-2-carbinol*, C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, durch Lösen von Di-α-naphthol-acenaphthenon in 2-n. NaOH, Kochen mit Zn-Staub, Filtrieren u. Einleiten von Luft, amorpher Nd. durch Füllen mit konz. HCl; *Dibenzoylderiv.*, C<sub>46</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>, F. 180°. — *Di-[dimethyl-2',5'-oxy-4'-phenyl]-carboxy-2-naphthylcarbinol*, C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, aus Di-p-xylenol-acenaphthenon wie voriges, F. 233° (Zers.); *Dibenzoylderiv.*, C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>, F. 164°. (Ann. sci. Univ. Jassy, Part I 25. 645—79. 1939. Jassy, Univ.)

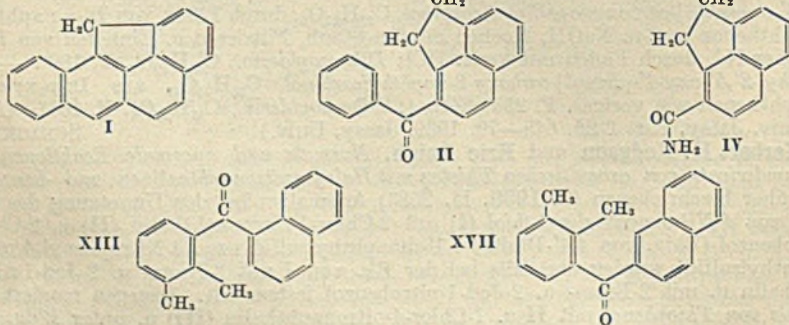
SCHICKE.

**Herbert H. Hodgson** und **Eric Leigh**, *Normale und anormale Reaktionen der Natriumderivate von aromatischen Thiolen mit Halogennitronaphthalinen und -benzolen*. Die früher beschriebenen (C. 1938. II. 2583) Anomalien bei der Umsetzung des Na-Salzes von 4-Nitronaphthalin-1-thiol (I) mit 2-Chlor-1-nitronaphthalin (II) u. 2-Chlor-1-nitrobenzol (Bldg. von 4,4'-Dinitro-1,1'-dinaphthylsulfid bzw. 4-Nitrophenyl-4-nitro-1-naphthylsulfid) wurden ebenfalls bei der Rk. von I mit 2-Brom- u. 2-Jod-1-nitronaphthalin u. mit 2-Brom- u. 2-Jod-1-nitrobenzol festgestellt. Dagegen reagiert das Na-Salz von Thiophenol mit II u. 1-Chlor-4-nitronaphthalin (III) n. unter Bldg. von

Phenyl-1-nitro-2-naphthylsulfid bzw. Phenyl-4-nitro-1-naphthylsulfid. Die entsprechende n. Rk. tritt auch mit den *Na-Salzen von Naphthalin-1- u. 2-thiol* mit II u. III ein; ebenso verhalten sich die *Na-Salze von Anthrachinon-1- u. 2-thiol*. Durch diese n. Rk. wird die früher angenommene Erklärung (l. c.) der Anomalien gestützt.

Versuche. *Phenyl-1-nitro-2-naphthylsulfid*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Mischung von Thio-phenol in wss.-alkoh. NaOH u. II wird 1 Stde. gekocht, mit W.-Dampf behandelt u. der nichtflüchtige Rückstand aus 75%/ig. A. oder 75%/ig. CH<sub>3</sub>COOH umkrystallisiert. Rosangelbe Plättchen, F. 58—58,5°. — *Phenyl-4-nitro-1-naphthylsulfid*. Ebenso mit III. Seidige, gelbe Nadeln, F. 105,5—106°. — Darst. von Naphthalin-1- u. -2- u. Anthrachinon-1- u. -2-thiol u. Kondensation ihrer Na-Salze mit II u. III. Die durch Umkrystallisation aus W. gereinigten Naphthalin- u. Anthrachinon- $\alpha$ - u. - $\beta$ -sulfonsäuren wurden durch 1½—2-std. Erhitzen mit PCl<sub>5</sub> auf 120—130° u. anschließendes Verdünnen mit Eis in die Sulfonylchloride übergeführt u. diese durch 3-std. Kochen mit Sn u. HCl zu den Thiolen reduziert. Naphthalin-1-thiol wurde durch W.-Dampfdest. isoliert, die übrigen Thiole durch Filtration. Jedes Thiol wurde in konz. heißer, alkoh. Lsg. mit konz. Lsg. von II oder III u. 20%/ig. NaOH versetzt u. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. aus Eisessig umkrystallisiert. — *1-Naphthyl-1-nitro-2-naphthylsulfid*, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS. Gelbe Krystalle, F. 107°. — *4-Nitro-di-1-naphthylsulfid*. Grünlichgelbe Würfel, F. 127°. — *1-Nitro-di-2-naphthylsulfid*. Bräunlichgelbe Plättchen, F. 91°. — *2-Naphthyl-4-nitro-1-naphthylsulfid*. Gelbe Nadeln, F. 151°. — *1-Nitro-2-naphthyl-1-anthrachinonylsulfid*, C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS. Silberbraune Blättchen, Zers.-Punkt. 435°. — *4-Nitro-2-naphthyl-1-anthrachinonylsulfid*. Braune Mikroplättchen, kein F. — *1-Nitro-2-naphthyl-2-anthrachinonylsulfid*. Braune Mikrokrystalle, Zers.-Punkt 384°. — *4-Nitro-2-naphthyl-2-anthrachinonylsulfid*. Hellgelbbraune Prismen, F. 238°. (J. chem. Soc. [London] 1939. 1094—96. Juli. Huddersfield, Technical Coll.) WEEDEN.

Louis F. Fieser und James Cason, *Synthese des 1',9-Methylen-1,2-benzanthracens und verwandter Kohlenwasserstoffe*. Wegen einer gewissen Ähnlichkeit mit dem 3,4-Benzpyren schien die Synth. des 1',9-Methylen-1,2-benzanthracens (I) zum biol. Vgl. beider KW-stoffe von Interesse. I wurde durch Pyrolyse (425°) von 1-Benzoylacenaphthen (II) dargestellt, dessen Bereitung zuerst, in schlechter Ausbeute, durch Kondensation von 3-Acenaphthylmagnesiumjodid (III) mit Benzonnitril geschah, dann jedoch in 95% Ausbeute aus Acenaphthen-1-carbonsäureamid (IV) u. Phenylmagnesiumbromid. IV ist nach FIESER u. HERSHBERG (C. 1939. II. 1486) aus 1-Acetoacenaphthen (V) über die mittels Hypohalitoxydation erhaltene Acenaphthen-1-carbonsäure (VI) gut zugänglich. — Weiterhin wurde die Rk. zwischen Acenaphthen (VII) u. Essigsäure u. -derivv. mittels HF (l. c.) zu den Acetoacenaphthenen näher untersucht. Isomerenverhältnis u. Ausbeuten waren bei Verwendung von Essigsäure u. -chlorid die gleichen, V u. 3-Acetoacenaphthen (VIII) erleiden unter den Bedingungen der Rk. keine Umlagerungen. V geht, mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Essigsäure oxydiert, in 2-Aceto-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid (IX) über; ebenso oxydiert liefert VI das Naphthalin-2-carbonsäure-1,8-dicarbonsäureanhydrid (X). — Ferner werden die synthet. Vers. an einigen weiteren arom. Stoffen beschrieben. 2-Jod-3-chlortoluol (XI) wird in befriedigender Ausbeute aus 2-Jod-3-nitrotoluol (XII) gewonnen. Die Kondensation der GRIGNARD-Verb. von XI mit  $\beta$ -Acetonaphthalin oder mit  $\beta$ -Naphthonitril zu einem in 5,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen überführbaren Keton gelang nicht. — *Vic.-o-xylol- $\alpha$ -naphthylketon* (XIII) wurde aus *vic.-Cyan-o-xylol* u.  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid dargestellt. Die Pyrolyse (425—430°) führte zu einem Gemisch von 5-Methyl-1,2-benzanthracen (XIV), 8-Methyl-1,2-benzanthracen (XV) u. 1,2-Benzanthracen (XVI). Das mit XIII isomere *vic.-o-Xylol-*



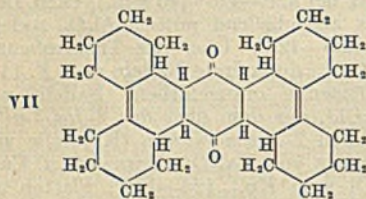
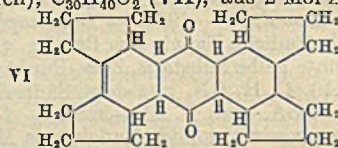
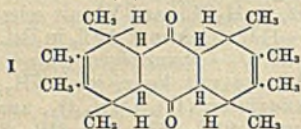
$\beta$ -naphthylketon (XVII) wurde zum Vgl. bereitet u. pyrolysiert. Aus dem KW-stoffgemisch wurde XV, aber kein XVI isoliert. Das Ergebnis wird im Zusammenhang mit Vers. von COOK (C. 1931. I. 3117) am 1-o-Toluy-2-methylnaphthalin besprochen.

Versuche. 1-Acetoacnaphthen (V), wie l. c. beschrieben dargestellt, Kristalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  vom F. 104—105°, wird von wasserfreier HF nicht verändert. Pikrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_3$ , leicht gelbe Nadeln vom F. 114,5—115°. Trinitrobenzolderiv.,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_3$ , glänzend gelbe Platten aus A. vom F. 113,5—114°. — 3-Acetoacnaphthen (VIII), aus den Mutterlaugen des V über das Pikrat isoliert. VIII kommt in 2 polymorphen Formen vom F. 69—69,5° u. 56,5—57° vor, es wird durch wasserfreie HF nicht angegriffen. Pikrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_3$ , polymorph in orangen Prismen u. langen feinen gelben Nadeln, beide vom F. 97—97,5°, Umwandlungspunkt zwischen 20 u. 25°. — 2-Aceto-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid (IX),  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , aus V mit  $\text{Na}_2\text{CrO}_3$ , in Eisessig bei 55—60°, fast farblose, diamantartige Platten aus Essigsäure-Essigsäureanhydrid vom F. 219 bis 219,3°. — Acenaphthen-1-carbonsäure (VI) aus V mit KOCl in Dioxan bei 60°, F. 254 bis 256°. — Naphthalin-2-carbonsäure-1,8-dicarbonsäureanhydrid (X),  $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_5$ , aus VI mittels  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Eisessig bei 90°, Platten aus Essigsäure-Essigsäureanhydrid vom F. 297,5 bis 298,5°. Methylester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ , aus Essigsäure-Essigsäureanhydrid fast farblose kleine Platten vom F. 191—192°. — 1-Acenaphthoylchlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCl}$ , aus VI mit sehr reinem  $\text{SOCl}_2$ , bräunliche Nadeln aus Bzl.-Lg. vom F. 110—111°. Geht mit  $\text{AlCl}_3$  in Bzl. in eine unbekannte gelbe Substanz, Zers.-Punkt über 200°, über. — Acenaphthen-1-carbonsäureamid (IV),  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$ , aus dem Säurechlorid in Dioxan mit konz. wss.  $\text{NH}_3$ , kurze Nadeln aus A. vom F. 227—228°. — 1-Benzoylacnaphthen (II),  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4$ , aus IV u. Phenylmagnesiumbromid, Nadeln aus Methanol vom F. 91,5—92°, Kp., 210—215°. — 1',9-Methylen-1,2-benzanthracen (I),  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ , aus II bei 420—425° (40 Min.), nach Dest. bei 1 mm u. 250—350° u. Überführung in das anschließend mittels  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zerlegte Pikrat, aus A. grünlichgelbe Platten vom F. 122,5—123°. Über das Trinitrobenzolderiv. gereinigt F. 122,7—123,1°. Pikrat,  $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_3$ , dunkelrote Nadeln vom F. 141,5 bis 142°. Trinitrobenzolderiv.,  $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$ , glänzende orangefarbene Nadeln vom F. 162,5—163°. — 2-Jod-3-chlorotoluol (XI),  $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClIJ}$ , aus dem über das 2-Jod-3-nitrotoluol (XII) durch katalyt. Hydrierung gewonnenen 2-Jod-m-toluidin (Krystalle vom F. 40—40,6°) in wss. HCl-Essigsäurelsg. nach Zusatz von  $\text{NaNO}_2$ , Harnstoff u. CuCl, anschließender W.-Dampfdest., fast farbloses Öl vom Kp., 114—123—125°, Platten aus Methanol vom F. 25,5—26,5°. — Vic.-Cyan-o-xylol, aus dem über den Nitrokörper dargestellten vic.-o-Xylidin nach Diazotieren u. Behandeln mit CuCl u. NaCN, nach W.-Dampfdest. Öl vom Kp., 105—107°. — Vic.-o-Xylol- $\alpha$ -naphthylketon (XIII),  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ , aus vorst. Nitril u. dem GRIGNARD-Reagens aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin, zähes gelbes Öl vom Kp., 190—195°. Geht durch Erhitzen auf 425—430° mit Zn-Staub in schlechter Ausbeute in 5-Methyl-1,2-benzopyren (XIV), F. 154—156°, über. Ohne Zn-Staub erhitzt entsteht 1,2-Benzanthracen (XVI), F. u. Misch-F. 155—157°, ferner 8-Methyl-1,2-benzanthracen (XV), dessen Vorhandensein durch Isolierung von 8-Methyl-1,2-benzanthrachinon (XVa) nach Oxydation des KW-stoffgemisches nachgewiesen wurde. XVa, lange schwachgelbe Nadeln vom F. u. Misch-F. 195—196°. Daneben gelbe Nadeln des 5-Methyl-1,2-benzanthrachinons vom F. 171—172,5°. — Vic.-o-Xylol- $\beta$ -naphthylketon (XVII),  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ , dargestellt wie XIII, Prismen aus Methanol vom F. 62—63°. Bei Pyrolyse entsteht u. a. XV, das durch Überführung in XVa als solches erkannt wurde. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1740—45. Juli 1939. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Mem. Labor.)

OFFE.

H. J. Backer, J. Strating und L. H. H. Huisman, Vollständig substituierte Anthrachinone und entsprechende Anthracene. 1. Symmetrisch substituierte Verbindungen. 8-std. Erhitzen von 2 Mol 1,2,3,4-Tetramethylbutadien-1,3 mit Benzochinon auf 145° ergibt 1,2,3,4,5,6,7,8-Octamethyl-1,4,5,8,11,12,13,14-octahydroanthrachinon (Gemisch von Stereoisomeren),  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2$  (I), Nadeln aus A., F. 142—153°. Daraus durch Erhitzen mit alkoh. KOH im Säurestoffstrom 1,2,3,4,5,6,7,8-Octamethyl-1,4,5,8-tetrahydroanthrachinon,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2$  (II), gelbe Nadeln aus PAc., F. 279—280°, zeigt Phototropie, da es an der Sonne graugrün u. im Dunkeln wieder gelb wird. Erhitzen mit Hydrazinhydrat (230°; 48 Stdn.) führt zu 1,2,3,4,5,6,7,8-Octamethyl-1,4,5,8-tetrahydroanthrachinon,  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$  (III), Krystalle aus Aceton, F. 310°, u. dessen Chinhydrin mit II,  $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{O}_4$ , das auch aus II + III darstellbar ist, braune Krystalle aus Bzl., F. 306°. Oxydation von III mit alkoh. KOH im Luftstrom ergibt II. — 1,2,3,4,5,6,7,8-Octamethylanthrachinon,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (IV), durch Erhitzen von I mit einer Lsg. von Na in Butylalkohol im O-Strom, blaßgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 303°. Red. mit Zn-Pulver + 10% Cu oder mit rotem P u. HJ (160°; 72 Stdn.) liefert 1,2,3,4,5,6,7,8-Octamethylanthron,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}$ , gelbliche Nadeln aus Toluol, F. 251—252°, fluoresziert im UV-Licht. — 1,2,3,4,5,6,7,8-Octamethyl-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}$  (V), aus

IV mit amalgamiertem Zn u. HCl in sd. Toluol (40 Stdn.), Nadeln aus Chlorbenzol, F. 283—284°, fluoresciert im UV-Licht. Daraus mit Se in Naphthalin bei 230° (24 Stdn.). 1,2,3,4,5,6,7,8-Octamethylenanthracen, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>, gelbes Pulver, F. 299—300°, sublimierbar; Pikrat, blauschwarze Nadeln, Zers. bei etwa 223°; Verb. mit Trinitrobenzol, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, violettrote Nadeln, Zers. bei 265°. Red. mit Na in sd. Amylalkohol ergibt V. — 1,2; 3,4; 5,6; 7,8-Tetracyclopenteno-1,4,5,8,11,12,13,14-octahydroanthrachinon (Tetrakis-trimethylenoctahydroanthrachinon) (Gemisch von Stereoisomeren), C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> (VI), aus 2 Mol Δ<sup>1,1'</sup>-Dicyclopentenyl u. Benzochinon in sd. Butylalkohol (5 Stdn.). Daraus durch Erhitzen mit Na-Butylat in Butylalkohol im O-Strom 1,2; 3,4; 5,6; 7,8-Tetracyclopentenoanthrachinon (Tetrakis-trimethylenanthrachinon), C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, gelbgrüne Nadeln aus Nitrobenzol, F. 362°. Gibt mit amalgamiertem Zn, HCl u. Toluol 1,2; 3,4; 5,6; 7,8-Tetracyclopenteno-9,10-dihydroanthracen (Tetrakis-trimethylen-9,10-dihydroanthracen), C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>, gelbe Blättchen aus Chlorbenzol, F. 377—378°. Dehydrierung mit Se in Naphthalin führt zu 1,2; 3,4; 5,6; 7,8-Tetracyclopentenoanthracen (Tetrakis-trimethylenanthracen), C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>, Kristalle aus Chlorbenzol, zers. sich oberhalb 300°. — 1,2; 3,4; 5,6; 7,8-Tetracyclohexeno-1,4,5,8,11,12,13,14-octahydroanthrachinon (Tetrakis-tetramethylenoctahydroanthrachinon) (Gemisch von Stereoisomeren), C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> (VII), aus 2 Mol Δ<sup>1,1'</sup>-Di-

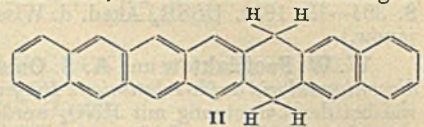
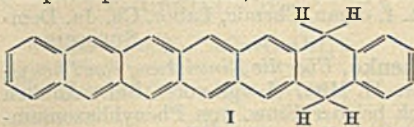


cyclohexenyl u. Benzochinon in sd. Butylalkohol, Nadeln aus n-Butylalkohol, F. 188 bis 194°. Durch Variierung der Rk.-Bedingungen konnten 4 Prodd. mit scharfem F. erhalten werden, die reine Stereoisomere darstellen u. vielleicht die Bestandteile obigen Gemisches (VII) sind. Diese 4 Isomeren schm. bei 136,5—137,5°; 217—217,5°; 249—250° u. 303—304°. Das Isomere vom F. 249—250° ist vielleicht ident. mit der

bei 247° schm. Verb. von WEIZMANN, BERGMANN u. BERLIN (C. 1939. I. 403; vgl. auch BARRY BARNETT u. LAWRENCE, C. 1935. II. 2813). Oxydation von VII mit Na-Butylat in sd. Butylalkohol im O-Strom liefert 1,2; 3,4; 5,6; 7,8-Tetracyclohexenoanthrachinon (Tetrakis-tetramethylenanthrachinon), C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, gelbes Pulver aus Nitrobenzol, F. 362°. Gibt mit amalgamiertem Zn, HCl u. Toluol (90 Stdn. Kochen) 1,2; 3,4; 5,6; 7,8-Tetracyclohexeno-9,10-dihydroanthracen (Tetrakis-tetramethylen-9,10-dihydroanthracen), C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>, gelbliche Nadeln aus Chlorbenzol, F. 382—383°. Daraus mit Se in Naphthalin bei 230° 1,2; 3,4; 5,6; 7,8-Tetracyclohexenoanthracen (Tetrakis-tetramethylenanthracen), C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>, gelbliche Nadeln, die oberhalb 380° schm.; Pikrat, schwarzblau; Verb. mit Trinitrobenzol, tiefrot. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58. 761—77. Juli-Aug. 1939. Groningen, Univ.)

**Charles Marschalk**, Untersuchungen in der Reihe des linearen Heptacens. In einer früheren Arbeit (vgl. C. 1938. II. 2930) hat Vf. die Darst. einer Reihe von Verbb. beschrieben, die er für Oxyoderivv. höherer Acene, des linearen Hexacens, Heptacens u. Octacens ansah. Einen Vers. zum Beweis dieser Annahme bringt die vorliegende Unters. für die Derivv. des Heptacens. — Da die Umsetzungen der letzteren in völlig analoger Weise wie die der entsprechenden Pentacenderivv. bekannter Konst. verliefen (Zusammenstellung im Original), ist es wahrscheinlich, daß die Heptacenderivv. denselben Aufbau u. damit die angenehmen Konst. besitzen, was ebenso für die in gleicher Art hergestellten Hexacen- u. Octacenderivv. gilt. — Im Gegensatz zum Tetraoxypentacenchinon, das ohne Schwierigkeit in Dihydropentacen übergeführt werden konnte (vgl. C. 1938. I. 3197), ließ sich ein Dihydroheptacen nur auf dem Umwege über das Tetrachlorheptacendichinon u. das Deshalogenierungsprod. aus letzterem herstellen. Das Deshalogenierungsprod. wurde durch Behandlung mit HJ u. rotem P bei 200° in ein Gemisch von Substanzen übergeführt, aus dem 2 kristalline Körper isoliert werden konnten. Das eine dieser Prodd. vom F. 354° scheint der Analyse nach ein Hexahydroheptacen zu sein. Alle Verss., diese „Hexahydroverb.“ zu dehydrieren, bereiteten große Schwierigkeiten. Durch Kochen in Nitrobenzol lieferte schließlich die „Hexahydroverb.“ einen blavioioletten KW-stoff, der aus Nitrobenzol oder Trichlorbenzol in schönen Prismen kryst. u. Maleinsäureanhydrid augenblicklich addierte. Durch Erhitzen auf ca. 300°/8—10 mm in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre wandelte sich der

blauviolette KW-stoff in einen orangefarbenen Körper um, der aus Nitrobenzol in Prismen kryst. u. auch bei anderen Dehydrierungsverss. aus dem „Hexahydroderiv.“ u. dem prim. Dehalogenierungsprod. entstanden war. Alle Eigg. des blauviolettten Körpers sprechen dafür, daß ihm die Formel I zukommt, während für die beständigere



orangefarbene Verb. die Formel II angenommen werden muß. Ein analoger Übergang ist von den Dihydroptenacenen her bekannt (vgl. CLAR, C. 1931. I. 278). — Die experimentellen Einzelheiten zur vorliegenden Arbeit sollen später mitgeteilt werden. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. II. 976—82. 1938. Villers-Saint Paul, Oise, Wiss. Abt. der Etablissements Kuhlmann.) HEIMHOLD.

J. E. Zanetti und J. T. Bashour, *α-Furfurylbromid (2-Brommethylfuran). α-Furfurylbromid (I), aus Furfurylalkohol (II) u. PBr<sub>3</sub>, war bisher nur in Lsg. bekannt (ZANETTI, J. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 1065). Durch Dest. in bes. App. (vgl. Original) wurde I als zunächst farblose, in wenigen Minuten sich verfärbende Fl. vom Kp.<sub>2</sub> 32,5—34,5° erhalten. I ist schwach tränenreizend, greift die Lunge an, zers. sich gelegentlich explosionsartig, d<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,560, n<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,5380. Geht mit II in Di-*α*-furfuryl-äther, Kp.<sub>2</sub> 100—102°, über. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2249—51. Aug. 1939. New York, Columbia Univ., Havemeyer Chem. Labor.) OFFE.*

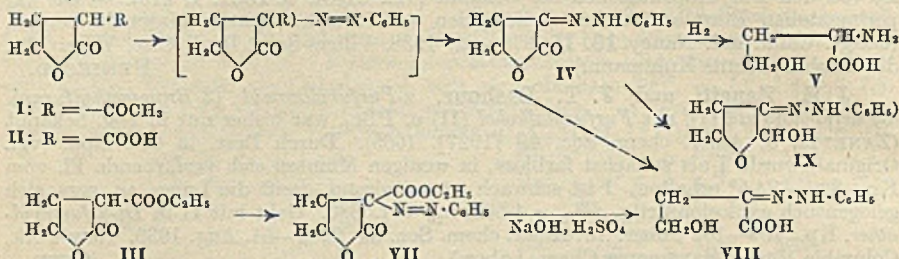
W. W. Feofilaktow und A. S. Onischtschenko, *Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *α*-substituierte Butyrolactone*. I. Mitt. Die Einw. von HNO<sub>2</sub> auf *α*-Acetobutyrolacton (I) oder Butyrolacton-*α*-carbonsäure führte zum Oxim des *α*-Keto-butyrolactons (V). Im Falle des Äthylesters von I (III) ließ sich auch die prim. entstehende Nitrosoverb., das *α*-Nitroso-*α*-carbäthoxybutyrolacton, in dimerer Form isolieren (VIII); ihre Struktur wird dadurch bewiesen, daß bei Verseifung unter Decarboxylierung *α*-Oximino-*γ*-oxybuttersäure gebildet wurde, die bei längerem Stehen im Exsiccator in V überging. Bei Erwärmen mit A. gab VIII CO u. NO ab u. ging in eine Verb. C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>12</sub>N (IX) ungeklärter Konst. über, die 5 Alkaliäquivalente zu binden vermag u. keine LIEBERMANNSCHE Rk. gibt. Aus 2 Mol *α*-Cyanobutyrolacton u. 1 Mol HNO<sub>2</sub> entstand eine Verb. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>.

Versuche. *α*-Acetobutyrolacton, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>. Acetessigester u. Äthylenoxyd in A. unter Eiswasserkühlung mittels Na-Alkoholat kondensieren, 1 Stde. auf 50° erwärmen u. das Na-Salz unter Kühlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerlegen. Kp.<sub>18</sub> 130—132°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4590, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1846. Semicarbazon, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, lange Prismen (aus A.), F. 166—167°. *α*-Keto-butyrolactonoxim (V), C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N. Das Vorige in wss. Lsg. unter Eiswasserkühlung wie üblich nitrosieren, krystallisieren lassen u. das Filtrat mit Ä. extrahieren. Ausbeute 70%. Aus A. geschichtete rhomb. Krystalle, F. 192—193°. Durch Nitrosieren in möglichst konz. eiskalter Lsg. u. Ausäthern auch direkt aus I erhältlich. Phenylhydrazon daraus F. 224°. Red. mit Sn u. HCl in gelinder Wärme führte zu *α*-Aminobutyrolactonchlorhydrat, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 198—200°; das Chloroplatinat, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, wird bei 170° dunkel, Zers. bei 195—197°. — *α*-Carboxybutyrolacton (II), Darst. durch Verseifen von III mit wss. Alkali; mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibt die ölige Säure C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Ag. Zur Nitrosierung 1 g II u. 0,7 g NaNO<sub>2</sub> in 9 ccm W. in Eiskälte solange mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzen, bis keine blaue Farbe mehr auftritt, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugeben, bis die M. trocken wird u. im Soxhlet extrahieren. Die erhaltene ist die anti-Form des Oxims. — Die Darst. von III erfolgte nach dem etwas abgeänderten Verf. von TRAUBE (Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1901]. 1976), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>14</sub> 149—150° (TRAUBE, Kp.<sub>25</sub> 175°), n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4500, D.<sub>17</sub><sup>17</sup> 1,1870. Zur Nitrosierung 0,04 Mol in 120 ccm W. bis zur Auflsg. rühren, die konz. Lsg. von 4,14 g NaNO<sub>2</sub> in W. u. dann portionsweise 3 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 15 ccm W. zugeben, das Nitroso-carbäthoxybutyrolacton (VII), C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, mit A. u. Ä. waschen. F. 97—98°, bei 95° Blaufärbung. Die Verb. kryst. auch aus N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gesätt. III bei Stehenlassen über Alkali; nadelförmige Prismen. Außer VII entstand immer auch ein fl. Produkt. — Bei Erwärmen des in organ. Mitteln schwer lösl. VII mit A. entstanden in 15 Min. nach 3 C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N → C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>12</sub>N + CO + 2 NO farblose Krystalle, F. aus A. 162—163°. — *α*-Oximino-*γ*-oxybuttersäure, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, aus dem Vorigen durch Verseifen in wss. Alkali; aus A. F. 124—125°. Nach einigen Monaten Stehenlassen im Exsiccator war V entstanden. — Cyanobutyrolacton, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. 56,4 g Cyanessigester zur Na-Äthylatlsg. (11,5 g Na in 250 ccm A.) geben u. 22 g Äthylenoxyd in 50 ccm absol. A. zusetzen, nach dem Ansteigen der Temp. noch 1 Stde. bei 50° belassen, den A. im Vakuum bei 35—40° zur Vermeidung von Polymerisation nicht restlos abdest., mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



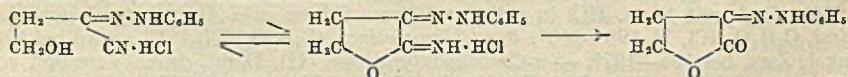
u. Ä. isolieren. Kp.<sub>8</sub> 176—178°. Ausbeute 30,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4686, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2501. Leicht gelblich. Das wie üblich erhaltene Nitrosierungsprod. ist in den üblichen Mitteln schwer lösl., aus Essigester umkristallisierbar, wird bei 160 rosa u. schm. bei 177—178°. Die PILOTY-Rk. auf Oximgruppen war negativ. (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9. 304—13. 1939. USSR, Akad. d. Wiss., Inst. f. organ. Chemie, Labor. Ch. Ja. Demjanow.) SCHMEISS.

W. W. Feofilaktow und A. S. Onischtschenko, Über die Einwirkung von Phenyl-diazoniumchlorid auf  $\alpha$ -substituierte Butyrolactone. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Ähnlich wie bei der Umsetzung mit HNO<sub>2</sub> werden auch bei der Einw. von Phenyl-diazoniumchlorid —COOH u. —COCH<sub>3</sub> abgespalten, während die —COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe erhalten bleibt; weiteres s. Schema u. Versuche.



Versuche.  $\alpha$ -Ketobutyrolactonphenylhydrazon, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I. Das Lacton zur Diazoniumsalzlg. geben, die entstehende HCl durch vorsichtiges Zugeben von Na-Acetat binden, nach 2 Stdn. absaugen usw. Aus A. blaßgelbe Nadeln, F. 223—224°, Ausbeute 90—96<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Darst. aus dem Na-Deriv. von I, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Na, u. aus II ganz entsprechend. —  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -oxybuttersäure, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N (V). Das Vorige mit Sn-HCl reduzieren. Aus A. bei 0°, F. 176—177°. Chlorhydrat, F. 198—200°. Die bei Red. mit Na-Amalgam gebildete Verb. ist wahrscheinlich  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -butyraldehydphenylhydrazon (Lactolform), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (IX); aus W. F. 104<sup>0</sup>; neutral, keine Rk. mit fuchsin-schweflicher Säure u. FeCl<sub>3</sub>, deutliche Rk. nach BÜLOW. —  $\alpha$ -Benzolazo- $\alpha$ -carbäthoxybutyrolacton (VII), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; wie die vorigen; fl.; Krystalle waren bei Abkühlen der äther. oder alkoh. Lsg. mit festem CO<sub>2</sub> zu beobachten, aber nicht zu isolieren. —  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxybuttersäurephenylhydrazon, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Vorigen durch Verseifen mit wss. Alkali. Aus A. feine hellgelbe Nadeln, F. 162° (Zers.); sauer, wird mit CrO<sub>3</sub> violettrot. (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9. 314—24. 1939.) SCHMEISS.

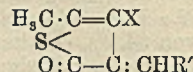
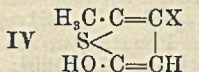
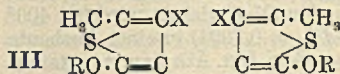
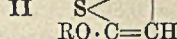
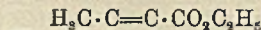
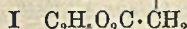
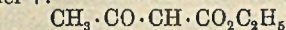
W. W. Feofilaktow und A. S. Onischtschenko, Über die Reaktion des  $\alpha$ -Cyanobutyrolactons mit Phenyl-diazoniumchlorid. III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Es entsteht  $\alpha$ -Benzolazo- $\alpha$ -cyanobutyrolacton, welches mit Alkali das Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxybuttersäurenitrils gibt. Die Rkk. seines Chlorhydrates machen die Existenz zweier tautomerer Formen wahrscheinlich:



Versuche.  $\alpha$ -Benzolazo- $\alpha$ -cyanobutyrolacton, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Zur Diazoniumlsg. aus 1,3 g salzsauren Anilins 1,11 g Lacton in 5 ccm W. u. portionsweise 3 g Na-Acetat in 15 ccm W. geben, 1 Stde. in der Kälte stehenlassen; aus A. hellgelbe Nadeln, F. 101 bis 102° (Zers.). — Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxybuttersäurenitrils, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Zur durch Auflösen in wenig warmem A. u. Abkühlen erhaltenen Suspension von 0,3 g des Vorigen vorsichtig unter Rühren 20 ccm n. NaOH geben; aus A. blaßgelbe Nadeln, F. 168—170°. Chlorhydrat, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>·HCl, aus A. kanariengelbe Nadeln, F. 147—148° (Zers.). Hieraus durch Aufkochen mit W.  $\alpha$ -Ketobutyrolactonphenylhydrazon, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. — Das Nitril gibt beim Kochen in W. das Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxybuttersäureamids, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>; aus diesem entsteht mit sd. HCl  $\alpha$ -Ketobutyrolactonphenylhydrazon. (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9. 325—30. 1939.) SCHMEISS.

S. Mitra, N. K. Chakrabarty und S. K. Mitra, Darstellung von Thiophenderivaten aus  $\beta$ -Carbäthoxyävinylsäureäthylester. Durch Einw. von H<sub>2</sub>S auf alkoh., mit HCl gesätt. Lsgg. von  $\beta$ -Carbäthoxyävinylsäureäthylester (I) wurden 5-Alkoxythiophenderivv. (II) erhalten, wobei das intermediär entstehende 5-Oxythiophen durch das Lösungsm. alkylirt worden war. Die zu II gehörigen Säuren setzten sich mit aromat. Aldehyden zu Dithienylarylmethanen (III) um. Die durch Entalkylierung der Alkoxy-

säuren gebildete Säure IV kondensierte sich mit Aldehyden zu gelben Farbstoffen der Formel V.



(R = Alkyl; R' = Alkyl oder Aryl; X = CO<sub>2</sub>H)

**Versuche.** Zur Darst. der 5-Alkoxy-2-methylthiophen-3-carbonsäureäthylester (II) wurde  $\beta$ -Carbäthoxylävlinsäureäthylester (I) in dem betreffenden, mit HCl gesätt. Alkohol der Einw. von H<sub>2</sub>S unterworfen. 5-Methoxy-2-methylthiophen-3-carbonsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S, Kp.<sub>5</sub> 125°. 5-Äthoxy-2-methylthiophen-3-carbonsäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S, Kp.<sub>5</sub> 150°. 5-n-Propoxy-2-methylthiophen-3-carbonsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S, Kp.<sub>5</sub> 135°. — Die vorst. aufgeführten Ester wurden durch Kochen mit 10%ig. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. verseift. 5-Methoxy-2-methylthiophen-3-carbonsäure, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S, F. 128°. 5-Äthoxy-2-methylthiophen-3-carbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S, F. 122°. 5-n-Propoxy-2-methylthiophen-3-carbonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S, F. 75°. — Zur Herst. der Dithienylarylmethane (III) wurden die Carbonsäuren in alkoh., mit HCl gesätt. Lsg. der Einw. von arom. Aldehyden unterworfen. — Di-(5-äthoxy-3-carboxy-2-methyl-4-thienyl)-phenylmethan, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, aus der 5-Äthoxysäure u. Benzaldehyd; F. 233°. — Di-(5-äthoxy-3-carboxy-2-methyl-4-thienyl)-4'-oxy-3'-methoxyphenylmethan, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, aus der 5-Äthoxysäure u. Vanillin; F. 235°. — Di-(5-n-propoxy-3-carboxy-2-methyl-4-thienyl)-phenylmethan, C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, aus der 5-n-Propoxysäure u. Benzaldehyd; F. 232° (Zers.). — Di-(5-methoxy-3-carboxy-2-methyl-4-thienyl)-phenylmethan, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, aus der 5-Methoxysäure u. Benzaldehyd; F. 250° (Zers.). — 5-Oxy-2-methylthiophen-3-carbonsäure (IV, X = COOH), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S, aus der 5-Methoxy- oder 5-Äthoxysäure mit HBr (1,8) bei 22°; aus W. Nadeln vom F. 160°. — IV (X = COOH) lieferte bei der Kondensation mit Aldehyden in alkoh. Lsg. in Ggw. von HCl eine Reihe von Farbstoffen. 5-Keto-4-benzyliden-2-methyl-4,5-dihydrothiophen-3-carbonsäure (V; R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = COOH), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S, aus Benzaldehyd; leuchtend gelbe Nadeln vom F. 166°. — 5-Keto-4-o-nitrobenzyliden-2-methyl-4,5-dihydrothiophen-3-carbonsäure, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>NS, aus o-Nitrobenzaldehyd; bläulichgelbe Prismen vom F. 184° (Zers.). — 5-Keto-4-o-methoxybenzyliden-2-methyl-4,5-dihydrothiophen-3-carbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S, aus Anisaldehyd; glänzende, orangegelbe Nadeln vom F. 152°. — 5-Keto-4-äthyliden-2-methyl-4,5-dihydrothiophen-3-carbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S, aus Acetaldehyd; heufarbene Nadeln vom F. 124°. — 5-Keto-4-cinnamyliden-2-methyl-4,5-dihydrothiophen-3-carbonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S, aus Zimtaldehyd; orangefarbene Nadeln vom F. 204°. (J. chem. Soc. [London] 1939. 1116—17. Juli. Calcutta, Univ., College of Science and Technology.)

HEIMHOLD.

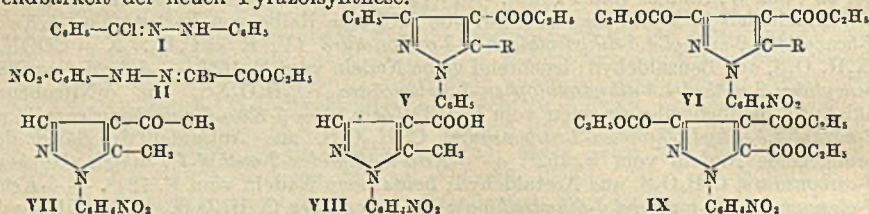
**N. M. Timoschewskaja, Einige Worte über die Darstellung von 2,5-Dimethylpyrrol aus dem entsprechenden Monocarbonsäureester.** Aus 2,5-Dimethylpyrrolmonocarbonsäureester wurde mit Natronkalk bei 100—120° 2,5-Dimethylpyrrol erhalten. Die Ausbeute beträgt 60—70%. Kp. 78°. Mit anderen Substitutionsprodd., wie 2,4-Dimethylpyrrol oder 1,2,5-Trimethylpyrrol gibt diese Meth. keine befriedigenden Resultate. (Журнал Общест. Химии [J. Chim. gén.] 9. 766. 1939. Charkow, Univ., Chem. Inst.) STORKAN.

**Ju. K. Jurjew, Katalytische Umwandlungen von heterocyclischen Verbindungen. X. Synthese einiger N-substituierter Pyrrole, N- und  $\alpha$ -substituierter Pyrrolidine und von  $\alpha$ -Methylthiophan.** (IX. vgl. C. 1939. II. 2539.) Die gekoppelte katalyt. Dehydrierung von  $\alpha$ -substituierten Homologen des Tetrahydrofurans mit NH<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>S in Ggw. von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 400° führt zur Bldg. von  $\alpha$ -substituierten Homologen des Pyrrolidins u. Thiophans, wobei auch hier (l. c.) die  $\alpha$ -substituierten Verb. eine geringere Ausbeute ergeben als die nichtsubstituierten. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Methylthiophan ergab jedoch die gleiche Ausbeute wie das Thiophan unter den gleichen Bedingungen (vgl. C. 1938. II. 3239), was darauf schließen läßt, daß in diesem Falle auch die verschied. Stabilität der erhaltenen Verb. bzw. der Zwischenprodd. einen Einfl. auf die Ausbeute ausübt.

**Versuche.** Bei der Rk. von  $\alpha$ -Methylfuranidin [ $\alpha$ -Methyltetrahydrofuran (I)], Kp.<sub>749</sub> 78—79° (erhalten durch Hydrierung von  $\alpha$ -Methylfuran über Pd-Asbest) mit NH<sub>3</sub> wurde nach wiederholter Dest. über Na  $\alpha$ -Methylpyrrolidin (Kp.<sub>725</sub> 104—104,5°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4372; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8307) in einer Ausbeute von 27% erhalten. — Das Chlorplatinat, (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>, sd. bei 183—191°. — Beim Überleiten von I über den Katalysator in einem H<sub>2</sub>S-Strom entsteht  $\alpha$ -Methylthiophan (Kp.<sub>756</sub> 131,2—131°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4922; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9541; Ausbeute 69%). — Die katalyt. Rk. von Furan (II) mit Methylamin über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergibt bei 480° N-Methylpyrrol (Kp.<sub>756</sub> 115—116°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4889; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9088;

Ausbeute 24,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). — Analog entsteht aus II u. Äthylamin *N*-Äthylpyrrol (Kp.<sub>765</sub> 129,5 bis 130,5<sup>0</sup>; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4841; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9009; Ausbeute 27<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). — Aus *Tetrahydrofuran* (III) u. Methylamin bildet sich bei 400<sup>0</sup> über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *N*-Methylpyrrolidin (Kp.<sub>755</sub> 79,5—79,8<sup>0</sup>; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4292; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8028; Ausbeute 35,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). F. des Pikrats (aus A.) 224<sup>0</sup>. — Analog entsteht aus III u. Äthylamin *N*-Äthylpyrrolidin (Kp.<sub>765</sub> 104,5—105,5<sup>0</sup>; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4336; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8034). Das Pikrat schm. bei 185—186<sup>0</sup>. — Aus I u. Methylamin wird bei 400<sup>0</sup> *N*- $\alpha$ -Dimethylpyrrolidin (Kp.<sub>752</sub> 96—97<sup>0</sup>; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4252; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,7994) in einer Ausbeute von 34,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> erhalten. F. des Pikrats (aus A.) 234,5<sup>0</sup>. — Aus I u. Äthylamin entsteht *N*-Äthyl- $\alpha$ -methylpyrrolidin (Kp.<sub>764</sub> 119—120<sup>0</sup>; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4325; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8028; Ausbeute 28<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; F. des Pikrats 193<sup>0</sup>). (Химический Журнал. Серия А. Журнал Общей Химии [Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem.] 8 (70). 1934—38. 1938. Moskau, Univ.) KLEV.

**Raffaello Fusco**, *Ein neues Verfahren zur Synthese von Pyrazolen*. IV. Die Einwirkung von  $\alpha$ -Halogenhydrazonen auf die Natriumsalze von  $\beta$ -Ketosäureestern. (III. vgl. C. 1938. I. 4177.) In Fortsetzung der früheren Unterss. wurden  $\alpha$ -Chlorbenzalphenylhydrazin (I) u. Bromglyoxylsäureäthylester-p-nitrophenylhydrazon (II) mit den N-Salzen des Acetessigesters, Benzoylessigesters u. Oxallessigesters umgesetzt. In allen Fällen verlief die Kondensation n. u. lieferte die erwarteten Pyrazolderivate. I reagierte mit den Na-Salzen des Acetessigesters u. Benzoylessigesters unter Bldg. der Pyrazolcarbonester (V) (R = CH<sub>3</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Beide wurden zu den bereits beschriebenen Säuren verseift. II ergab mit Na-Acetessigester den Diäthylester VI (R = CH<sub>3</sub>) einer Pyrazoldicarbonsäure, die durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> in die Säure VIII überging. VIII ließ sich auch aus der im folgenden Ref. beschriebenen Verb. VII durch Oxydation herstellen, womit gleichzeitig der Konst.-Beweis für VIII erbracht ist. Auch der aus II mit Na-Benzoylessigester erhaltene Ester VI (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ließ sich verseifen u. zu einer VIII entsprechenden Monocarbonsäure decarboxylieren. Durch Umsetzung von II mit Na-Oxallessigester entstand der Triäthylester IX einer Pyrazoltricarbonsäure, die sich auch bei der Oxydation der oben beschriebenen 1-p-Nitrophenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbon säure bildete. Aus den mitgeteilten Vers.-Ergebnissen erhellt die vielseitige Anwendbarkeit der neuen Pyrazolsynthese.

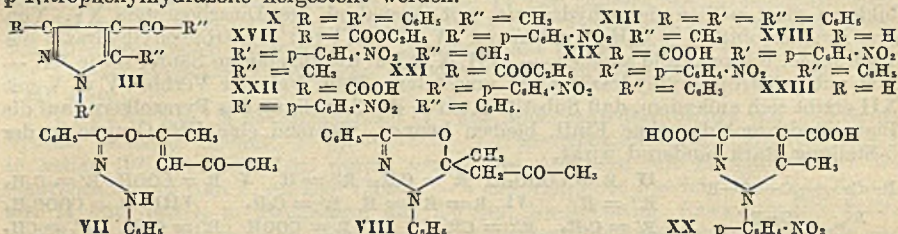


**Versuche.** 1,3-Diphenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäureäthylester (V; R = CH<sub>3</sub>), C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus  $\alpha$ -Chlorbenzalphenylhydrazin (I) mit Na-Acetessigester in A.; aus A. Krystalle vom F. 105—106<sup>0</sup>. — 1,3,5-Triphenylpyrazol-4-carbonsäureäthylester (V; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I mit Na-Benzoylessigester in A.; aus A. Nadelchen vom F. 145 bis 146<sup>0</sup>. — 1-p-Nitrophenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbon säure diäthylester (VI; R = CH<sub>3</sub>), C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus Bromglyoxylsäureäthylester-p-nitrophenylhydrazon (II) mit Na-Acetessigester in Bzl.; aus A. längliche Schuppen vom F. 98—99<sup>0</sup>. Durch Verseifung mit alkoh. KOH ergab der Ester die entsprechende Dicarbon säure (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, F. 265<sup>0</sup> unter Gasentw.), die bei der Decarboxylierung in 1-p-Nitrophenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure (VIII) (C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus A. dünne, glänzende Nadelchen vom F. 227—231<sup>0</sup>) überging. Mit alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. lieferte VIII die unten beschriebene Tricarbon säure aus dem Triäthylester IX. — 1-p-Nitrophenyl-5-phenylpyrazol-3,4-dicarbon säure diäthylester (VI; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus II mit Na-Benzoylessigester in Ä.; aus A. lange Nadeln oder Prismen vom F. 90<sup>0</sup>. Die aus dem Ester mit alkoh. KOH erhaltene Dicarbon säure kryst. in langen Nadeln, die auch bei 100<sup>0</sup> im Vakuum 1 H<sub>2</sub>O hartnäckig festhielten. Die wasserfreie Säure schm. bei 215<sup>0</sup> (Gasentw.) u. ging dabei in 1-p-Nitrophenyl-5-phenylpyrazol-4-carbonsäure (C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus Essigsäure oder A. glänzende Schuppen vom F. 248<sup>0</sup>) über. — 1-p-Nitrophenylpyrazol-3,4,5-tricarbon säure triäthylester (IX), C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, aus II mit Na-Oxallessigester in Bzl.-A.; aus A. dünne, büschelartig gruppierte Nadeln vom F. 76<sup>0</sup>. Mit alkoh. KOH lieferte IX die entsprechende Tricarbon säure, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, die bei 120<sup>0</sup> im Vakuum ihr Kristallwasser abgab u. dann bei 205<sup>0</sup> unter CO<sub>2</sub>-Entw. schmolz. (Gazz. chim. ital. 69. 344—52. Mai 1939. Mailand, Polytechnicum.)

HEIMHOLD.

**Raffaello Fusco**, *Ein neues Verfahren zur Synthese von Pyrazolen*. V. Die Einwirkung von  $\alpha$ -Halogenhydrazonen auf die Natriumsalze von symmetrischen  $\beta$ -Diketonen. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über Kondensationen von  $\alpha$ -Chlorbenzalphenyl-

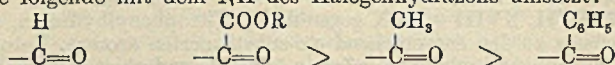
hydrazin (I), sowie Bromglyoxylsäureester-*p*-nitrophenylhydrazon (II) (Formeln vgl. vorst. Ref.) mit den Na-Salzen symm.  $\beta$ -Diketone: Acetylaceton u. Dibenzoylmethan. In fast allen Fällen entstanden die erwarteten Rk.-Prodd. (III). Nur bei der Umsetzung von I mit Na-Acetylaceton bildete sich das n. Pyrazol lediglich in geringer Menge, u. als Hauptprod. eine an. Verb.  $C_{18}H_{19}O_2N_2$ , für die nach ihrem Verh. nur die Formeln VII oder VIII in Betracht kommen. Mit Na-Dibenzoylmethan gab I in guter Ausbeute das erwartete Triphenylbenzoylpyrazol XIII. Ebenso konnten aus II mit den Na-Verbb. des Acetylacetons u. Dibenzoylmethans die n. Kondensationsprodd. XVII u. XXI hergestellt werden, deren Konst. durch die mit ihnen durchgeführten Umsetzungen bewiesen wurde. Beide ließen sich zu den Monocarbonsäuren XIX bzw. XXII verseifen, die durch Abspaltung von  $CO_2$  in die Ketone XVIII bzw. XXIII übergingen. XIX konnte zu einer Dicarbonsäure XX oxydiert werden, die bereits in der vorhergehenden Arbeit (vgl. vorst. Ref.) beschrieben worden ist. Durch Oxydation von XVIII u. partielle Decarboxylierung von XX entstand dieselbe Monocarbonsäure, die ebenfalls schon früher (vgl. vorst. Ref.) beschrieben wurde. — Bes. bemerkenswert ist das Verh. der Acetylverb. X, XVII, XVIII u. XIX gegenüber *p*-Nitrophenylhydrazin, mit dem dieselben im Gegensatz zu den entsprechende o,o-substituierten arom. Ketonen glatt die zugehörigen *p*-Nitrophenylhydrazone lieferten, eine Besonderheit, die auch für analoge Isoxazolketone zutrifft u. von Bedeutung für die Stereochemie der beiden heterocycl. Ringe ist. Dagegen konnten aus den Benzoylpyrazolen XIII, XXI, XXII u. XXIII keine *p*-Nitrophenylhydrazone hergestellt werden.



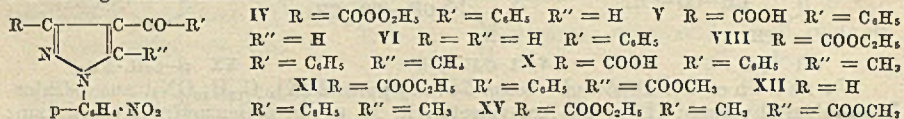
Versuche. 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-methylpyrazol (X),  $C_{18}H_{19}ON_2$ , aus  $\alpha$ -Chlorbenzalphenylhydrazin (I) u. Na-Acetylaceton in A. neben  $\beta$ -Benzoylphenylhydrazin; aus A. Nadelchen vom F. 88°. Phenylhydrazon, schwach gelbliche Kristalle vom F. 182°. — 3,5-Diphenyl-2,3-dihydro-2-methyl-2-acetonyl-(1,3,4)-oxydiazol (XI) (?),  $C_{18}H_{19}O_2N_2$ , aus I mit Na-Acetylaceton in A.; aus A. Kristalle vom F. 156°. — 1,3,5-Triphenyl-4-benzoylpyrazol (XIII),  $C_{28}H_{29}ON_2$ , aus I mit Na-Dibenzoylmethan in A.; aus A. nadelartige Kristalle vom F. 174°. — 1-*p*-Nitrophenyl-4-carbäthoxy-4-acetyl-5-methylpyrazol (XVII),  $C_{15}H_{15}O_5N_3$ , aus dem *p*-Nitrophenylhydrazon des Bromglyoxylsäureesters (II) mit Na-Acetylaceton in A. + etwas A.; aus A. sehr weiche u. dünne Nadelchen vom F. 173—174°. *p*-Nitrophenylhydrazon, gelborangefarbenes Prod. vom F. 310°. — 1-*p*-Nitrophenyl-4-acetyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure (XIX),  $C_{13}H_{11}O_5N_3$ , aus XVII durch kurzes Erwärmen mit alkoh. KOH; aus A. Nadelchen vom F. 205° unter Gasentwicklung. *p*-Nitrophenylhydrazon, gelborangefarbenes, kristallin. Pulver vom F. 260 bis 262°. Beim Erwärmen mit J u. KOH lieferte XIX Jodoform. — 1-*p*-Nitrophenyl-4-acetyl-5-methylpyrazol (XVIII),  $C_{12}H_{11}O_3N_3$ , aus XIX bei 200—210°; glänzende Nadelchen vom F. 156°. *p*-Nitrophenylhydrazon, gelborangefarbene Nadelchen vom F. 298°. — 1-*p*-Nitrophenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure, aus XVIII mit 80%<sub>ig</sub>. HNO<sub>3</sub>; F. 230°, ident. mit der früher (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Säure. — 1-*p*-Nitrophenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonsäure (XX), aus XIX mit HNO<sub>3</sub>; Kristalle vom F. 265°, ident. mit der bereits früher (l. c.) beschriebenen Verb. aus II u. Acetessigester. — 1-*p*-Nitrophenyl-3-carbäthoxy-4-benzoyl-5-phenylpyrazol (XXI),  $C_{25}H_{19}O_5N_3$ , aus II mit Na-Dibenzoylmethan in A.; aus A. kleine, harte Kristalle vom F. 174°. — 1-*p*-Nitrophenyl-4-benzoyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure (XXII),  $C_{23}H_{15}O_5N_3$ , aus XXI mit alkoh. KOH; aus A. Nadeln vom F. 233° (Zers.). — 1-*p*-Nitrophenyl-4-benzoyl-5-phenylpyrazol (XXIII),  $C_{23}H_{15}O_3N_3$ , aus XXII bei 240°; aus A. kleine Kryställchen vom F. 163—164° (Gazz. chim. ital. 69. 353—64. Juni 1939. Mailand, Polytechnicum.) HEIMHOLD.

Raffaello Fusco, Ein neues Verfahren zur Synthese von Pyrazolen. VI. Die Einwirkung von  $\alpha$ -Halogenhydrazonen auf die Natriumsalze von asymmetrischen  $\beta$ -Diketonen. (V. vgl. vorst. Ref.) Bei der Kondensation von Bromglyoxylsäureester-*p*-nitrophenylhydrazon (II) (Formel vgl. vorvorst. Ref.) mit den Na-Verbb. des Benzoylacetons, Benzoylacetalddehyds, Acetyl- u. Benzoylbrenztraubensäuremethylesters wurde stets nur ein einziges Pyrazolderiv. der allg. Formel XVIII (VIII, IV, XV bzw. XI) erhalten, obwohl an sich die Bldg. von 2 isomeren Verb. möglich war. II gab mit Na-Benzoyl-

acetaldehyd das Benzoylpyrazol IV, das zur Säure V verseift wurde. Bei der Decarboxylierung von V bildete sich das Keton VI, das gegenüber sd. HNO<sub>3</sub> vollkommen beständig war. Die aus II mit Na-Benzoylacetat entstandene Verb. VIII wurde durch KMnO<sub>4</sub> in alkal. Lsg. zu einer Dicarbonsäure verseift u. oxydiert, die beim Erhitzen unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in die Monocarbonsäure V überging. Die zu VIII gehörige Säure X gab bei der Decarboxylierung das Keton XII. Dem Kondensationsprod. aus II mit der Na-Verb. des Benzoylbrenztraubensäuremethylesters muß die Formel XI zugeschrieben werden, da die aus ihm durch Verseifung erhaltene Dicarbonsäure glatt zu V decarboxyliert werden konnte. Das Na-Salz des Acetylbrenztraubensäuremethylesters reagierte mit II unter Bldg. des Dicarbonsäureesters XV. Die zu XV gehörige Säure wurde durch HNO<sub>3</sub> zu einer bereits früher (vgl. vorverst. Ref.) beschriebenen Tricarbonsäure oxydiert. — Daß bei den vorst. aufgeführten Verss. stets nur ein einziges Rk.-Prod. isoliert werden konnte, nimmt Vf. zum Anlaß, eine Reihenfolge der den CO-Gruppen benachbarten Reste zu konstruieren, in der jeweils die vorhergehende Gruppierung sich besser als die folgende mit dem NH des Halogenhydrazons umsetzt:



Ein analoges Verh. gegenüber p-Nitrophenylhydrazin wie die in der vorhergehenden Arbeit (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Verbbs. zeigten auch die im Verlauf der vorliegenden Unters. dargestellten Ketone der Formel XVIII. Alle Ketone mit R' = CH<sub>3</sub> bildeten glatt p-Nitrophenylhydrazone, mit Ausnahme des Dicarbonesters XV. Von den Ketonen mit R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ergaben nur IV, V u. VI mit p-Nitrophenylhydrazin die Hydrazone, während alle anderen — VIII, X, XI u. die zugehörige Säure, sowie XII — sich mit p-Nitrophenylhydrazin nicht umsetzten. Beim Vgl. der Verbbs. IV u. V mit XII ergibt sich außerdem, daß Substituenten in der 3-Stellung des Pyrazolkerns auf die Phenylhydrazonbildg. ohne Einfl. bleiben können, während eine CH<sub>3</sub>-Gruppe in der 5-Stellung stark hindernd wirkt.

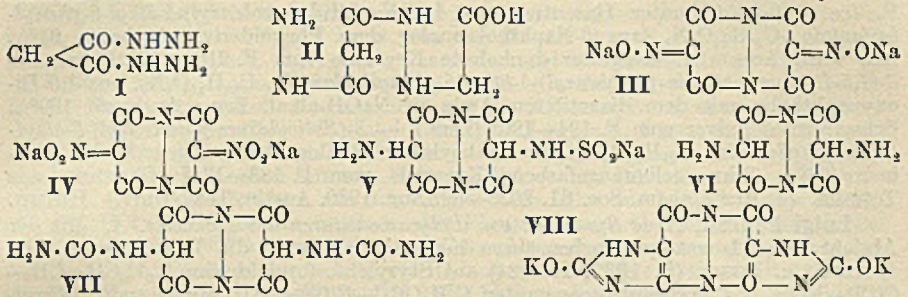


**Versuche.** 1-p-Nitrophenyl-3-carbäthoxy-4-benzoylpyrazol (IV), C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus dem p-Nitrophenylhydrazon des Bromglyoxylsäureesters (II) mit Na-Benzoyl-acetaldehyd in A., A.-Bzl. oder A.-Ä.; aus A. oder Bzl. sehr lange, seidige Nadeln vom F. 165°. p-Nitrophenylhydrazon, gelbe Krystalle vom F. 283°. — 1-p-Nitrophenyl-4-benzoylpyrazol-3-carbonsäure (V), C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus IV durch kurzes Erwärmen mit alkoh. KOH; aus konz. HNO<sub>3</sub> glänzende Schuppen vom F. 263° (Gasentw.). Ammoniumsalz, aus A. verfilzte Nadeln vom F. 255—268° (Zers.). p-Nitrophenylhydrazon, kurze, gelbe Nadelchen vom F. 300°. — 1-p-Nitrophenyl-4-benzoylpyrazol (VI), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus V durch Erhitzen auf 270°; aus Eisessig glänzende Nadelchen vom F. 195—197°. p-Nitrophenylhydrazon, F. 251°. — 1-p-Nitrophenyl-3-carbäthoxy-4-benzoyl-5-methylpyrazol (VIII), C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus II mit Na-Benzoylacetat in Ä.; aus A. Nadeln oder Schuppen vom F. 170°. — 1-p-Nitrophenyl-4-benzoyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure (X), C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus VIII durch kurzes Erwärmen mit alkoh. KOH; aus Essigester kleine Krystalle vom F. 200° (Gasentw.). — 1-p-Nitrophenyl-4-benzoyl-5-methylpyrazol (XII), aus X bei 200 bis 205°; aus A. Nadelchen oder Schüppchen vom F. 155—156°. — 1-p-Nitrophenyl-3-carbäthoxy-4-benzoyl-5-carbomethoxyppyrazol (XI), C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus II mit Na-Benzoylbrenztraubensäuremethylester in Bzl.; aus A.-Ä. dicke glänzende Krystalle vom F. 136 bis 138°. — 1-p-Nitrophenyl-4-benzoyl-3,5-dicarbonsäure, aus XI durch kurzes Erwärmen mit alkoh. KOH; aus verd. A. Nadelchen mit 1 H<sub>2</sub>O, das bei 140° abgespalten wurde; F. 185—190°. Durch Erhitzen in sd. Tetralin ergab die Dicarbonsäure unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> die Säure V. — 1-p-Nitrophenyl-3-carbäthoxy-4-acetyl-5-carbomethoxyppyrazol (XV), C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus II mit Na-Acetylbrenztraubensäuremethylester in Bzl., A. oder Ä.; aus Eisessig längliche Nadelchen vom F. 158—159°. — 1-p-Nitrophenyl-4-acetylpyrazol-3,5-dicarbonsäure, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus XV mit alkoh. KOH; aus mit HCl angesäuertem A. Krystalle + 1 H<sub>2</sub>O, F. 176° (CO<sub>2</sub>-Entw.). p-Nitrophenylhydrazon, F. 258 bis 261° nach Erweichen ab 238°. (Gazz. chim. ital. 69. 364—78. Juni 1939. Mailand, Polytechnicum.)

HEIMHOLD.

**B. Heppner und A. Simonberg,** Über die neue Gruppe in der Reihe des Diketopyrazolidins. Bei der Einw. von NaOH auf Malonyldihydrazid (I) entstanden je nach den Rk.-Bedingungen verschied. Prodd., deren Struktur noch nicht geklärt ist. Ähnliche Substanzen wurden auch aus I mit Chloressigsäure oder aus Malonsäure u. Hydr-

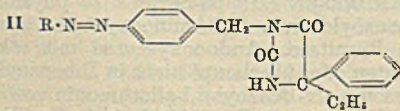
azinhydrat durch längeres Erhitzen auf 105—110° erhalten. Am einfachsten zusammen-  
gesetzt erschien ein Körper, dem Vff. den Namen  $\alpha$ -Hydrazomalonid geben u. dem  
wahrscheinlich die Konst. II zukommt. Alle aus I gewonnenen Prodd. reagierten mit  
NaNO<sub>2</sub> in essigsaurer Lsg. unter Bldg. der Verb. III, die den Salzen der Violursäure  
merkwürdig ähnelt, weshalb die III zugrunde liegende Säure als *Violurazolsäure* be-  
zeichnet wurde. Violurazolsäure — 1,2-Isonitrosomalonyl-3,5-diketo-4-isonitrosopyr-  
azolidin — selbst konnte nicht rein erhalten werden, sie bildete aber eine Reihe kristallin.



Salze. Durch HNO<sub>3</sub> wurde III zum Na-Salz IV der *Diliturazolsäure* oxydiert. Red.  
von III mit Na-Hydrosulfid ergab das Na-Salz V der *Thionurazolsäure*, die durch Einw.  
von Mineralsäuren in *Uramilazol* (VI) überging. Mit KOCN setzte sich VI zum K-Salz  
der *Pseudourcidazolsäure* (VII) um, das durch Erhitzen Ringschluß unter Bldg. von  
VIII erlitt.

Versuche. *Malonyldihydrazid* (I), aus Malonsäurediäthylester mit Hydrazin-  
hydrat; Ausbeute theoret., F. 153—154°. —  $\alpha$ -*Hydrazomalonid* (II), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus I  
in kalter 10%ig. NaOH-Lsg. durch vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure; aus W.  
amorphes Pulver vom F. ca. 230° (Zers.). — *Violurazolsäure*; *Na-Salz* (III), C<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>,  
aus II mit NaNO<sub>2</sub> u. Essigsäure; aus 2,5%ig. Na-Acetatlg. rotviolette Krystalle.  
*K-Salz*, aus III mit der ber. Menge wss. K-Acetatlg.; dunkelblaugrüne Krystalle aus  
2,5%ig. K-Acetatlösung. *Mg-Salz*, violett. *Ca-Salz*, rotviolett. *Ba-Salz*, hellrostrot.  
*Cu-Salz*, olivgrün. *Pb-Salz*, gelbbraun. *Hg-Salz*, rotbraun. *Ag-Salz*, weiÙe, sehr  
explosive Krystalle, die sich im Sonnenlicht grau färbten. — *Diliturazolsäure*; *Na-*  
*Salz* (IV), C<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>, aus III mit konz. HNO<sub>3</sub>; Ausbeute 52%. Aus 0,1%ig. Na-  
Acetatlg. gelbes, mkr. kristallines Pulver. *Ag-Salz*, Nadeln, die sich am Licht schwärzten  
u. beim Erhitzen heftig explodierten. — *Thionurazolsäure*; *Na-Salz* (V), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>SNa,  
aus III mit gesätt. Na-Hydrosulfidlg.; gelbe Krystalle. — *Uramilazol* (VI), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>,  
aus V in 5%ig. NaOH mit 10%ig. HCl; Ausbeute 56%. Schöne, gelbe Nadeln. —  
*Pseudourcidazolsäure* (VII), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, aus der wss. Lsg. des K-Salzes mit HCl; Aus-  
beute 61%. Aus W. Krystalle. *K-Salz*, aus VI mit gesätt. wss. KOCN-Lsg. Ausbeute  
fast theoret.; aus 5%ig. K-Acetatlg. hellrosafarbene Krystalle. — *Ureidazolsäure*;  
*K-Salz* (VIII), C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>8</sub>K<sub>2</sub>, aus dem K-Salz von VII bei 150°; aus 5%ig. K-Acetatlg.  
schwach hellrot gefärbte Krystalle. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 6. 1069—76.  
Juni 1939. Warschau.)

HEIMHOLD.  
Shirley Powell Lingo und Henry R. Henze, Die Synthese von gefärbten Derivaten  
des Nirvanols. II. N-Benzylazoverbindungen. (I. vgl. C. 1939. I. 2419.) Das Kondensations-  
prod. aus p-Nitrobenzylchlorid u.

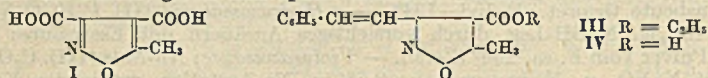


Nirvanol ergab bei der Red. 3-p-Amino-  
benzyl-5-äthyl-5-phenylhydantoin, das  
durch Diazotierung u. Kupplung mit bas.  
u. phenol. Komponenten in eine Reihe von  
Farbstoffen der allg. Formel II übergeführt  
wurde. Diese färbten Wolle u. Seide aus saurem bzw. alkal. Bade in gelben bis purpurnen  
Tönen.

Versuche. 3-(p-Nitrobenzyl)-5-äthyl-5-phenylhydantoin, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus der  
Na-Verb. des Nirvanols in Methanol mit p-Nitrobenzylchlorid; Ausbeute 98,5%. Aus  
A. u. Aceton breite Nadeln vom F. 177,0—177,5° (korr.). — 3-(p-Aminobenzyl)-5-äthyl-  
5-phenylhydantoin, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus der Nitroverb. in A. durch katalyt. Red. über  
RANEY-Nickel bei 100°; Ausbeute 96%. Aus A.-Aceton mit W. diamantartige Plättchen  
vom F. 171,7° (korr.). — 3-(Dimethylanilin-p-azobenzyl)-5-äthyl-5-phenylhydantoin.  
C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, aus der Diazoniumverb. des vorst. Amins mit Dimethylanilin in Ggw. von  
Na-Acetat; Ausbeute 93%. Aus Aceton mit W. blanke, orangefarbene Platten vom  
F. 228,5—229,0° (korr.). — 3-(β-Naphthylamin-p-azobenzyl)-5-äthyl-5-phenylhydantoin,

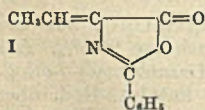
$C_{28}H_{25}O_2N_5$ , aus  $\beta$ -Naphthylamin analog der vorigen Verb.; Ausbeute 99%. Leuchtend rote Substanz vom F. ca.  $120^\circ$  (Gasentw.) nach Dunkelfärbung ab ca.  $100^\circ$ . — 3-(Phenol-p-azobenzyl)-5-äthyl-5-phenylhydantoin,  $C_{24}H_{22}O_3N_4$ , aus Phenol u. der Diazoniumverb. des Amins in Ggw. von Na-Acetat; Ausbeute 90%. Aus Aceton-W. Büschel gelber, nadelartiger Plättchen vom F.  $245\text{--}247^\circ$  (korr.) (Gasentw.). — 3-( $\alpha$ -Naphthol-p-azobenzyl)-5-äthyl-5-phenylhydantoin,  $C_{28}H_{24}O_3N_4$ , aus  $\alpha$ -Naphthol durch Kupplung in NaOH-alkal. Lsg.; Ausbeute 94%. Aus Bzl.-PAe. leuchtend rotes Pulver ohne definierten F. (ca.  $140\text{--}150^\circ$  unter Gasentw.). — 3-( $\beta$ -Naphthol-p-azobenzyl)-5-äthyl-5-phenylhydantoin,  $C_{28}H_{24}O_3N_4$ , aus  $\beta$ -Naphthol analog dem Phenolderiv.; Ausbeute 94%. Aus verd. Aceton u. Essigester dunkelrote Krystalle vom F.  $212\text{--}213^\circ$  (korr.). — 3-(1,5-Dioxynaphthalin-p-azobenzyl)-5-äthyl-5-phenylhydantoin,  $C_{28}H_{24}O_4N_4$ , aus 1,5-Dioxynaphthalin mit dem diazotierten Amin in NaOH-alkal. Lsg.; Ausbeute 100%. Schwarzes Pulver vom F.  $194\text{--}196^\circ$  (Zers.). — 3-(Salicylsäure-p-azobenzyl)-5-äthyl-5-phenylhydantoin,  $C_{25}H_{22}O_5N_4$ , aus Salicylsäure analog der vorigen Verb.; Ausbeute 96%. Mkr., gelborangefarbene Krystalle vom F.  $133\text{--}134^\circ$  (Gasentw.) aus Tetralin. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2029—32. Aug. 1939. Austin, Tex., Univ.) HEIMH.

**Luigi Panizzi, Neue Synthesen von Polycarbonensäuren des Isoxazols.** I. Mit der Absicht, neue Isoxazolpolycarbonensäuren herzustellen, wurde die Isoxazolsynth. von QUILICO u. FUSCO (C. 1937. I. 1424) auf Styrylchlorformaldoxim,  $C_6H_5CH=CH-C(Cl)=NOH$ , u. Chlorisonitrosoessigester,  $C_2H_5OOC-C(Cl)=NOH$ , angewandt. Styrylchlorformaldoxim reagierte mit Na-Acetessigester n. unter Bldg des  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -styryl-isoxazolcarbonesters III, der in die entsprechende Säure IV übergeführt wurde. Durch  $KMnO_4$  wurde IV zur  $\alpha$ -Methylisoxazoldicarbonensäure (I) oxydiert. Der Diäthylester von I entstand glatt aus Chlorisonitrosoessigester u. Na-Acetessigester. I u. IV wurden in eine Reihe von Deriv. übergeführt. Über die Umsetzungsprodd. der beiden Chloroxime mit Na-Oxalessigester soll später berichtet werden.



**Versuche.**  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -styryl-isoxazolcarbonensäure (IV),  $C_{13}H_{11}O_3N$ , aus dem Äthylester mit wss.-methanol. KOH; aus A. kleine Nadeln vom F.  $240\text{--}241^\circ$  (Zers.). Äthylester (III),  $C_{16}H_{16}O_3N$ , aus Styrylchlorformaldoxim in Methanol mit Na-Acetessigester; aus A. große durchsichtige Prismen vom F.  $60\text{--}60,5^\circ$ . Chlorid, aus IV mit  $\text{SOCl}_2$ ; aus Lg. Büschel dünner Nadeln vom F.  $98\text{--}99^\circ$ . Amid,  $C_{13}H_{12}O_3N_2$ , aus dem Chlorid mit  $\text{NH}_3$ ; aus A. dünne, perlmutterglänzende Nadeln vom F.  $226,5\text{--}227,5^\circ$ . Anilid,  $C_{19}H_{16}O_2N_2$ , aus dem Chlorid mit einem Überschuß an Anilin; aus A. dünne, seidige Nadeln vom F.  $178\text{--}178,5^\circ$ . —  $\alpha$ -Methylisoxazoldicarbonensäure (I),  $C_6H_5O_5N$ , aus IV in sodaalkal. Lsg. mit  $KMnO_4$ ; aus W. harte, prismat. Nadeln vom F.  $182\text{--}183^\circ$  (Zers.). Diäthylester,  $C_{10}H_{13}O_5N$ , aus Chlorisonitrosoessigsäureäthylester in Methanol mit Na-Acetessigester; aus A. dicke durchsichtige Tafeln vom F.  $57\text{--}58^\circ$ . Dichlorid, aus I mit  $\text{SOCl}_2$ ; dickes, braunes, nicht destillierbares Öl. Diamid,  $C_6H_5O_3N_3$ , aus dem Chlorid in Ä. mit  $\text{NH}_3$ ; aus A. dünne Nadelchen vom F.  $219\text{--}220^\circ$ . Dianilid,  $C_{18}H_{15}O_3N_3$ , aus dem Chlorid in Ä. mit Anilin; aus A. Nadeln vom F.  $177\text{--}178^\circ$  (Zers.). (Gazz. chim. ital. 69. 322—29. Mai 1939. Florenz, Univ.) HEIMHOLD.

**Herbert E. Carter, Philip Handler und Donald B. Melville, Azlactone.** I. Darstellung von Benzoyl- $\alpha$ -aminocrotonsäureazlacton und die Umwandlung von Allothreonin in Threonin. Das Verf. von SÖRENSEN u. ANDERSEN (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 56 [1908]. 250) zur Darst. der O,N-Dibenzoylderiv. aus Aminoxyensäuren gibt nur bei Verb. mit prim. OH-Gruppen gute Resultate. Aminoxyensäuren mit sek. OH-Gruppen konnten nur mit schlechten Ausbeuten oder überhaupt nicht in Dibenzoylderiv. übergeführt werden. N-Benzoyl-d,l-threonin, N-Benzoyl-d,l-allothreonin sowie deren O-Methyl- u. O-Acetylderiv. wurden durch Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin in das Benzoyl- $\alpha$ -aminocrotonsäureazlacton (I) umgewandelt. Diese Rk. verlief bei der



Umsetzung von N-Benzoyl-d,l-allothreonin mit der äquimol. Menge Benzoylchlorid in Pyridin fast quantitativ. Dagegen bildeten N-Benzoyl-d,l-threonin u. -allothreonin mit der äquimol. Menge Acetanhydrid in Pyridin die n. O-Acetylalkömmlinge. Die Konst. von I wurde durch Synth. aus Acetaldehyd u. Hippursäure sowie durch hydrolyt. Abbau zu Benzoyl- $\alpha$ -aminocrotonsäure u.  $\alpha$ -Ketobuttersäure bewiesen. Benzoyl- $\alpha$ -aminocrotonsäure u. I konnten katalyt. zu Benzoyl- $\alpha$ -amino-n-buttersäure red. werden. Durch Einw. von Na-Methylat auf I entstand N-Benzoyl-O-methyl-d,l-threonin. Diese Rk. ermöglicht die Umwandlung des bei der Darst. von d,l-Threonin aus Crotonsäure anfallenden

N-Benzoyl-O-methyl-d,l-allothreonins, aus dem I in ausgezeichnete Ausbeute erhalten werden kann, in d,l-Threonin. — *O,N-Dibenzoyl-d,l-threonin*,  $C_{18}H_{17}O_5N$ , aus der N-Benzoylverb. in 1-n. NaOH mit Benzoylchlorid; aus Bzl. Krystalle vom F. 158 bis 159°. — *O,N-Dibenzoyl-d,l-allothreonin*, Darst. analog der vorigen Verb., Krystalle aus 40%ig. A., F. 179—180°. — *Benzoyl- $\alpha$ -aminocrotonsäureazlacton* (I),  $C_{11}H_9O_2N$ , aus N-Benzoyl-d,l-allothreonin, dessen O-Methyl- u. O-Acetylverb., sowie aus N-Benzoyl-O-methyl-d,l-threonin in Pyridin mit Benzoylchlorid bei 0°; Ausbeute 80—88%. Auch aus N-Benzoyl-d,l-threonin konnte I hergestellt werden, jedoch betrug die Ausbeute hierbei nur 60—70%. I kryst. aus wss. A. mit dem F. 95—96°. — *O-Acetyl-N-benzoyl-d,l-allothreonin*,  $C_{13}H_{15}O_5N$ , aus N-Benzoyl-d,l-allothreonin in Pyridin mit der äquimol. Menge Acetanhydrid; aus W., wss. A. oder Bzl. Krystalle vom F. 86—89°. Bei der Einw. von 2 Moll. Acetanhydrid auf die N-Benzoylverb. entstand nicht das O-Acetylderiv., sondern I. — *O-Acetyl-N-benzoyl-d,l-threonin*, Darst. wie die Alloverb.; aus W. oder Bzl. Krystalle vom F. 138—140°. — *Benzoyl- $\alpha$ -aminocrotonsäure*,  $C_{11}H_{11}O_3N$ , aus I durch kurzes Kochen mit 1-n. HCl; aus Bzl.-A. mit PAc. Krystalle vom F. 193 bis 195°. —  *$\alpha$ -Ketobuttersäure*, aus der vorigen Verb. oder aus I durch langes Kochen mit 1-n. HCl; die Ketosäure wurde in das *Phenylhydrazon* übergeführt, das aus Bzl. mit dem F. 160—162° krystallisierte. — *Benzoyl- $\alpha$ -aminobuttersäure*, aus I oder Benzoyl- $\alpha$ -aminocrotonsäure durch katalyt. Red. in Eisessig über  $PtO_2$  als Katalysator; aus Bzl. oder wss. A. Krystalle vom F. 142—144°. — Kondensation von Acetaldehyd mit Hippursäure in Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat lieferte I. — Durch Einw. von  $NaOCH_3$  in Methanol auf die benzol. Lsg. von I wurde neben Benzoyl- $\alpha$ -aminocrotonsäure *N-Benzoyl-O-methyl-d,l-threonin* vom F. 155—157° in einer Ausbeute von 30—38% erhalten. (J. biol. Chemistry 129. 359—69. Juli 1939. Urbana, Ill., Univ.)

HEIMHOLD.

H. Herbert Fox und Marston T. Bogert, *Untersuchungen über Thiazole*. XXIII. *Die Synthese einiger, strukturell mit Chinolinantimalariamitteln verwandter Benzthiazole*. (XXII. vgl. C. 1936. I. 4006.) Zur Herst. malariewirksamer Verb. wurden aus p-Anisidin u. 3-Nitro-4-aminoanisol 6-Methoxy-7- u. -4-( $\beta$ -diäthylaminoäthyl)-aminobenzthiazol synthetisiert (Einzelheiten vgl. Vers.-Teil).

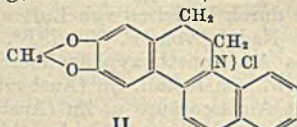
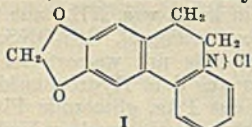
Versuche. (Alle FF. korrigiert.) *2-Amino-5-methoxyphenylmercaptan*,  $C_7H_9ONS$ , aus dem *Kondensationsprod.* von p-Anisidin mit  $S_2Cl_2$  [mkr. rötlich braune Krystalle vom F. 168° (Zers.) aus Lg.-Chlf.] durch Behandlung mit NaOH u.  $Na_2S_2O_4$ ; Ausbeute 41%. *Hydrochlorid*, aus A.-Ä. kleine gelbe Nadeln vom F. 210—211° (Zers.). — *2,2'-Diamino-5,5'-dimethoxydiphenyldisulfid*,  $C_{14}H_{16}O_2N_2S_2$ , aus dem Zn-Salz des vorst. Mercaptans durch Einleiten von Luft in seine Lsg. in konz.  $NH_3$ ; aus 25%ig. A. lange gelbe Nadeln vom F. 73—73,5°. — *6-Methoxybenzthiazol*,  $C_8H_9ONS$ , aus dem Zn-Salz des Aminomethoxyphenylmercaptans in Eisessig mit wasserfreier Ameisensäure in Ggw. von metall. Zn (Ausbeute 82%) oder aus dem Hydrochlorid des Mercaptans mit Ameisensäure u. Zn (Ausbeute 46%); aus PAc. glitzernde Platten vom F. 72,5—73°. — *6-Methoxy-7-nitrobenzthiazol*,  $C_8H_6O_3N_2S$ , aus der vorigen Verb. in konz.  $H_2SO_4$  mit konz.  $HNO_3$ ; Ausbeute 78%. Aus A. blaßgelbe Platten vom F. 202—203,5°. — *6-Methoxy-5(?) ,7-dinitrobenzthiazol*,  $C_8H_5O_5N_3S$ , aus der Mononitroverb. in konz.  $H_2SO_4$  mit konz.  $HNO_3$  bei 45°; aus A. sehr lange Nadeln mit ganz schwach gelblichem Schimmer, F. 161—162,5°. — *6-Methoxy-7-aminobenzthiazol*,  $C_8H_9ON_2S$ , aus der entsprechenden Nitroverb. in verd. HCl mit Fe; Ausbeute 62%. Aus W. rötliche Platten vom F. 130,5—131,5°. *Hydrochlorid*, aus A. durchscheinende Blätter vom F. 223—224° (Zers.). — *6-Methoxy-7-( $\beta$ -diäthylaminoäthyl)-aminobenzthiazol*,  $C_{14}H_{21}ON_2S$ , aus dem vorst. Amin u.  $\beta$ -Diäthylaminoäthylchlorid in A. bei 110°; Kp. ca. 0,0001 140—145°;  $n_D^{25} = 1,5792$ . — *2-Benzoylamino-5-methoxybenzoylphenylmercaptan*, aus dem Na-Salz des 2-Amino-5-methoxyphenylmercaptans mit Benzoylchlorid; F. 162—163°. — *2-Phenyl-6-methoxybenzthiazol*, aus der Dibenzoylverb. mit Acetanhydrid u. Na-Acetat; lange Nadeln vom F. 114—114,5°. — *2-Phenyl-6-methoxy-7-nitrobenzthiazol*,  $C_{14}H_{10}O_3N_2S$ , aus der vorigen Verb. in Eisessig mit  $HNO_3$ ; Ausbeute 82%. Aus Eisessig kleine gelbe Nadeln vom F. 210—211°. Dieselbe Verb. bildete sich bei der Umsetzung von 6-Methoxy-7-nitrobenzthiazol mit Benzoylchlorid in Ggw. von NaOH. — *2-Phenyl-6-oxybenzthiazol*, aus 2-Phenyl-6-methoxybenzthiazol durch 6-std. Kochen mit 48%ig. HBr; aus verd. A. Nadeln vom F. 227—227,5°. — *2-Phenyl-6-oxy-7-nitrobenzthiazol*,  $C_{13}H_9O_3N_2S$ , aus der vorigen Verb. durch Nitrierung oder aus dem 2-Phenyl-6-methoxy-7-nitrobenzthiazol durch 7-std. Kochen mit 10%ig. NaOH; aus verd. A. lange orangefarbene Nadeln vom F. 171°. — *2-Phenyl-6-oxy-5(?) ,7-dinitrobenzthiazol*,  $C_{13}H_7O_5N_3S$ , aus 2-Phenyl-6-oxybenzthiazol in Eisessig mit  $HNO_3$ ; aus Eisessig lange, feine, tiefgelbe Nadeln vom F. 194,5—196°. — *1-Oxy-4-nitro-6-methoxyisobenz-1,2,3-dithiazol*,  $C_7H_6O_4N_2S_2$ , m-Nitro-p-anisidin wurde in Eisessig mit  $S_2Cl_2$  in das *1-Chlor-4-nitro-*



6-methoxyisobenz-1,2,3-dithiazol [aus Bzl.-Eisessig gelborangefarbene, mkr. Krystalle vom F. 220° (Zers.)] übergeführt u. dieses durch W. hydrolysiert; Ausbeute 68%<sub>0</sub>. Aus A. lange, gelbe Nadeln vom F. 162,5° (Zers.). — 2-Amino-3-nitro-5-methoxyphenylmercaptan, aus der vorigen Verb. mit NaOH; durch ZnSO<sub>4</sub> wurde das Zn-Salz des Mercaptans in einer Ausbeute von 40%<sub>0</sub>, bezogen auf m-Nitro-p-anisidin, gefällt. — 2,2'-Diamino-3,3'-dinitro-5,5'-dimethoxydiphenyldisulfid, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus der wss., alkal. Lsg. des Mercaptans mit HCl; aus A. leuchtend rote Nadeln vom F. 171°<sub>0</sub>. — 4-Nitro-6-methoxybenzthiazol, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus der Lsg. der Na-Verb. des vorst. beschriebenen Mercaptans mit Ameisensäure-Acetanhydrid; Ausbeute 21%<sub>0</sub>, berechnet auf Nitroanisidin. Aus verd. A. glitzernde, lange, gelbe, flache Nadeln vom F. 150 bis 152°<sub>0</sub>. — 2-Methyl-4-nitro-6-methoxybenzthiazol, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus der wss. alkal. Lsg. des Na-Mercaptids mit Acetanhydrid; aus verd. A. lange, gelbe Nadeln vom F. 147°<sub>0</sub>. — 4-Amino-6-methoxybenzthiazol, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>S, aus der entsprechenden Nitroverb. in verd. HCl mit Fe-Pulver; aus A. Krystalle vom F. 145,5—146°. Hydrochlorid, aus konz. HCl lange Nadeln vom F. 207—209° (Zers.). — 4-(β-Diäthylaminoäthyl)-amino-6-methoxybenzthiazol, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>S, aus dem vorst. Amin u. β-Diäthylaminoäthylehlorid; Kp.<sub>6-6</sub> 215—217°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5978. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2013—17. Aug. 1939. New York, Columbia Univ.)

HEIMHOLD.

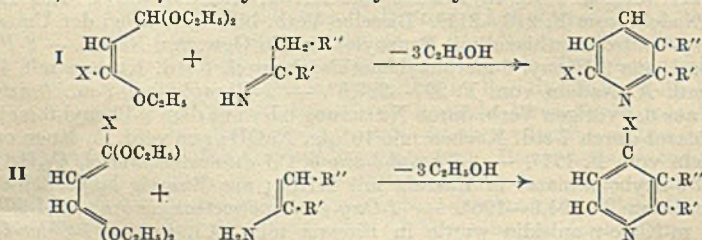
Shigehiko Sugasawa und Norio Sugimoto, *Die Oxydation einiger β-Phenyläthylpyridinium- und -chinoliniumsalze*. (Vgl. C. 1939. I. 943.) Im Zusammenhang mit Verss. zur Synth. von Dibenzopyridocolinderivv. waren bei der K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-Oxydation von substituierten β-Phenyläthylisochinoliniumsalzen Schwierigkeiten aufgetreten. Es gelang Vf., zu zeigen, daß in allen Fällen, in denen die Phenylgruppe von β-Phenyläthylpyridinium- u. -chinoliniumsalzen am C<sup>3</sup> durch einen OCH<sub>3</sub>-Rest, in p-Stellung zu diesem aber nicht substituiert ist, bei der Oxydation mit K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] nur Harze erhalten werden, während sonst glatt Bldg. von Pyridonen u. Chinolonen erfolgt. — β-3,4-Dimethoxyphenyläthylpyridinium- u. β-3',4'-Dimethoxyphenyläthyl-6,7-dimethoxychinoliniumbromid lieferten nur verharzte Oxydationsprodukte. — N-β-Phenyläthylpyridon-2, aus β-Phenyläthylpyridiniumbromid; Krystalle vom F. 87°<sub>0</sub>. — N-β-4'-Methoxyphenyläthylchinolon-2, aus β-4-Methoxyphenyläthylchinoliniumbromid; Stäbe vom F. 110,5°<sub>0</sub>. — N-β-3',4'-Methylendioxyphenyläthylpyridon-2, aus β-3,4-Methylendioxyphenyläthylpyridiniumbromid; Platten vom F. 148°<sub>0</sub>. — 4',5'-Methylendioxy-9,10-dehydro-3,4-dihydro-(1',2':1,2-benzopyridocoliniumchlorid) (I), aus dem vorigen mit POCl<sub>3</sub> in Xylol. Jodid, winzige, gelbe Nadeln vom F. 191°<sub>0</sub>. Hydrochlorid der tert. Hydro-pyridocolinbase, aus I durch katalyt. Hydrierung; Blättchen vom F. 213°<sub>0</sub>. — N-β-3',4'-



Methylendioxyphenyläthylchinolon-2, aus β-3,4-Methylendioxyphenyläthylchinoliniumbromid; Stäbe vom F. 138°<sub>0</sub>. — 4',5'-Methylendioxy-9,10-dehydro-3,4-dihydro-(1',2':1,2; 1'',2'':5,6-dibenzopyridocoliniumchlorid) (II), aus der vorigen Verb. wie I. Jodid, gelbe Stäbe vom F. 254° (Zers.). Hydrochlorid der tert. Hydro-pyridocolinbase, aus II durch katalyt. Hydrierung; Krystalle vom F. ca. 227°<sub>0</sub>. (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 15. 49—51. Febr. 1939. Tokio, Univ. [Orig.: engl.]

HEIMHOLD.

Alfred Dornow, *Über eine Synthese von in 3-Stellung substituierten 2,6-Dimethylpyridinen*. Wie BAUMGARTEN u. DORNOW (C. 1939. I. 3547) berichtet haben, reagiert Malondialdehyd als Ätheracetal mit Ketiminenaminverb. R'·C(:NH)·CH<sub>2</sub>·R'' ⇌ H<sub>2</sub>N·CR'·CHR'' unter Bldg. von 2,3-substituierten Pyridinen. Für diese Umsetzung sind 2 Formulierungen (I u. II) möglich. In dem früher (l. c.) beschriebenen Fall (X = H) müßte nach I u. II dieselbe Verb. entstehen. Um daher zwischen I u. II zu entscheiden, wurde β-Äthoxycrotonaldehyddiäthylacetal mit Aminocrotonsäureester

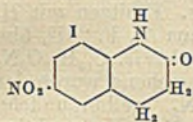


kondensiert. Dabei bildete sich 2,6-Dimethylpyridincarbonsäure-(3)-ester, womit der Rk.-Verlauf I [ $X = CH_3$ ;  $R' = CH_3$ ;  $R' = CO_2C_2H_5$ ] bewiesen ist. Die beschriebene Rk. wurde zur Darst. einiger anderer 3-substituierter 2,6-Dimethylpyridine benutzt.

Versuche. 2,6-Dimethylpyridincarbonsäure-(3)-äthylester,  $C_{10}H_{13}O_2N$ , aus  $\beta$ -Äthoxycrotonaldehydiäthylacetal u. Aminocrotonsäureäthylester durch 4-tägiges Erhitzen auf 100°; Ausbeute 40%. Kp.<sub>25</sub> 132°. Pikrat, aus A. Krystalle vom F. 137 bis 138°. — 2,6-Dimethyl-3-acetylpyridin,  $C_9H_{11}ON$ , aus  $\beta$ -Äthoxycrotonaldehydiäthylacetal u. Acetylacetonimin durch 1-tägiges Erhitzen auf 100°; Ausbeute 30–40%. Kp.<sub>12</sub> 108°. Dihydrat, F. 41–42°. Pikrat, aus dem Dihydrat mit alkoh. Pikrinsäure-lsg.; gelbe Nadeln vom F. 129–130°. — 2,6-Dimethyl-3-cyanpyridin,  $C_8H_9N_2$ , aus  $\beta$ -Äthoxycrotonaldehydacetal mit Diacetonitril durch 5-tägiges Erhitzen auf 100°; Krystalle aus Bzn., F. 83°; Ausbeute 35%. Pikrat, aus A. gelbe Blättchen vom F. 179 bis 180°. — 2,6-Dimethyl-3-benzoylpyridin,  $C_{14}H_{13}ON$ , aus dem Acetal mit Benzoylacetonimin durch 8-tägiges Erhitzen aus 100°; Ausbeute ca. 40%. Kp.<sub>12</sub> 170–173°. Perchlorat, zugespitzte Prismen vom F. 171–172°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 1548 bis 1550. 2/8. 1939. Berlin, Univ.)

HEIMHOLD.

Hidenosuke Ueda, Untersuchungen über amyostatische Gifte. — Synthese der Polyaminohydrocarbostyryle. (Vgl. C. 1931. I. 3123.) 6-Nitrohydrocarbostyryl,  $C_9H_9O_3N_2$  (I), aus Hydrocarbostyryl mit  $HNO_3$ - $H_2SO_4$ , Nadeln aus A., F. 203 bis 204°. Gibt mit wss.  $KMnO_4$  5-Nitroanthranilsäure,  $C_7H_6O_4N_2$ , F. 264°. — 6-Aminohydrocarbostyryl,  $C_9H_{10}ON_2$ , aus I mit Sn u. HCl, Blätter aus W., F. 178°; Hydrochlorid,  $C_9H_{10}ON_2 \cdot HCl$ , Nadeln, die sich bei ca. 315° zers.; Benzoylderiv.,  $C_{16}H_{14}O_2N_2$ , Krystalle, F. 241°; Acetylderiv.,  $C_{11}H_{12}O_2N_2$ , Krystalle,



F. 263–264°. — 6,8-Dinitrohydrocarbostyryl,  $C_9H_7O_6N_3$  (II), aus Hydrocarbostyryl mit überschüssiger  $HNO_3$  +  $H_2SO_4$  oder durch Nitrierung von I, gelbe Nadeln, F. 177°. Gibt bei 2-std. Kochen mit  $\frac{1}{20}$ -n. KOH  $\beta$ -[3,5-Dinitro-2-aminophenyl]-propionsäure,  $C_9H_8O_6N_3$ , gelbe Nadeln; beim Kochen mit n-NaOH  $\beta$ -[2-Oxy-3,5-dinitrophenyl]-propionsäure,  $C_9H_8O_7N_3$ , F. 159–160°. — 6,8-Diaminohydrocarbostyryl, aus II mit Sn u. HCl über das Hydrochlorid; Benzoylderiv.,  $C_{23}H_{19}O_2N_3$ , Krystalle, F. 264–265°. — 3,6,8-Trinitrocarbostyryl,  $C_9H_4O_9N_4$  (III), aus Hydrocarbostyryl oder II mit sehr starker  $HNO_3$ - $H_2SO_4$  unter Dehydrierung, F. 182°. — 6,8-Dinitro-3-acetylaminohydrocarbostyryl,  $C_{11}H_{10}O_6N_4$  (IV), aus 3-Acetylaminohydrocarbostyryl mit überschüssiger  $HNO_3$ - $H_2SO_4$ , gelbe Prismen aus Eisessig, F. 235°. Gibt mit  $CrO_3$ - $H_2SO_4$  3,5-Dinitro-2-aminobenzoesäure,  $C_7H_5O_6N_3$ , F. 264–265°; beim Erhitzen mit  $\frac{1}{20}$ -n. NaOH  $\alpha$ -Acetylaminobenz-[3,5-dinitro-2-aminophenyl]-propionsäure,  $C_{11}H_{12}O_7N_4$ , Krystalle, F. 225° (Zers.). — 3,6,8-Triaminohydrocarbostyryl, aus IV mit Sn u. HCl oder aus III mit rotem P u. HJ, Hydrochlorid,  $C_9H_{12}ON_4 \cdot 3HCl$ , kristallin; 3,6,8-Tris-[benzoylamino]-hydrocarbostyryl,  $C_{30}H_{24}O_4N_4$ , F. 250°. (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 15. 148–57. Mai 1939. Tokyo, Sasaki-Inst. [Orig.: dtsh.]

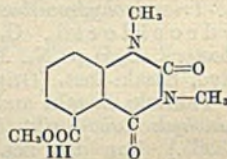
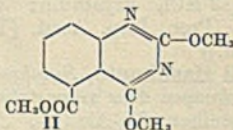
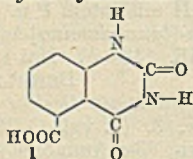
BEHRLE.

Takaoki Sasaki und Tokuji Hashimoto, Synthese der peptidartigen Derivate des Aminohydrocarbostyryls. Untersuchungen über amyostatische Gifte. 3. (2. vgl. C. 1931. I. 3565.) Von den neu dargestellten 3- $\alpha$ -Alanyl-, 3- $\beta$ -Alanyl-, 3- $\alpha$ -Aminobutyryl-3-Valyl-, 3-Leucylaminohydrocarbostyryl büßen diese peptidartigen Verb. ihre amyostat. Wirksamkeit nach obiger Reihenfolge nach u. nach parallel mit der Säurelöslichkeit ein. — 3-[ $\alpha$ -Brompropionylamino]-hydrocarbostyryl,  $C_{12}H_{13}O_2N_2Br$  (I), aus d,l-3-Aminohydrocarbostyrylhydrochlorid,  $\alpha$ -Brompropionylbromid u. wss.  $NaHCO_3$ , Krystalle, F. 228–229° unter Zersetzung. Daraus mit  $NH_3$  in A. bei 100° d,l-3-[d,l- $\alpha$ -Alanyl-amino]-hydrocarbostyryl,  $C_{12}H_{15}O_2N_3$ , Krystalle, F. 180–182°; Hydrochlorid, F. 245 bis 246° (Zers.). — d,l-3-[d,l-N-Methyl- $\alpha$ -alanyl-amino]-hydrocarbostyryl,  $C_{13}H_{17}O_2N_3$ , aus I mit  $CH_3NH_2$  in A. bei 100°, Krystalle, F. 187–188°; Hydrochlorid, F. 261–262° (Zers.). — d,l-3-[d,l-N,N-Dimethyl- $\alpha$ -alanyl-amino]-hydrocarbostyryl,  $C_{14}H_{19}O_2N_3$ , ebenso mit  $(CH_3)_2NH$ , Krystalle, F. 163–164°; Hydrochlorid, F. 248–249° (Zers.). — d,l-3-[d,l-N-Äthyl- $\alpha$ -alanyl-amino]-hydrocarbostyryl,  $C_{14}H_{19}O_2N_3$ , ebenso mit  $C_2H_5 \cdot NH_2$ , Krystalle; Hydrochlorid, F. 270–271° (Zers.). — d,l-3-[d,l-N,N-Diäthyl- $\alpha$ -alanyl-amino]-hydrocarbostyryl,  $C_{16}H_{23}O_2N_3$ , ebenso mit  $(C_2H_5)_2NH$ , Plättchen, F. 140–141°; Hydrochlorid, F. 385–386° (Zers.). — 3-[ $\beta$ -Chlorpropionylamino]-hydrocarbostyryl,  $C_{12}H_{15}O_2N_2Cl$  (II), aus d,l-3-Aminohydrocarbostyrylhydrochlorid mit  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid, Nadeln, F. 226–227° (Zers.). — d,l-3-[ $\beta$ -Alanyl-amino]-hydrocarbostyryl,  $C_{12}H_{15}O_2N_3$ , aus II mit  $NH_3$  in A., Krystalle, F. 227–228° (Zers.); Hydrochlorid, F. 265–266° (Zers.). — d,l-3-[N-Methyl- $\beta$ -alanyl-amino]-hydrocarbostyryl,  $C_{13}H_{17}O_2N_3$ , aus II mit  $CH_3NH_2$ ; Hydrochlorid,  $C_{13}H_{17}O_2N_3 \cdot HCl$ , Krystalle mit 2  $H_2O$  (aus W.). — d,l-3-[N,N-Dimethyl- $\beta$ -alanyl-amino]-hydrocarbostyryl,  $C_{14}H_{19}O_2N_3$ , F. 176 bis 177°; Hydrochlorid, F. 305–306° (Zers.). — d,l-3-[N-Äthyl- $\beta$ -alanyl-amino]-hydro-

carbostyri],  $C_{14}H_{19}O_2N_3$ , Krystalle, F. 177—178°; Hydrochlorid, F. 236—237° (Zers.). — *d,l*-3-[*N,N*-Diäthyl- $\beta$ -alanylamino]-hydrocarbostyri],  $C_{16}H_{23}O_2N_3$ , Krystalle, F. 156 bis 157°; Hydrochlorid, F. 308—309° (Zers.). — 3-[ $\alpha$ -Brombutyrylamino]-hydrocarbostyri],  $C_{13}H_{15}O_2N_2Br$ , Nadeln, F. 220—221° (Zers.). — *d,l*-3-[*d,l*- $\alpha$ -Aminoisovalerylamino]-hydrocarbostyri],  $C_{13}H_{17}O_2N_3$ , Nadeln, F. 169—170°; Hydrochlorid,  $C_{13}H_{17}O_2N_3 \cdot HCl$ , Nadeln mit 1  $H_2O$ . — 3-[ $\alpha$ -Bromisovalerylamino]-hydrocarbostyri],  $C_{14}H_{17}O_2N_2Br$ , Krystalle, F. 239—240° (Zers.). — *d,l*-3-[*d,l*- $\alpha$ -Aminoisovalerylamino]-hydrocarbostyri],  $C_{14}H_{19}O_2N_3$ , Krystalle, F. 269—270°; Hydrochlorid,  $C_{14}H_{19}O_2N_3 \cdot HCl$ , Krystalle, F. 295—296° (Zers.). — 3-[ $\alpha$ -Bromisocapronylamino]-hydrocarbostyri],  $C_{15}H_{19}O_2N_2Br$ , Nadeln, F. 190—192° — *d,l*-3-[*d,l*-Leucylamino]-hydrocarbostyri],  $C_{15}H_{21}O_2N_3$ , Krystalle, F. 255—257°; Hydrochlorid,  $C_{15}H_{21}O_2N_3 \cdot HCl$ , Krystalle, F. 304—305° (Zers.). (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 15. 233—38. Juli 1939. [Orig.: dtseh.] BEHRLE.

Takaoki Sasaki und Hidenosuke Ueda, *Synthetische Versuche der Diaminohydrocarbostyri] mit Diketopiperazinmethode. Untersuchungen über amyogastische Gifte*. 4. (3. vgl. vorst. Ref.) 2,5-Diketo-3,6-bis-[2,4-dinitrobenzal]-piperazin,  $C_{18}H_{10}O_{10}N_6$ , durch Erhitzen von Diacetyl-glycinanhydrid, 2,4-Dinitrobenzaldehyd, wasserfreiem Na-Acetat, Pyridin u. Toluol auf 130—135° (4 Stdn.), bräunlichgelbes Pulver, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, gibt nach Befeuchten mit A. durch Zutropfen von KOH eine violette, mit Aceton u. NaOH eine indigoblaue Farbreaktion. Erhitzen mit HJ (D. 1,7) u. rotem P führt zu 3,7-Diaminohydrocarbostyri], Nadeln aus A., F. 207°, über dessen Dihydrochlorid,  $C_9H_{11}ON_3 \cdot 2 HCl$ , Krystalle; Dibenzoylderiv.,  $C_{22}H_{19}O_3N_3$ , F. 285—286°; Diacetylderiv.,  $C_{13}H_{15}O_3N_3$ , F. 293° (Zers.). — Entsprechend wurde dargestellt 2,5-Diketo-3,6-bis-[2,6-dinitrobenzal]-piperazin,  $C_{18}H_{10}O_{10}N_6$ , gelbbraunliches Pulver mit etwas grünem Farbton, gibt mit A. u. KOH eine bräunliche Farbreaktion. Daraus 3,5-Diaminohydrocarbostyri] über das Dihydrochlorid,  $C_9H_{11}ON_3 \cdot 2 HCl$ , Krystalle; Diacetylderiv.,  $C_{13}H_{15}O_3N_3$ , zers. sich bei ca. 325°. (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 15. 239—42. Juli 1939. Tokyo, Sasaki Labor. [Orig.: dtseh.] BEHRLE.

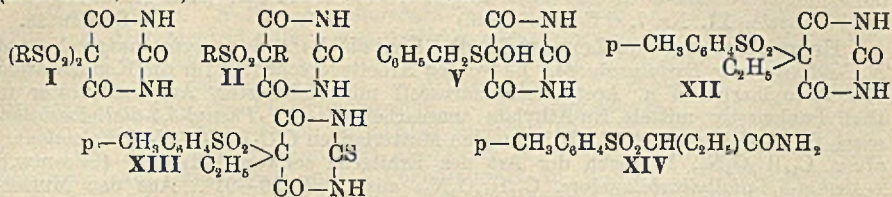
N. A. Lange, Douglas C. Chisholm und J. Lester Szabo, *Chinazoline*. VIII. Die Methyl ester der 1,3-Dimethylbenzoylharnstoff-5-carbonsäure und 2,4-Dimethoxychinazolin-5-carbonsäure. (VII. vgl. C. 1925. II. 1883.) SCOTT u. COHEN (J. chem. Soc. [London] 119 [1921]. 664) hatten durch Methylierung der Benzoylharnstoff-5-carbonsäure (I) mit Dimethylsulfat u. Alkali eine Verb. erhalten, der sie die Formel II zuschrieben. Wie Vff. zeigen konnten, ist diese Annahme falsch. Der Verb. von SCOTT u. COHEN ist die Formel III zuzuerteilen. II wurde zum Vgl. durch Umsetzung des aus I mit  $PCl_5$  hergestellten Chlorids der 2,4-Dichlorchinazolin-5-carbonsäure mit Na-Methylat synthetisiert.



Versuche. Benzoylharnstoff-5-carbonsäure (2,4-Diketo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-5-carbonsäure) (I), mkr. glänzende Krystalle vom F. 346°. — 1,3-Dimethylbenzoylharnstoff-5-carbonsäure (1,3-Dimethyl-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-5-carbonsäure), aus I in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat; aus verd. A. winzige Nadeln vom F. 318°. — Benzoylharnstoff-5-carbonsäuremethylester (2,4-Diketo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-5-carbonsäuremethylester), aus I mit Methanol u. HCl oder besser durch Umsetzung von I mit  $SOCl_2$  zum Säurechlorid [F. 331—332° (Zers.)] u. Behandlung desselben mit Methanol; dünne, mkr. nadelartige Platten vom F. 318°. In analoger Weise wurden der Äthylester (F. 297—299°), der Benzylester (F. 257—261°) u. das Amid (F. 359°) hergestellt. — 1,3-Dimethylbenzoylharnstoff-5-carbonsäuremethylester (1,3-Dimethyl-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-5-carbonsäuremethylester) (III),  $C_{12}H_{12}O_4N_2$ , aus dem Methylester in wss. KOH mit Dimethylsulfat; sehr lange Nadeln vom F. 144,4—145,5° (korr.) aus Methanol. — 2,4-Dimethoxychinazolin-3-carbonsäuremethylester (II),  $C_{12}H_{12}O_4N_2$ , I wurde mit  $PCl_5$  u.  $POCl_3$  umgesetzt u. das Rk.-Prod. der Einw. von Na-Methylat in Methanol unterworfen; aus Methanol Platten vom F. 134,5—135,5° (korr.). (J. Amer. chem. Soc. 61. 2170—71. Aug. 1939. Cleveland, O., Western Reserve Univ.) HEIMHOLD.

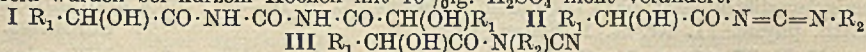
Edmond L. d'Ouville, Frederick J. Myers und Ralph Connor, 5-Sulfonylbarbitursäuren. Verss. zur Darst. von 5,5-Disulfonylbarbitursäuren (I) hatten keinen Erfolg. Dagegen gelang die Synth. von 5-Alkyl-5-sulfonylbarbitursäuren (II), die jedoch sehr unbeständig u. ohne jede hypnot. Wrkg. waren. — Alloxan lieferte bei der Kondens-

sation mit Benzylmercaptan nur die 5-Oxy-5-(benzylthio)-barbitursäure (V). 5,6-Dibrombarbitursäure reagierte mit Na-p-Toluolsulfonat unter Bldg. eines Substanzgemisches, aus dem neben 5-Brombarbitursäure nur Di-p-tolylsulfon isoliert werden konnte. — Aus Na-p-Toluolsulfonat u. 5-Äthyl-5-brombarbitursäure bzw. der entsprechenden Thiobarbitursäure entstanden die 5-Äthyl-5-p-toluolsulfonylderiv. XII u. XIII, jedoch in schlechten Ausbeuten. Hierfür ist außer Nebenrk., für die die Bldg. von Di-p-tolylsulfon kennzeichnend ist, auch die Spaltung der 5-Sulfonylbarbitursäuren (z. B. XII → XIV) verantwortlich zu machen.



Versuche. 5-Oxy-5-(benzylthio)-barbitursäure (V), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, aus Alloxan u. Benzylmercaptan in Dioxan in Ggw. von HCl; Ausbeute 46%. Aus A. u. Bzl. Krystalle vom F. 169—174° (Zers.). — 5-Acetoxy-5-(benzylthio)-barbitursäure, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus Alloxan u. Benzylmercaptan in Eisessig-Acetanhydrid mit HCl; Ausbeute 9,5%. Aus A. Krystalle vom F. 210—235° (Zers.). — Vers. zur Kondensation von Alloxan mit p-Thiokresol blieben ohne Erfolg. — Aus dem Kondensationsgemisch von 5,5-Dibrombarbitursäure mit Na-p-Toluolsulfonat in Methanol konnten neben Di-p-tolylsulfon (F. 207°, Zers.) nur 38% 5-Brombarbitursäure vom F. 200° (Zers.) isoliert werden. — 5-p-Tolylsulfonyl-5-äthylbarbitursäure (XII), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus Na-p-Toluolsulfonat u. 5-Brom-5-äthylbarbitursäure in Methanol; Ausbeute 20%. Aus A. Krystalle vom F. 200,5—203,5° (Zers.). — 5-p-Toluolsulfonyl-5-äthyl-2-thiobarbitursäure (XIII), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Na-p-Toluolsulfonat u. 5-Brom-5-äthylthiobarbitursäure in Methanol; Ausbeute 20%. Aus verd. A. Krystalle vom F. 179,9—180°. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2033—36. Aug. 1939. Philadelphia, Pa., Univ.) HEIMHOLD.

Helge Aspelund und Lennart Lindh, Die Einwirkung von Alkali auf einige C- und N-substituierte 5-Brombarbitursäuren. (Vgl. auch C. 1937. II. 1817. 1818.) Die Brombarbitursäuren wurden durch Verreiben der Barbitursäuren mit Br<sub>2</sub> u. W. oder durch Bromieren in Chlf. dargestellt. Bei 2—5-minütigem Verreiben mit 2 Äquivalenten Alkali entstanden aus ihnen unter Aufspaltung des Pyrimidinringes die entsprechenden Malonursäuren, die bei Kochen in verd. A. binnen 2 Min. CO<sub>2</sub> abgaben u. in Harnstoffe übergingen. Aus diesen konnte, am besten mittels alkoh. KOH, Br als HBr herausgespalten werden. Die halogenfreien Verb. lieferten bei kurzem Erhitzen in 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Abspaltung von Amin Bisureide (I). Dieses Verh. ist verständlich als eine Rk. des Carbodiimides II; da jedoch die Verb. in anderer Hinsicht nicht die für die bis jetzt bekannten substituierten Carbodiimide charakterist. Eigg. zeigten, wurden sie einstweilen als N-substituierte Oxy Säurecyanamide formuliert (III). 5-Benzylhydantoin, C-Isopropyl-N,N'-methylphenylhydantoin u. Zimtsäure-ureid wurden bei kurzem Kochen mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht verändert.



Versuche. 5-Brom-5-benzyl-1-methylbarbitursäure, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br. Aus Methanol u. Lg. F. 149—150°. — Brombenzyl-N-methylmalonursäure, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Der F. ist von der Art des Erhitzen abhängig; 105—106° unter Gasentw., nach dem Erstarren 130—131°. — N-α-Brom-β-phenylpropionyl-N'-methylharnstoff, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br; aus A. F. 133—134°. — β-Phenylactyl-N-methylcyanamid, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; aus W. F. 131°. — 5-Brom-5-benzyl-1-phenylbarbitursäure, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br; aus Methanol kristallisierte die Verb. mit Krystallmethanol, F. 73—74° unter Gasentw., danach u. aus Bzl. F. 139 bis 140°. — Brombenzyl-N-phenylmalonursäure, F. 141°; Nebenprod. war das Cyanamid. — N-α-Brom-β-phenylpropionyl-N'-phenylharnstoff, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br; aus Bzl. F. 143°. — β-Phenylactyl-N-phenylcyanamid, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; mit A. isolieren, F. 223 bis 224°. — 5-Äthyl-1-phenylbarbitursäure, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; C-Äthylmalonester mittels Na-Alkoholats in A. mit Phenylharnstoff kondensieren; aus A. F. 185—186°. — 5-Brom-5-äthyl-1-phenylbarbitursäure, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br; durch Bromieren des Vorigen in Chlf.; aus Bzl. + Lg. F. 137—138°. — Bromäthyl-N-phenylmalonursäure; das Vorige in 2 Äquivalenten NaOH lösen, nach 5 Min. HCl zugeben; F. bei schnellem Erhitzen 126—127°, nach dem Erstarren 99°; nebenher entstand auch das Cyanamid, F. 180°. — N-α-Brombutyryl-N'-phenylharnstoff, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus Methanol F. 102—103°. —

$\alpha$ -Oxybutyryl-*N*-phenylcyanamid, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 175—176°. —  $\alpha$ -Oxybutyryl-*N*-methylcyanamid, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; aus wenig W. F. 148—149°. (Acta Acad. Aboensis math. phys. 11. Nr. 2. 17 Seiten. 1939.) SCHMEISS.

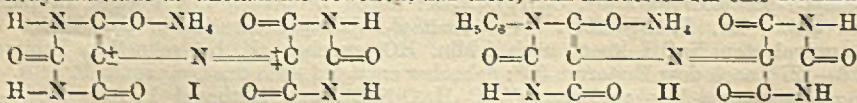
**Helge Aspelund**, *Entstehung von Dioxooxazolidinen aus substituierten Dialursäuren*. (Vgl. vorst. Ref.) Erweiterte Unters. des Vf. ergaben, daß die früher als Bis- $\alpha$ -oxysäureide beschriebenen Verb. substituierte 2,4-Dioxooxazolidine sind u. die von CLEMMENSEN u. HEITMANN sowie Vf. erhaltenen  $\alpha$ -Oxysäurecyanamide als die isomeren 2-Imino-4-oxooxazolidine aufgefaßt werden müssen. (Acta Acad. Aboensis math. phys. 11. Nr. 7. 2 Seiten. 1939.) SCHMEISS.

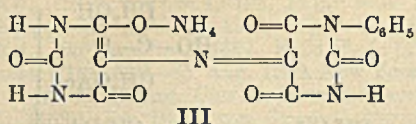
**Helge Aspelund** und **Lennart Lindh**, *Über die Darstellungsweise einiger N- und N,C-substituierter Barbitursäuren*. Es werden Arbeitsvorschriften für die Kondensation von Phenylharnstoff u. Acetylmethylharnstoff mit Malonester, Äthylmalonester u. Diallylmalonester mittels Na-Äthylats ausgearbeitet. — 1-Phenyl-5,5-diallylbarbitursäure, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; aus A. F. 172°; aus den Mutterlaugen C,C-Diallyl-N-phenylmalonursäure, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. (nach der Art des Erhitzens schwankend) 130° (Gasentw.), 1-Methyl-5,5-diallylbarbitursäure, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; aus A. F. 90—91°. Aus den Mutterlaugen wird mit etwas mehr Säure C,C-Diallyl-N-phenylmalonursäure erhalten; C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; F. u. Eigg. sind etwa die gleichen wie die des Vorvorigen. Bei 5-tägiger Alkalieinw. wird die Barbitursäure völlig gespalten. (Acta Acad. Aboensis math. phys. 11. Nr. 10. 12 Seiten. 1939.) SCHMEISS.

**Helge Aspelund**, *Entstehung von Dioxooxazolidinen aus  $\alpha$ -Oxysäureestern*. Die früher als Bisureide aufgefaßten Dioxooxazolidine (vgl. vorst. Ref.) waren aus  $\alpha$ -Oxysäureestern leicht zu erhalten. Nach Abtrennung durch scharfe fraktionierte Fällung unter Beobachtung der Acidität wurden auch Titrationen gegen Phenolphthalein u. Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen in Eisessig ausgeführt; in Bzl. sind die Verb. assoziiert. Eine Reihe von Präpp. wurde als mit solchen früherer Autoren ident. erkannt. Da bei der alkal. Hydrolyse der 5-Phenyldialursäure außer 5-Phenyl-2,4-dioxooxazolidin auch  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylacetylcarbamidsäure entstand, wurde das Verh. des Oxazolidins gegen Alkali unter verschied. Bedingungen untersucht; es entstand auch hier die Carbamidsäure.

**Versuche**. 2-Imino-4-oxo-5-phenyloxazolidin: Präpp. nach TRAUBE u. ASCHER (Ber. dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 2082) u. CLEMMENSEN u. HEITMANN (J. Amer. chem. Soc. 40 [1908]. 280) sowie aus Phenyldialursäure waren identisch. — 5-Phenyl-2,4-dioxooxazolidin, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Mandelsäureäthylester u. Harnstoff mittels Na-Äthylats durch 1-std. Kochen in A. kondensieren, die Na-Verb. durch Ä.-Zugabe abscheiden; F. gegen 260° (Zers.); F. des freien Oxazolidins 109°. — 2,4-Dioxooxazolidin, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N; aus Glykolsäureester; nach Eindampfen der alkoh. Lsg. in W. lösen u. mehrere Stdn. mit Ä. extrahieren; aus A. + Bzl. F. 89—90°. — 2-Imino-4-oxo-5-methyloxazolidin: Prodd. nach TRAUBE bzw. CLEMMENSEN u. HEITMANN waren identisch. — 5-Methyl-2,4-dioxooxazolidin, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N. Aus Milchsäureäthylester; Reinigung durch Lösen in Alkali, Ä.-Extraktion, Neutralisieren u. Ausäthern. — 5-Äthyl-2,4-dioxooxazolidin, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Aus  $\alpha$ -Oxybuttersäureäthylester; aus Bzl. F. 55—56°. — 5,5-Dimethyl-2,4-dioxooxazolidin, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N; aus  $\alpha$ -Oxyisobuttersäureester; aus W. F. 77°. — 5,5-Diäthyl-2,4-dioxooxazolidin, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N; aus Diäthoxyessigsäurediäthylester; nach Behandeln mit wenig Bzl. F. 78—79°. (Acta Acad. Aboensis math. phys. 11. Nr. 14. 12 Seiten. 1939.) SCHMEISS.

**N. M. Winslow**, *Die Struktur der Murexide und der Alloxantine*. 1-Phenylmurexid (II), das aus 1-Phenyluramil u. Alloxan hergestellt worden war, lieferte bei der Hydrolyse, 48 Stdn. nach seiner Darst., wieder 1-Phenyluramil u. Alloxan in Ausbeuten von 70 bzw. 56%. Analoges gilt für 1'-Phenylmurexid (III), das aus 1'-Phenylalloxanthin durch Einw. von NH<sub>3</sub> entstand u. durch HCl unter Bldg. von 96,5% der theoret. Menge Uramil gespalten wurde. Auch 1'-Phenylalloxantin, aus N-Phenylalloxan u. Dialursäure, konnte wieder in die Komponenten zerlegt werden, wobei 98% Dialursäure erhalten wurden. 1-Phenyluramil reagierte mit Alloxan unter Bldg. von 1-Phenylalloxantin, das bei der Hydrolyse mit Na-Acetat sofort 74,5% N-Phenyldialursäure, aber durch Behandlung mit K-Acetat allmählich auch bis zu 67% Dialursäure lieferte. Zur Erklärung dieser Entstehung von Dialursäure nimmt Vf. einen inter- bzw. intramol.-Red.-Oxydationsmechanismus an. Die Ergebnisse der Hydrolyse der isomeren Phenylmurexide u. -alloxantine beweisen, daß diese, zum mindesten für eine bestimmte





III

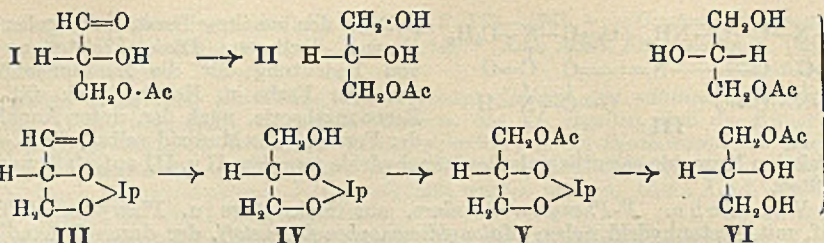
Zeit, in den aus ihrer Darst. hervorgehenden Formen vorliegen. Diese Feststellung ist von Bedeutung für die Zusammenhänge zwischen Farbe u. Konst., sowie für die Resonanztheorie, nach der, unter Annahme der Formel I für Murexid selbst, die N-sub-

stituierten Murexide eigentlich als Resonanzhydride zwischen II u. III aufgefaßt werden müßten.

Versuche. *N*-Phenylbarbitursäure, aus Malonsäure u. Phenylharnstoff in Chlf. mit Acetanhydrid neben *Malonyldimonomphenylharnstoff*, der durch Behandlung mit heißer Sodalsg. ebenfalls in *N*-Phenylbarbitursäure übergeführt werden konnte; Krystalle vom F. 262° aus Dioxan. — *1*-Phenyluramil,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ , aus der Phenylbarbitursäure über die Phenylviolursäure. — *N*-Phenylalloxan,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$ , aus der vorigen Verb. durch Oxydation mit  $\text{HNO}_3$ ; Ausbeute 60–90%. — *1*-Phenylalloxantin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$ , aus *1*-Phenyluramil mit Alloxan in W. in Ggw. von HCl. — *1'*-Phenylalloxantin, aus Dialursäure mit *N*-Phenylalloxan in Wasser. — *1*-Phenylmurexid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6$ , aus Alloxan in W. mit einer Lsg. von *1*-Phenyluramil in 20%ig.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung. — *1'*-Phenylmurexid, aus *1'*-Phenylalloxantin in Bzl. mit  $\text{NH}_3$ . (J. Amer. chem. Soc. 61. 2089–92. Aug. 1939. Chikago, Univ.) HEIMHOLD.

Erich Baer und Hermann O. L. Fischer, *Über Acetonglycerinaldehyd*. IV. Darstellung von *d* (+)-Acetonglycerin. (III. vgl. FISCHER u. BAER, C. 1936. II. 2377.) Vff. geben verbesserte Vorschriften für die Darst. von *1,2,5,6*-Diaceton-*d*-mannit (I), Aceton-*d*-glycerinaldehyd (II) u. *d* (+)-Acetonglycerin (III). I: 60 g  $\text{ZnCl}_2$  in 300 ccm Aceton lösen + 10 g *d*-Mannit bei 20° in 2–3 Stdn. unter Schütteln lösen, dann entweder 5 Min. Kochen oder 16 Stdn. bei 20° aufbewahren, Eingießen in eine Lsg. von 70 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 70 ccm W., die mit 300 ccm Ä. überschichtet ist. Ausbeute etwa 55% der Theorie. — II. Die bei der Oxydation von I mit Pb-Tetraacetat entstehende Essigsäure braucht nicht verestert zu werden, sondern kann direkt im Vakuum abdest. werden. Die Oxydation von I mit Pb-Tetraacetat kann auch in Essigester ausgeführt werden. Die Essigesterlsg. von II kann dann direkt mit RUPES oder RANEYS Ni-Katalysator zu III red. werden. Druck 80 at  $\text{H}_2$ , Dauer 24 Stdn. bei 20°. III,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ , Öl,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +12,6^\circ$  (ohne Lösungsm.),  $D_{20}^{20,5} = 1,0704$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10,8^\circ$  (Bzl.;  $c = 15,19$ ),  $[\alpha]_{\text{D}}^{160} = -1,70^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{6563} = -1,70^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{5105} = -1,70^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}} = -1,62^\circ$  (W.;  $c = 12,91$ );  $[\alpha]_{\text{D}} = +11,09^\circ$  (Pyridin;  $c = 12,27$ ),  $[\alpha]_{\text{D}} = +10,7^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ;  $c = 13,23$ ).  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4345$ ,  $D_{20}^{20,5} = 1,0704$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}} = 32,15$ , ber. 32,28.  $\text{Kp}_{11} 78-78,5^\circ$ ,  $n_{\text{D}}^{25} = 1,4332$ . — (+)- $\alpha$ -Benzoyl- $\alpha'$ , $\beta$ -acetonglycerin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , aus III in Chinolin, zähes Öl,  $\text{Kp}_{10,5} 159-160,5^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +12,31^\circ$  (ohne Lösungsm.),  $D_{18}^{18} 1,125$ . — (+)- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ , $\beta$ -acetonglycerin,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , Öl,  $\text{Kp}_{10,5} 43-44^\circ$  (Bad 60–65°),  $n_{\text{D}}^{20,5} = 1,4122$ ,  $D_{20}^{20,5} = 0,9802$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}} = 37,08$ , ber. 37,02;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +20,14^\circ$  (ohne Lösungsm.),  $[\alpha]_{\text{D}} = +12,88^\circ$  (Pyridin,  $c = 15,3$ ). (J. biol. Chemistry 128. 463–73. Mai 1939.) ORLE.

Erich Baer und Hermann O. L. Fischer, *Über Acetonglycerinaldehyd*. V. Synthese optisch-aktiver Glyceride aus *d* (-)-Acetonglycerin. (IV. vgl. vorst. Ref.) Durch Umsetzung von *d* (+)-Acetonglycerin mit Fettsäurechloriden in Pyridin oder Chinolin u. nachfolgende Abspaltung des Acetonrestes in äther. Lsg. mit konz. HCl unterhalb 25° stellen Vff. eine Reihe opt.-akt. *d*-Monoglyceride u. daraus gemischte Triglyceride dar. Die Drehungen der Monoglyceride sind durchweg größer als die in Literatur für diese Verbb. bisher verzeichneten. Die Einheitlichkeit der  $\alpha$ -Monoglyceride wurde durch Titration nach CRIGEE sichergestellt. Sie erleiden in Pyridin oder Chinolin keine Acylwanderung. Die gemischten Triglyceride mit Fettsäurekomponenten waren opt.-inakt., aber nicht durch Racemisierung. Die gemischt-aromat. Triglyceride zeigen dagegen ziemlich hohe Drehungen. Die natürlichen Triglyceride brauchen daher keine Racemate zu sein, wenn sie auch opt.-inakt. sind. Die bei natürlichen Fetten mitunter beobachtete geringe u. allmählich abnehmende Drehung dürfte auf die Ggw. von  $\alpha$ -Monoglyceriden zurückzuführen sein, da diese selbst im kristallisierten Zustand bei langem Aufbewahren (ca. 1 Jahr) eine erhebliche Verminderung von  $[\alpha]_{\text{D}}$  erleiden. — Auf Grund der von den Vff. durchgeführten Rk.-Folge kann nun auch eine eindeutige ster. Zuordnung der opt.-akt.  $\alpha$ -Monoglyceride erfolgen. Als *d*- $\alpha$ -Acylglycerin (II) wird diejenige Verb. bezeichnet, die durch Red. des 3-Acyl-*d*-glycerinaldehyds (I) entstehen würde. Demgemäß ist  $\alpha$ -Acylglycerin VI, das aus Aceton-*d*-glycerinaldehyd (III) über *d*-Acetonglycerin (IV) u.  $\alpha$ -Acyl-*d*-acetonglycerin (V) gewonnen wird, in der *l*-Reihe einzuordnen u. als *l*- $\alpha$ -Acylglycerin zu bezeichnen. Der Übergang V  $\rightarrow$  VI bedeutet also gleichzeitig einen Übergang von der *d*- in die *l*-Reihe, ohne daß eine WALDENsche Umkehrung stattfindet, weil die opt. Aktivität bzw. Asymmetrie von II u. VI nur auf der Substitution beruht.



Versuche. (+)- $\alpha$ -Acetyl- $\alpha'$ , $\beta$ -acetonglycerin, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>10-11</sub> 85—86°; D<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,0737; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4280; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +3,24° (ohne Lösungsm.). — (+)- $\alpha$ -Stearyl- $\alpha'$ ,  $\beta$ -acetonglycerin, C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, aus A. dünne, lange Nadeln vom F. 43—43,5°, α<sub>D</sub> = +3,0 bis +3,5° (geschmolzene Substanz); [α]<sub>D</sub> = +1,9° (Pyridin; c = 8,83). — l (—)- $\alpha$ -Monostearylglycerin, C<sub>21</sub>H<sub>41</sub>O<sub>4</sub>, aus A., F. 76—77°; [α]<sub>D</sub> = -3,58° (Pyridin; c = 12,31). —  $\alpha$ -Stearyl- $\alpha'$ , $\beta$ -dipalmitylglycerin, C<sub>53</sub>H<sub>102</sub>O<sub>6</sub>, F. 62,5°. — (+)- $\alpha$ -Lauryl- $\alpha'$ , $\beta$ -acetonglycerin, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>, Öl, Kp.<sub>0,002</sub> 130—131° (Bad 150—160°), n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4448; α<sub>D</sub><sup>21</sup> = +3,42 (ohne Lösungsm.), [α]<sub>D</sub> = +1,2° (Pyridin; c = 9,23). — l (—)- $\alpha$ -Monolaurylglycerin, C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, aus PAE., F. 53—54°; [α]<sub>D</sub> = -3,7° (Pyridin, c = 9,85). —  $\alpha$ -Lauryl- $\alpha'$ , $\beta$ -distearylglycerin, C<sub>51</sub>H<sub>98</sub>O<sub>6</sub>, aus A. + Ä. (1:1), F. 48,5°. — (+)- $\alpha$ -Palmityl- $\alpha'$ , $\beta$ -acetonglycerin, C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, aus A., F. 33—35°, α<sub>D</sub><sup>50</sup> = +4,38° (geschmolzene Substanz), [α]<sub>D</sub> = +2,5° (Pyridin; c = 9,28). — l (—)- $\alpha$ -Palmitylglycerin, C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, aus Ä., F. 71—72°, [α]<sub>D</sub> = -4,37° (Pyridin; c = 7,79). — d-Palmityl- $\alpha'$ , $\beta$ -dilaurylglycerin, C<sub>45</sub>H<sub>82</sub>O<sub>6</sub>, aus A. Nadeln vom F. 44°. — In Bzl. zeigten alle angeführten l- $\alpha$ -Acylglycerine keine erkennbare Drehung. (J. biol. Chemistry 128. 475—89. Mai 1939.)

OHLE.

Erich Baer und Hermann O. L. Fischer, Über Acetonglycerinaldehyd. VI. Synthese der biologischen l (—)- $\alpha$ -Glycerinphosphorsäure. (V. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen aus d (+)-Acetonglycerin nach dem Verf. von FISCHER u. PFAHLER Aceton-l (—)- $\alpha$ -glycerinphosphorsäure u. daraus durch Hydrolyse die l (—)- $\alpha$ -Glycerinphosphorsäure dar. Sie erwies sich mit der natürlichen als ident. u. wird nach MEYERHOF u. KIESSLING vom Enzym des Muskelpreßsaftes zu 100% ausgenutzt. Daraus folgt, daß die beim biol. Zuckerabbau entstehende l (—)- $\alpha$ -Glycerinphosphorsäure nicht aus der d-Glycerinaldehyd-3-phosphorsäure, sondern nur aus der Dioxycetonphosphorsäure stammen kann. Die biol.  $\alpha$ -Glycerinphosphorsäure u. Glycerinsäure-3-phosphorsäure gehören also nicht der gleichen ster. Reihe an. Daher kann bei der EMBDEN-MEYERHOF-Rk. zwischen Brenztraubensäure u.  $\alpha$ -Glycerinphosphorsäure nicht d-Glycerinaldehyd-3-phosphorsäure entstehen, sondern nur Dioxycetonphosphorsäure.

Versuche. Ba-Salz der Aceton-l (—)- $\alpha$ -glycerinphosphorsäure, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>PBa + 3 H<sub>2</sub>O, zeigt in wss. Lsg. keine wahrnehmbare Drehung. Ag-Salz, [α]<sub>D</sub> = +2,5° (Pyridin + W., 3:1; c = 11,45). — Ba-Salz der l (—)- $\alpha$ -Glycerinphosphorsäure, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>PBa. Die freie Säure zeigt [α]<sub>D</sub> = -1,45° (zu HCl: c = 10,345, Ba-Salz). — Diäthyl-l (—)- $\alpha$ -glycerinphosphorsäurediäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>P, aus dem Ag-Salz mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O. Kp.<sub>0,13</sub> 100—100,5°, Kp.<sub>0,03</sub> 92—93°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4260, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = -5,31° (ohne Lösungsm.). D<sub>10</sub><sup>19</sup> 1,0778. [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = -5,76° (absol. A.; c = 15,61) = -4,22° (92%/ig. A.; c = 14,46). — Dimethyl-l (—)- $\alpha$ -glycerinphosphorsäuredimethyläther, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>P, Kp.<sub>0,13</sub> 87—88°, Kp.<sub>0,01</sub> 80—81°. [α]<sub>D</sub> = -4,78 (absol. A.; c = 14,65). (J. biol. Chemistry 128. 491—500. Mai 1939. Toronto, Univ.)

OHLE.

R. Stuart Tipson und P. A. Levene, Partiiell O-methylierte Hexite. II. Synthese des 1,2,3,5,6-Pentamethyldulcits. (I. vgl. C. 1939. II. 96.) Die Darst. erfolgte auf folgendem Wege: d-Galaktose → α + β-Methyl-d-Galaktofuranosid → Tetramethyl-α + β-methyl-d-galaktofuranosid (I) → Tetramethyl-d-galaktofuranose (II) → 2,3,5,6-Tetramethyldulcit (III) → 1-Trityl-2,3,5,6-tetramethyldulcit (IV) → 1-Trityl-4-benzoyl-2,3,5,6-tetramethyldulcit (V) → 4-Benzoyl-2,3,5,6-tetramethyldulcit (VI) → 4-Benzoyl-1,2,3,5,6-pentamethyldulcit (VII) → 1,2,3,5,6-Pentamethyldulcit (VIII). — Bei der Darst. von I wurde das Auftreten einer Octamethyldigalaktose nicht beobachtet. — II, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0,75</sub> 123—124°. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -19,4° (W.), n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4520. — III, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, aus II durch katalyt. Red. mit RANEY-Ni bei 125° u. einem H<sub>2</sub>-Druck von 1650 Pfund/Zoll in 3 Stunden. Aus Pentan lange rechteckige Prismen vom F. 83—84°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4575 (unterkühlte Schmelze). [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -26,8° (W.; c = 1,23°). — IV kryst. nicht u. wurde ohne Isolierung benzoiliert. — V wurde als Rohprod. mit sd. 75%/ig. Essigsäure hydrolysiert zu VI, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, Kp.<sub>0,25</sub> 167—169°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5005, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -1,2° (Aceton; c = 1,238). Neben VI war auch 1,4-Dibenzoyl-2,3,5,6-tetramethyldulcit, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>, entstanden.

Kp.<sub>0.1</sub> 183°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5192, [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> = -22,1 (Aceton; c = 2,893). — VII, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 142°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4902, [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> = ± 0,5° (Aceton; c = 1,106). — VIII, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0.2</sub> 93°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4437, F. 23,5°, [α]<sub>D</sub><sup>30</sup> = -17,1° (A.; c = 2,258). (J. biol. Chemistry 129. 575—85. Aug. 1939. New York, Rockefeller Inst. for med. Research.) OHLE.

A. D. Braun, *Über die Zersetzung von Hexosen zu Oxymethylfurfural*. (Vgl. C. 1938. I. 4453.) Die Bldg. von Oxymethylfurfural aus Keto-hexosen wird nur durch Säuren in ihrem weiteren, modernen Sinne katalysiert. Dieselbe Rk. bei den Aldo-hexosen fordert die Ggw. von Säure u. Alkali; durch das Alkali wird die Aldo-hexose in die epimere Ketose verwandelt, die dann der Säurezers. verfällt. (Биохимия [Biochimia] 4. 276—82. 1939. Leningrad, I. Med. Inst. I. P. Pawlow.) BERSIN.

R. Stuart Tipson, Clarence C. Christman und P. A. Levene, *Die Struktur der Aldobionsäure aus Leinsamenschleim*. Die Aldobionsäure aus Leinsamenschleim von ANDERSON u. CROWDER (C. 1930. II. 3791) wurde auf Grund des Abbaues ihres Methylierungsprod. zu 2,3,4-Trimethyl-α-methyl-d-galakturonid u. 3,4-Dimethyl-l-rhamnose als 2-(d-Galakturonopyranosido)-l-rhamnose erkannt.

Versuche. Die Darst. der Aldobionsäure wurde verbessert. Die Hydrolyse des aschefreien Kohlenhydrats mit 4%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° wurde auf 9 Stdn. verkürzt, da unter den Bedingungen von ANDERSON u. CROWDER (Rk.-Dauer 18—20 Stdn.) zuviel der Aldobionsäure weiter aufgespalten wird. Abscheidung der Säure als Ba-Salz. Methyliert wurde die freie Säure zuerst mit Dimethylsulfat u. NaOH, dann mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> u. schließlich mit Ag<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>J. Es entstanden 2 Hexamethylderiv., C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>11</sub>, ein Sirup vom Kp.<sub>0.2</sub> 165—169° (Bad 170—175°), aus dessen Hexanlsg. ein Teil kristallisierte. F. 93—94° (unscharf), [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = +129,8° (W.; c = 1,129). Der sirupöse Ester hatte n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,4675. — Das kryst. Hexamethylderiv. lieferte bei der Hydrolyse mit 7%ig. HCl bei 100° in 6 Stdn. 3,4-Dimethyl-l-rhamnose, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus Ä. + Pentan Kristalle vom F. 94—95°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4711 (unterkühlte Schmelze), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +18,2° (W.; c = 0,99), [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -8,8° (1%ig. methylalkoh. HCl; c = 1,02). Trennung von der Trimethylolgalakturonsäure durch Extraktion ihres Ba-Salzes mit Äthyläther. 2,3,4-Trimethyl-α-methyl-d-galakturonidmethylester, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, aus Ae. quadrat. Platten vom F. 70°, [α]<sub>D</sub> = +149° (Aceton; c = 1,202). — 3,4-Dimethyl-l-rhamnonsäure-δ-lacton, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus 3,4-Dimethyl-l-rhamnose mit Br-Wasser. Aus Ä. + Pentan lange dünne Nadeln vom F. 76—77°, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = 158,5 → -116,1° (W.; c = 0,224; Gleichgewicht nach 92 Stdn.). — Oxydation der 3,4-Dimethyl-l-rhamnose mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) gab α,β-Dimethoxy-γ-oxyl-araboglutarinsäure, isoliert als Dimethylamid, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. — Für die Darst. von 3,4-Dimethyl-l-rhamnose über l-Rhamnose über 3,4-Diacetyl-l-rhamnose-1,2-methylorthoacetat wird eine verbesserte Vorschrift angegeben. (J. biol. Chemistry 128. 609—20. Mai 1939. New York, Rockefeller Inst. for Medical Research.) OHLE.

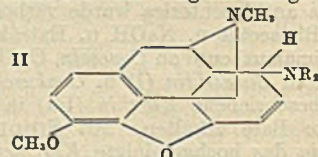
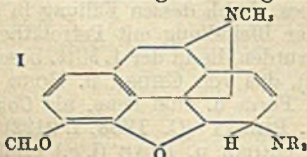
P. C. de Kock und W. S. Rapson, *Die Ätherischölglykoside von Thesium virgatum*. Extraktion von Thesium virgatum (Santalaceae) erst mit Ä., dann mit A. ergab im alkoh. Auszug ein untrennbares Gemisch mehrerer Glykoside, das beim Erhitzen mit Mineralsäuren (2%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) leicht hydrolysierbar war, zu Glucose u. einem wasserdampflichten Öl: ident. mit dem, das durch Dampfdest. der Pflanzengewebe in Ggw. von Mineralsäuren erhalten wurde. Das Öl ist eine Mischung von mindestens 3, möglicherweise noch mehr Substanzen, es betrug 0,1—0,2% des Trockengewichts der Gewebe. Durch fraktionierte Dest. bei 20 mm wurden erhalten ein Alkohol C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O (oder C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O) mit einer Doppelbindung, Kp.<sub>20</sub> 90—93°; n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4619 (1,4622); D<sub>18</sub><sup>18</sup> 0,906 (0,906), u. ein Alkohol C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (oder C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O) mit einer Doppelbindung, Kp.<sub>20</sub> 107—109°; n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4812 (1,4808); D<sub>18</sub><sup>18</sup> 0,933 (0,933). Beide Alkohole liefern bei der KMnO<sub>3</sub>-Oxydation Aceton, enthalten also eine Isopropylidengruppe. — Ferner fand sich im Öl eine Spur eines kryst. ungesätt. KW-stoffs C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. (J. chem. Soc. [London] 1939. 1084—85. Juli. Kapstadt, Univ.) BEHRLE.

Alfred Bertho, *Kurchialkaloide*. 2. *Über die Gewinnung von Conessin und dessen Nebenbasen*. (1. vgl. C. 1933. I. 3721.) Die Aufarbeitung des Rohalkaloids aus Holarrhena antisynterica wurde verbessert, bes. durch dessen Fällung in salzsaurer Lsg. mit Bleiacetat u. NaOH u. Extraktion der Bleifällung mit Petroläther. Neben einer Maximalausbeute an Conessin, C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>, wurden die in der 1. Mitt. beschriebenen beiden Basen Conessidin (I) u. Konkurchin (II), das von GHOSH u. BOSE (C. 1932. II. 3729) beschriebene Kurchin (III) in kryst. Form u. eine neue, als Konkurchinin bezeichnete Base erhalten. Mit SIDDIQUI u. PILLAY (C. 1933. I. 2122) wird im Holarrhimin das hochgereinigte Kurchicin von GHOSH u. BOSE (l. c.) erblickt. Das Norconessin, C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>, von HAWORTH (C. 1932. I. 2593) existiert nicht, HAWORTH hatte unreines III in Händen. Diese Alkaloide erinnern im chem. Verh. oft stark an Anilinbasen. Manche, wie I u. II, gehen bei Ggw. von Alkali, beim Umkristallisieren oder bei längerem Aufbewahren in abnorm hochschm. amorphe Formen über. Diese



stellen Mol.-Assoziat dar u. wurden im Falle von II sogar in 2 verschied. kryst. Formen enthalten. Das *Kurchenin* der 1. Mitt. ist ein derartiges Assoziat von II u. hat demnach nicht als bes. Alkaloid zu gelten. Wahrscheinlich liegt auch im *Lettoicin* von PEACOCK u. CHOWDHURY (C. 1935. II. 1368) ein derartiges Assoziat vor. — *Conessidin*, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>, trat bei der Aufarbeitung infolge der Verwendung von Alkali in Form von Assoziaten vom F. 288—289° bzw. über 300° auf, aus denen es durch Lösen in starker HCl, Fällen mit NH<sub>3</sub> u. Extrahieren mit PAe. gewonnen wurde. Spieße aus PAe., Nadeln aus Aceton, F. 123,2—123,3°; [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = +63,5° (Chlf.). *Dijodmethylat*, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> · 2 CH<sub>3</sub>J · H<sub>2</sub>O, Nadeln vom F. 269° (Zers.) bei langsamem, 292° (Zers.) bei raschem Erhitzen. — *Conkurchin*, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> (in der 1. Mitt. C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>), wurde dargestellt aus den Assoziaten, von denen 2 kryst. erhalten wurden, eines vom F. 323° u. das frühere „Kurchenin“ vom F. 335—336°. Krystalle, F. 152°; Drehwert viel niedriger als früher angegeben: [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -43,8° (A.), sehr unbeständig, assoziiert sich beim Lagern nach kurzer Zeit zu einem über 300° schm. Pulver. Nitrat; C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> · 2 HNO<sub>3</sub> · 1 1/2 H<sub>2</sub>O, Krystalle, die sich bei etwa 180° verfärben, wenig lösl. Perchlorat, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> · 2 HClO<sub>4</sub>, Nadeln, die sich bei 250° verfärben, bei rascherem Erhitzen gelegentlich bei 272° verpuffen. *Acetylderiv.*, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>(CO · CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Krystalle, F. 263°; der in der 1. Mitt. angegebene F. 233° stammte von einem nicht genügend acetylierten Präparat. Das „Kurcheninsulfat“ der 1. Mitt. war *Conkurchinsulfat*, C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. — *Kurchin*, C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>, Rosetten oder Prismen aus Aceton, F. 75°; [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = +10,6° (A.). Perchlorat, C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub> · 2 HClO<sub>4</sub>, Krystalle aus W., F. 250° (Zers.). Hydrojodid, C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub> · 2 HJ, F. 261°. *Dijodmethylat*, C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub> · 2 CH<sub>3</sub>J, Spieße aus W., F. 286,5°. — *Conkurchinin*, C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>, Schuppen aus Aceton, F. 161°; [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = -47,0° (A.), beständig, bildet keins hochschm. Assoziat. Gibt mit Fuchsin-schwefligsäure Rotfärbung, was offenbar auf abgespaltenen Aldehyd zurückzuführen ist. Beim Lösen in verd. warmem HNO<sub>3</sub> entsteht das *Conkurchinnitrat*, C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> · 2 HNO<sub>3</sub> · 1 1/2 H<sub>2</sub>O. *Conkurchinin* bildet ein Perchlorat, C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub> · 2 HClO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, Nadeln, die sich bei 260° verfärben, u. ein *Dijodmethylat*, C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub> · 2 CH<sub>3</sub>J · 4 H<sub>2</sub>O, Nadeln, F. 255—256° unter Zersetzung. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 277. 237—57. Juni 1939. Tübingen u. München, Univ.) BEHRLE.

Lyndon Small und Fred S. Palmer, *Die Aminomorphide und Aminocodide*. Zur Best. der Stellung des bas. Substituenten in den aus Halogenocodiden u. -morphiden mit Aminen erhaltenen Aminocodiden u. -morphiden wurden diese der katalyt. Red. unterworfen. Erfahrungsgemäß nehmen dabei 8-substituierte Verbb. mit einer 6,7-Doppelbindung (z. B. II) 4 H-Atome auf, unter Öffnung der Sauerstoffbrücke gleichzeitig mit oder vor der Absättigung der Doppelbindung, während bei 7,8-ungesätt. Verbb. mit einem Substituenten in 6-Stellung (z. B. I) nur 2 H-Atome an die Doppelbindung angelagert werden. Bei der Unters. der einzelnen Amine zeigte sich, daß die Umsetzung von α-Chlormorphid u. α-Chlorcodid, deren Halogenatom sich in der 6-Stellung befindet, mit Aminen unter α,γ-Verschiebung erfolgt, wobei die bas. Gruppe an die Stellung 8 tritt. Umgekehrt liefern die Halogenverbb. der Morphinreihe, deren Halogenatom an C<sub>8</sub> gebunden ist, z. B. Brommorphid, Bromcodid, β-Chlorcodid u. β-Chlormorphid, 6-Aminoderivate. — α-Chlormorphid reagierte mit Piperidin unter Bldg. des 8-Piperidomorphids, das zu dem aus α-Chlorcodid u. Piperidin hergestellten 8-Piperidocodid methyliert werden konnte. In derselben Weise verliefen die Umsetzungen mit Diäthylamin. Mit fl. NH<sub>3</sub> entstand aus α-Chlorcodid das 8-Aminocodid. Aus Bromcodid u. β-Chlorcodid konnte dasselbe 6-Piperidocodid erhalten werden, das auch durch Methylierung des aus Brommorphid hergestellten 6-Piperidomorphids gebildet wurde. Im Gegensatz zur Umsetzung von Bromcodid mit Piperidin konnte die Halogenverb. mit fl. NH<sub>3</sub> nicht in Rk. gebracht werden, obwohl das Br-Atom sonst leicht austauschbar ist. Wie die physiol. Prüfung der dargestellten Verbb. zeigte, bewirkt die Einführung weiterer bas. Gruppen in das Mol. des Morphins u. Kodeins neben einer Verminderung der Giftigkeit eine starke Herabsetzung der analget. Wirkung.

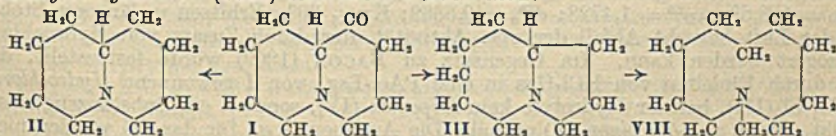


Versuche. 8-Diäthylaminomorphid, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 201—204°; [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +49,1°. Dihydrojodid, F. 87—93°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +2,6°. Diperchlorat, F. 114—116°; [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = +4,4°. — 8-Piperidomorphid, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus α-Chlormorphid u. Piperidin im Rohr bei 100°; F. 222—224°; [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = +28,7°. Dihydrojodid, F. 208—214°;

$[\alpha]_D^{23} = +14,9^\circ$ . *Monomethojodid*, F. 243—245°;  $[\alpha]_D^{23} = +23,7^\circ$ . — *Tetrahydro-8-piperidomorphid*,  $C_{22}H_{30}O_2N_2$ , aus 8-Piperidomorphid durch katalyt. Red. ( $PtO_2$ ) in 5%<sub>10</sub>g. Essigsäure; F. 270—280° (Zers.);  $[\alpha]_D^{26} = +45,1^\circ$ . *Acetylderiv.*, F. 172—178°. — *8-Diäthylaminocodid*, F. 101—103°;  $[\alpha]_D^{23} = +42,6^\circ$ . *Diperchlorat*, F. 180,5—183°;  $[\alpha]_D^{19} = +3,3^\circ$ . *Dihydrojodid*, F. 179—182°;  $[\alpha]_D^{26} = +22,9^\circ$ . — *Tetrahydro-8-diäthylaminocodid*,  $C_{22}H_{34}O_2N_2$ , aus der vorigen Verb. durch katalyt. Hydrierung ( $PtO_2$ ) in A.; F. 154—157°;  $[\alpha]_D^{25} = +31,5^\circ$ . *Monoperchlorat*, F. 234—238°;  $[\alpha]_D^{26} = +18,3^\circ$ . — *8-Piperidocodid*,  $C_{22}H_{30}O_2N_2$ , F. 116—117°;  $[\alpha]_D^{22} = +25,8^\circ$ . *Di-Bisulfat*, F. 161 bis 163,5°;  $[\alpha]_D^{26} = +19,8^\circ$ . *Monohydrojodid*, F. 234—237° (korr.);  $[\alpha]_D^{24} = +13,3^\circ$ . *Monomethojodid*,  $[\alpha]_D^{25} = +22,0^\circ$ . *Diperchlorat*, F. 181—183°;  $[\alpha]_D^{23} = +13,2^\circ$ . — *Tetrahydro-8-piperidocodid*,  $C_{22}H_{34}O_2N_2$ , aus 8-Piperidocodid in A. mit  $PtO_2 \cdot H_2$ ; F. ca. 125°;  $[\alpha]_D^{25} = +36,7^\circ$ . — *Dihydro-8-piperidocodid*,  $C_{22}H_{32}O_2N_2$ , aus dem Hydrochlorid des 8-Piperidocodids in Eisessig mit  $PtO_2 \cdot H_2$ ; F. 167—169°;  $[\alpha]_D^{23} = -1,2^\circ$ . — *8-Aminocodid*,  $C_{18}H_{26}O_2N_2$ , aus  $\alpha$ -Chlorcodid mit fl.  $NH_3$  bei 50°; F. 128,5—129°;  $[\alpha]_D^{21} = -79,2^\circ$ . *Dihydrochlorid*, F. 300—305° (korr.);  $[\alpha]_D^{24} = -40,7^\circ$ . *8-Diacetylaminocodid*, F. 218—220° (Zers.);  $[\alpha]_D^{24} = -83,1^\circ$ . — *Tetrahydro-8-aminocodid*,  $C_{18}H_{26}O_2N_2$ , aus 8-Aminocodid mit  $PtO_2 \cdot H_2$  in Methanol; F. 138,5—140°;  $[\alpha]_D^{24} = -9,7^\circ$ . *Dihydrochlorid*,  $[\alpha]_D^{24} = +6,6^\circ$ . — *Dihydro-8-aminocodid*,  $C_{18}H_{24}O_2N_2$ , aus 8-Aminocodiddihydrochlorid in Eisessig mit  $PtO_2 \cdot H_2$ ;  $[\alpha]_D^{21} = -28,7^\circ$ . *Dihydrochlorid*, F. 274 bis 277°;  $[\alpha]_D^{24} = -14,7^\circ$ . *6-Piperidomorphid*,  $C_{22}H_{28}O_2N_2$ , aus Brommorphid u. Piperidin im Rohr bei 100°; F. 216—217°;  $[\alpha]_D^{23} = -234,8^\circ$ . *Methojodid*, lange Nadeln vom F. 236—241° (korr.);  $[\alpha]_D^{23} = -145,8^\circ$ . — *Dihydro-6-piperidomorphid*,  $C_{22}H_{30}O_2N_2$ , aus 6-Piperidomorphid in A. mit  $PtO_2 \cdot H_2$ ; F. 215—217°;  $[\alpha]_D^{24} = -155,9^\circ$ . — *6-Piperidocodid*,  $C_{23}H_{30}O_2N_2$ , aus Bromcodid u. Piperidin im Rohr bei 100°; F. 75 bis 80°;  $[\alpha]_D^{25} = -233,9^\circ$ . *Diperchlorat*, F. 172—175°;  $[\alpha]_D^{23} = -113,4^\circ$ . Dieselbe Base u. ihr Perchlorat wurden aus 6-Piperidomorphid mit Diazomethan u. aus  $\beta$ -Chlorcodid mit Piperidin bei 130° erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2186—90. Aug. 1939. Virginia, Univ., Cobb Chem. Laborr.)

HEIMHOLD.

Vlado Prelog und Ratiwoj Seiwerth, *Über die Konstitution des sogenannten Norlupinans B*. (Vgl. C. 1939. II. 1076.) *Norlupinan B*, das aus *1-Ketonorlupinan I* bei der CLEMENSEN-Red. gebildet wurde u. vom *Norlupinan A* (II), das aus I durch Red. nach WOLFF-KISHNER entstand, verschied. war, ist nicht stereoisomer mit II, wie es CLEMO u. RAMAGE (C. 1931. I. 3127) annahmen, sondern besitzt die Konst. III. III konnte auf folgendem Wege synthetisiert werden: 1-Brom-5-äthoxypentan wurde mit Na-( $\gamma$ -Äthoxypropyl)-malonester zu 1,9-Diäthoxynonandicarbonsäure-(4,4)-diäthylester umgesetzt. Die durch Verseifung u. Decarboxylierung aus dem Ester erhaltene 1,9-Diäthoxynonandicarbonsäure-(4) lieferte beim CURTIUS-SCHMIDTSchen Abbau 4-Amino-1,9-diäthoxynonan, das mit HBr in das 1,9-Dibrom-4-aminononanhydrobromid überging. Durch 2-fache intramol. Alkylierung entstand aus dem Dibromverb. *1-Azabicyclo-[0,3,5]-decan* (III), das mit *Norlupinan B* ident. war. Beim HOFMANNschen Abbau von III wurde als Hauptprod. nach der Hydrierung der gebildeten ungesätt. Basen die „Base E“ von CLEMO, RAMAGE u. RAPER (C. 1933. I. 1948) isoliert, die als *1-Methylazacyclodecan* (VIII) formuliert werden muß.



Versuche. *5-Äthoxypentanol-(I)*, aus  $\delta$ -Äthoxyvaleriansäureäthylester mit Na u. A.; Ausbeute 71%<sub>10</sub>; Kp.<sub>9</sub> 90°. — *1-Brom-5-äthoxypentan*,  $C_7H_{15}OBr$ , aus der vorigen Verb. in Pyridin mit  $PBr_3$ ; Ausbeute 78%<sub>10</sub>; Kp.<sub>14</sub> 85°. — *1,9-Diäthoxynonandicarbonsäure-(4,4)-diäthylester*,  $C_{19}H_{36}O_8$ , aus Na-( $\gamma$ -Äthoxypropyl)-malonsäurediäthylester in A. mit 1-Brom-5-äthoxypentan; Ausbeute 73%<sub>10</sub>; Kp.<sub>14</sub> 207—210°. — *1,9-Diäthoxynonandicarbonsäure-(4)*,  $C_{19}H_{34}O_8$ , der Dicarbonsäureester wurde mit wss.-alkoh. KOH verseift u. die Säure bei 180° decarboxyliert; Ausbeute 83,5%<sub>10</sub>. Kp.<sub>0,03</sub> 162—163°. — *1,9-Diäthoxy-4-aminononan*,  $C_{13}H_{26}O_2N_2$ , aus der mit  $CHCl_3$  überschichteten Lsg. der Säure in konz.  $H_2SO_4$  durch Hinzufügen von  $NaN_3$  bei 50°; Ausbeute 78%<sub>10</sub>; Kp.<sub>17</sub> 160—161°. — *1-Azabicyclo-[0,3,5]-decan* (III),  $C_9H_{17}N$ , die vorige Verb. wurde in das Hydrobromid übergeführt, dieses bei 100° mit 69%<sub>10</sub>ig. HBr behandelt u. die wss. Lsg. des Rk.-Prod. bei 50° in 0,1-n. NaOH eintropfen gelassen; Ausbeute 40%<sub>10</sub>; Kp.<sub>14</sub> 80°. *Pikrat*, aus A. gelbe Nadeln vom F. 213—214° (korr.). *Pikrolonat*, aus A. gelbe Täfelchen vom F. 191,5° (korr.). *Jodmethylat*, Nadeln vom F. 282,5—283° (korr.) aus Aceton. — *1-Methylazacyclodecan* (VIII), das Jodmethylat von III wurde mit feuchtem  $Ag_2O$  behandelt u.

quartäre Base der Zers.-Dest. unterworfen. Die ungesätt. Base vom Kp.<sub>19</sub> 83° wurde zu der gesätt. Base vom Kp.<sub>20</sub> 89—90° hydriert. *Pikrat*, aus A. lange citronengelbe Prismen vom F. 198—199°. *Pikrolonat*, hellbraune Krystalle vom F. 127—128° aus Methanol. *Jodmethylat*, derbe Prismen vom F. 257—258° (korr.; Zers.) aus Aceton. (Ber. dtsch. chem. Ges. 72. 1638—42. 2/8. 1939. Agram [Zagreb], Univ.) HEIMHOLD.

**Shigeo Okumura**, *Über die chemische Natur des Papains*. III. Mitt. *über die Wirkungsweise der Blausäure auf Papain*. (II. vgl. C. 1939. I. 1183.) Die Blausäureaktivierung des Papains beruht nicht auf der Aufspaltung von S—S-Gruppen, sondern auf der Entfernung von Hemmungskörpern, die im Lauf der Verdauung auftreten. Nach den Verss. des Vf. ist es wahrscheinlich, daß die Inaktivierung des Papains durch Bindung einer in ihm vermuteten Aldehydgruppe an Aminosäuren verursacht wird. Z. B. ließ sich die Hemmungswrkg. des Glycyl-l-leucins durch HCN beseitigen. Bei der Behandlung mit HCN wird die SCHIFFSCHE Base aus Papain u. Aminosäure in Aminosäure u. Papaincyanhydrin gespalten. Als Modellvers. wurde Benzylidenglycin-Ba der Einw. von 20%<sub>0</sub>ig. HCN unterworfen. Die Verb. ging leicht in Lsg. u. zers. sich unter Abspaltung von Benzaldehyd. Bei der Dialyse des mit HCN aktivierten Papains wurde aus der Außenlsg. eine dunkelbraune M. gewonnen, die deutliche Ninhydrinrk. gab u. keine proteolyt. Wirksamkeit zeigte. Durch Beseitigung dieses Hemmungskörpers wurde die Aktivität wesentlich verstärkt. Andererseits zeigte der braune Körper gegenüber Papain eine hemmende Wrkg., die aber durch HCN beseitigt werden konnte. (Bull. chem. Soc. Japan 14. 161—66. Mai 1939. Osaka, Univ. [Orig.: dtsch.]) HEIMH.

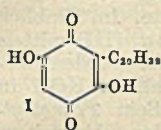
**Lyman C. Craig** und **Walter A. Jacobs**, *Die Veratrumalkaloide*. VI. *Die Oxydation des Cevins*. (V. vgl. C. 1939. II. 2927.) Den Vff. gelang die Darst. eines kristallinen Oxydationsprod. aus *Cevin*. Mit Chromsäure in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lieferte *Cevin* ein Gemisch von Substanzen, aus dem eine saure Fraktion abgetrennt werden konnte. Diese Fraktion ging bei 180° unter Entw. von CO<sub>2</sub> in eine kristalline *Säure* C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> über, die den F. 273—278° u. den Drehwert  $[\alpha]_D^{25} = +47,6^\circ$  (in Pyridin) zeigte. Mit Diazomethan entstand aus ihr unter Aufnahme von 2 CH<sub>3</sub>-Gruppen ein *Ester* C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, der aus Aceton mit dem F. 165—166° kristallisierte. Die Säure gab eine tief purpurrote FeCl<sub>3</sub>-Rk. u. konnte ebenso wie der Ester mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt werden. Sie addierte bei der katalyt. Red. (Pt) 3 Moll. H<sub>2</sub>. Aus ihrer Lsg. in Alkali wurde beim Ansäuern CO<sub>2</sub> entwickelt, worauf sich aus der sauren Lsg. kristalline Substanzen isolieren ließen, die daraufhin deuten, daß in dem Oxydationsprod. des *Cevins* eine  $\beta$ -Ketosäure vorliegen könnte. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2252—53. Aug. 1939. New York, Rockefeller Inst. f. med. Forschung.) HEIMHOLD.

**R. Dupont**, *Über die Autoxydation der Terpene*. Übersicht unter Eingehen auf eigene Versuche. Experimentelle Einzelheiten fehlen. (Ind. chim. belge [2] 10. 307—19. Aug. 1939.) BEHRLE.

**N. C. Hancox** und **T. G. H. Jones**, *1- $\alpha$ -Phellandren und sein Monohydrochlorid*. I. *1- $\alpha$ -Phellandren* (I) wurde aus dem äther. Öl von *Eucalyptus dives* durch fraktionierte Dest. bei 1—5 mm u. maximal 45° nach anschließender Entfernung des *Cineols* (II) mittels Resorcin gewonnen. Höhere Temp. bewirken weitgehende Zerstörung. Das so dargestellte I zeigt einen höheren opt. Drehwert als bisher beschrieben,  $[\alpha]_D = 168,5^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4728$ ;  $d_{20}^{20} = 0,8369$ ; Kp.<sub>4,5</sub> 39°. Erhitzen u. längeres Stehen an der Luft bewirkt Abfall der opt. Aktivität, der durch Zusatz von Hydrochinon verzögert werden kann. Im Gegensatz zu BACON (1909) wurde festgestellt, daß das durch Einleiten von HCl-Gas in eine PAc.-Lsg. von I gewonnene *Hydrochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Cl (III), bei der Hydrolyse kein *Dipenten* (IV), sondern ein Substanzgemisch ergibt, das u. a.  $\alpha$ -*Terpinen* (V) enthält. Die Angaben (l. c.) für das III wurden nicht bestätigt, vielmehr eine Zers. beim Entfernen des PAc. im Vakuum gefunden. Das hinterbleibene Material zeigte folgende Konstanten:  $d_{15,5}^{15,5} = 0,9000$ ;  $n_D^{20} = 1,4731$ ;  $[\alpha]_D = -45^\circ$ . Nach Dest. bei 3—4 mm u. 40—44°:  $d_{15,5}^{15,5} = 0,8476$ ;  $n_D^{20} = 1,4770$ ;  $[\alpha]_D = -44^\circ$ ; enthält kein Cl mehr, die Analyse zeigt C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> an. Es ist ein Gemisch von I u. V, charakterisiert durch die Bereitung des I-Nitrosits vom F. 112° u. durch alkal. KMnO<sub>4</sub>-Oxydation zu  $\alpha, \alpha'$ -*Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure* (VI), F. aus Essigester 190°, in einem anderen Ansatz charakterisiert durch Darst. des I-Nitrosits, F. 113° u. V-Nitrosits, F. 146°, getrennt durch verschiedene Löslichkeit in Äther. Die Hydrolyse von III mit alkoh. Na lieferte 2 Fraktionen: A. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, Kp.<sub>4</sub> unter 45°;  $d_{15,5}^{15,5} = 0,8645$ ;  $n_D^{20} = 1,4802$ ;  $[\alpha]_D = -30^\circ$ . B. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O oder C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>4</sub> 50—65°;  $d_{15,5}^{15,5} = 0,8793$ ;  $n_D^{20} = 1,4660$ ;  $[\alpha]_D = -31^\circ$ . A gibt kein Tetrabromid. B liefert nur geringe Mengen Semicarbazon. Die Hydrolyse von III in der PAc.-Lsg. mit alkoh. Na gab 2 Fraktionen: C. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>4</sub> 40—45°;  $d_{15,5}^{15,5} = 0,8519$ ;  $n_D^{20} = 1,4751$ ;  $[\alpha]_D = -20^\circ$  u. D. Kp.<sub>4</sub> 60—66°; Kp.<sub>760</sub> 207—210°;  $d_{15,5}^{15,5} = 0,8828$ ;  $n_D^{20} = 1,4450$ ;  $[\alpha]_D = -36^\circ$ ; absorbiert Br<sub>2</sub>, liefert bei Chromsäure-

oxydation ein Material E, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, vom Kp.<sub>760</sub> 200°;  $d_{15,5} = 0,9148$ ;  $n_D^{20} = 1,4783$ ;  $[\alpha]_D = -29^\circ$ . In einem weiteren Ansatz lieferte das Hydrolysenprod. eine KW-stofffraktion C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (vgl. oben) u. eine Fraktion F, die in 2 Teile aufgeteilt wurde: G, Kp.<sub>5</sub> 65 bis 68°;  $d_{15,5} = 0,8840$ ;  $n_D^{20} = 1,4580$ ;  $[\alpha]_D = -24^\circ$ , u. H, Kp.<sub>5</sub> 72–75°;  $d_{15,5} = 0,8914$ ;  $n_D^{20} = 1,4634$ ;  $[\alpha]_D = +34^\circ$ . Beim Kochen mit Semicarbazid veränderte sich G zu einem Prod. vom Kp.<sub>78</sub> 52°,  $d_{15,5} = 0,8428$ ;  $n_D^{20} = 1,4730$ ;  $[\alpha]_D = -76^\circ$ , das hauptsächlich aus I u. daneben aus V bestand. Das dabei gewonnene Semicarbazon gab ein Keton nach Oxalsäurebehandlung vom  $d_{15,5} = 0,8751$ ;  $n_D^{20} = 1,4741$ ;  $[\alpha]_D = -35^\circ$ . (Proc. Roy. Soc. Queensland 50. 14–21. 8/6. 1939. Queensland, Univ., Dep. of Chemistry.)

**Minoru Hiramoto**, Über *Maesachinon*, einen Farbstoff aus den Früchten von *Maesa japonica*. Extraktion der Früchte von *Maesa japonica* Moritzi (Myrsinaceae), die in der wärmeren Gegend Japans wächst, mit A. liefert in einer Menge von etwa 1,5%<sub>0</sub>



der Früchte einen orangefarbenen Farbstoff, das *Maesachinon*, C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, Tafeln, F. 122°, violett lösl. in verd. Alkalien, das im Hinblick auf die nahe systemat. Verwandtschaft der Gattungen *Maesa* u. *Embelia* als höheres Homologes des *Embelins* (dessen Konst. diskutiert wird) von der Struktur I angesehen wird; *Diacetat*, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>, hellgelbe Nadeln, F. 45°; *Dimethyläther*, C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, orangegelbes Öl, das beim Abkühlen erstarrt. — *Leukomaesachinontetraacetat*, C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>8</sub>, aus I mit Acetanhydrid u. Zn-Staub, farblose Nadeln, F. 101,5° — *Dihydromaesachinon*, C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> (II), durch katalyt. Red. von I, orangefarbene Blättchen, F. 134°; gibt mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. Alkali oder mit KMnO<sub>4</sub> *Heneikosansäure*, C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>; *Diacetat* von II, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>, hellgelbe Nadeln, F. 90°; *Dimethyläther* von II, C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>, gelbe Nadeln, F. 75° — *Dihydroleukomaesachinontetraacetat*, C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>8</sub>, Nadeln, F. 121°. (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 15. 220–22. Juli 1939. Omori, Tokyo, Teihoku Med. and Pharm. Coll. [Orig.: dtsh.])

BEHRLE.

**Fritz Endermann und Hans Fischer**, Eine neue Synthese für *Monoimidoporphyrine* und weitere Bildungsweisen für *Di- und Tetraimidoporphyrine*. 5. Mitt. über *Imidoporphyrine*. (4. vgl. C. 1938. I. 2368.) Ausgehend von den *Pyrrrolethanen* I–IV, die aus den entsprechenden *Pyrrrolaziden* dargestellt wurden, wurden über die *Pyrrromethene* V–VII durch Bromierung derselben u. nachfolgendes Kochen mit Chinolin u. Natronlauge *Monoimidoporphyrine* erhalten; u. zwar das  $\gamma$ -*Monoimidoätioporphyrin* IV, das  $\beta(\delta)$ -*Monoimidoätioporphyrin* II, u. das  $\alpha$ -*Monoimidoätioporphyrin* IV. Die Ausbeute beträgt allg. etwa 5%<sub>0</sub>. — Durch Erhitzen von I bzw. IV in hochsd. Lösungsmitteln entstand  $\beta, \delta$ -*Diimidoätioporphyrin* II bzw.  $\alpha, \gamma$ -*Diimidoätioporphyrin* II. Rk.-Verlauf u. Isomerieverhältnisse werden dargelegt. Weiter wurden  $\beta, \delta$ -*Diimidoätioporphyrin* II sowie andere *Imidoätioporphyrine* (IX) durch Behandlung von autoxydiertem *Pyrrrolethan* (VIII) mit Phenylhydrazin gewonnen. Auch das *Azid* (X) lieferte beim Verkochen mit A. bzw. Phenylhydrazin *Imidoporphyrine*. Ausgehend von dem *3-Methyl-4-äthylpyrrol-2,5-dicarbonensäureazid* wurde durch Red. mit Zn-CH<sub>2</sub>COOH das entsprechende *Diamid* (XI) dargestellt. Ebenso wurde das entsprechende *Diaminoporphyrin* (XII) gewonnen. Durch Eintragen des *Diazids* in sd. Xylol wurde das *Diisocyanat* (XIII) erhalten, das beim Verkochen mit *Tetramethylammoniumhydroxyd* in Pyridin *Tetraimidoätioporphyrin* liefert. Die Eigg. der *Imidoporphyrine* werden mit denen der *Porphyrine* verglichen.

**Versuche.** *4-Methyl-3-äthyl-2-formylpyrrol-5-äthylurethan* (I), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Aceton farblose Nadeln, F. 133°; *Oxim*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 167°. *4-Methyl-3-äthyl-2-carbäthoxyppyrol-5-carbonsäureazid* (II), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus PAc. farblose Nadeln, F. 99–100°. *4-Methyl-3-äthyl-2-carbäthoxyppyrol-5-äthylurethan* (III), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus A. farblose Nadeln, F. 102°. *3-Methyl-4-äthyl-2-formylpyrrol-5-äthylurethan* (IV), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Aceton farblose Platten, F. 185–187°. — *4,3',5'-Trimethyl-3,4'-diäthyl-5-äthylurethanpyrrromethen* (V), C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 145° (Zers.). *Hydrobromid*, orangefarbene Nadeln, F. 180 bis 185° (Zers.). *4,4',5'-Trimethyl-3,3'-diäthyl-5-äthylurethanpyrrromethen* (VI), C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, orange Nadeln, F. 128–129°; *Hydrobromid*, rote Prismen, F. 189°. — *3,4',5'-Trimethyl-4,3'-diäthyl-5-äthylurethanpyrrromethen* (VII), C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 124°. —  $\gamma$ -*Monoimidoätioporphyrin* IV, C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>, aus Chlf.-Methanol violette Nadeln, F. > 330°. —  $\beta(\delta)$ -*Monoimidoätioporphyrin* II, C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>,  $\alpha$ -*Monoimidoätioporphyrin* IV, C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>, Spektren der drei *Imidoporphyrine* ident., in Ä.: I. 614,5 bis 610,5; Ia. 588,5; II. ...558; III. 533,6–530; IV. 305,5–495,5; E.-A. 446,5. — *2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-äthylurethanpyrrrol* (VIII) gibt mit Phenylhydrazin gekocht  $\beta, \delta$ -*Diimidoätioporphyrin* II u. asymm. *Diimidoätioporphyrin* (IX), C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>, F. > 330°; Spektr. in Ä.: I. 623,5; II. 615,2; III. 603,7; IV. 537,5. — *2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrol-5-carbonsäurehydrazid*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. Platten, F. 187°. *2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrol-5-carbon-*

säureazid (X), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>, aus Ä. farblose Nadeln, F. 118°; gibt mit A. verkocht „autoxydiertes“ Urethan, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Bzl. farblose Nadeln, F. 142°. — 3-Methyl-4-äthylpyrrol-2,5-dicarbonensäureamid (XI), C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus A. farblose Nadeln, F. 261°. — 3-Methyl-4-äthyl-2,5-diaminopyrrol (XII), Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, F. 195—196°. — 3-Methyl-4-äthylpyrrol-2,5-diisocyanat (XIII), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 266° (unter Zers.). — Tetraimidooätiopyrrolin, F. 262°. (Liebig's Ann. Chem. 538. 172—94. 4/5. 1939. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

Hans Fischer, August Oestreicher und Adolf Albert, *Über Acetylrhodin g<sub>7</sub> und einige Vinylporphyrine*. 86. Mitt. zur Kenntnis der Chlorophylle. (85. vgl. C. 1939. II. 2928.) Um Anhaltspunkte über die Eigg. des eventuell in der Natur vorkommenden Bakteriochlorophylls b zu erhalten, wurde die Teilsynth. von 2-Acetylrhodin g durchgeföhrt. Durch Anlagerung von HBr an die Vinylgruppe des Rhodin g-trimethylesters u. folgende Hydrolyse wurde 2- $\alpha$ -Oxymesorhodin g-trimethylester (I) dargestellt, der mit Bichromat zum Acetylrhodin g-trimethylester (II) oxydiert werden konnte. Im Hinblick auf die Struktur des Protochlorophylls wurde das Vinylphäo-porphyrin a<sub>5</sub> (III) mittels HCOOH-Fe aus Methylphäophorbid a gewonnen. Oxim u. Komplexsalze wurden dargestellt, ebenso das Diazoessigesteranlagerungsprodukt. Mit methylalkoh. KOH in Pyridin wurde Aufspaltung von III zu Vinylchloroporphyrin e<sub>6</sub> erzielt. Sein Trimethylester ist auch aus Chlorin e<sub>6</sub>-trimethylester mit HCOOH-Fe erhalten worden. Als weitere präparative Meth. zur Gewinnung von III wurde die Behandlung von 10-Acetoxyvinylphäo-porphyrin a<sub>5</sub> mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Red. des zuerst gebildeten Oxyvinylphäo-porphyrins a<sub>5</sub> mittels 100°/sig. HCOOH bzw. CHCl<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> ausgearbeitet. Entsprechend wurde auch das Vinylphäo-porphyrin a<sub>7</sub> dargestellt. Schließlich gelang auch die Überföhung von Phäophorbid a in Vinylphyloerythrin (IV) mittels HCOOH-Fe.

Versuche 2- $\alpha$ -Oxymesorhodin g-trimethylester (I), C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus Ä. blauschwarze Prismen, F. 185°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 654—635,2; II. 597,2—584,4; III. 562,3—545,7; IV. 534,5—512,6; E.-A. 458,8. — 2-Acetylrhodin g-trimethylester (II), C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus Ä. blauschwarze Rhomben, F. 263°. Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 689,6 bis 647,8; II. 617,5—606; III. 575—559,5; IV. 544,1—511,7; E.-A. 463,5. — Vinylphäo-porphyrin a<sub>5</sub>-dimethylester (III), C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, aus Aceton-Methanol violette Prismen, F. 288—292°. Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 642,1—638,4; II. 602,4—582,2; III. 571,2 bis 562,2; IV. 531,1—521,1; E.-A. 447,6. R. d. I.: III, II, IV, I; Oxim, C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus Aceton-Ä. Nadelchen, F. 286°; Vinylphäo-porphyrin a<sub>5</sub>-häm. C<sub>36</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>FeCl<sub>2</sub>, Hämochromogenspektr.: I. 598—566,4; II. 545,6—540,0; III. 514—493,6. E.-A. 457; Cu-Komplexsalz, C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Cu, F. > 320°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 612,9—592,9; II. 559,5 bis 544,8; III. 534,2—522,8; E.-A. 460. — Vinylchloroporphyrin e<sub>6</sub>-trimethylester, C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus Ä. Nadelchen oder rhomb. Platten, F. 234°; Spektr. in Ä.: I. 635—630,7; II. 596—575,9; III. 557,9—545,6; IV. 523,6—504,4; E.-A. 450; Cu-Komplexsalz, C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Cu, aus Aceton-Ä. Prismen, F. 222°. — Vinylphyloerythrinmethylester (IV), C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, F. 278°, Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 642,7—641,4; II. 603,8—583,4; III. 570,6 bis 561,2; IV. 531,9—518,7; E.-A. 447,6. — Vinylphäo-porphyrin a<sub>7</sub>, C<sub>37</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus Ä. Rhomben, F. 274—276°. (Liebig's Ann. Chem. 538. 128—43. 4/5. 1939. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

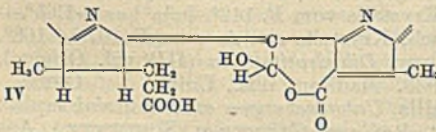
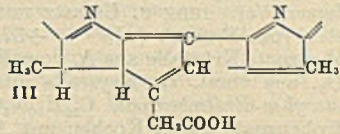
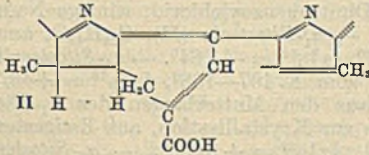
Hans Fischer und Max Conrad, *Über Teiloxydation einiger Chlorophyllderivate*. 87. Mitt. zur Kenntnis der Chlorophylle. (86. vgl. vorst. Ref.) Aus Dioxychlorin e<sub>6</sub>-trimethylester wurden durch üblichen Abbau mit KOH-Propylalkohol Dioxypurpurin-7-trimethylester u. Dioxypurpurin-18-monomethylester gewonnen. Die gleiche Rk. föhrt bei Mesophäophorbid b zu b-Mesopurpurin-7-trimethylester. Pyrophäophorbid a ergab in Pyridin mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-KOH Rhodochlorin. Bei dem nach H. FISCHER u. GOEBEL (C. 1937. I. 1448) dargestellten Chlorin e<sub>6</sub>-dimethylester-6-carbonsäuremethylester entstand mit KOH-Propylalkohol „instabiles Chlorin“, das mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Purpurin 5 überging. Durch Erhitzen mit Pyridin entstand daraus Vinylrhodoporphyrin. Aus Methylphäophorbid a wurde mit Hydrazin unter Ringspaltung das entsprechende Hydrazid (I) aus Phäophorbid a mit Benzylamin das Benzamid (II) dargestellt. Beide wurden in Purpurine übergeföhrt. — Bei Chromatographie mit Talk wurde beim Entwickeln mit CH<sub>3</sub>OH Bldg. des bereits bekannten Rhodin g-trimethylesteracetats beobachtet. — Schließlich wird die Purpurinbildg. diskutiert.

Versuche. Dioxypurpurin-7-trimethylester, C<sub>35</sub>H<sub>40</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, aus Ä. Plättchen, F. 258°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 750—660; II. 640—620; III. 550—535; IV. 316—499; V. 480; E.-A. 446;  $[\alpha]_{20}^{710} = +1,1^{\circ} \cdot 10^3$ . — Dioxypurpurin-18-monomethylester, C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 235°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 750—680; II. 645; III. 565—545; IV. 520 bis 507; V. 490—481; E.-A. 442;  $[\alpha]_{20}^{710} = +1,85^{\circ} \cdot 10^3$ . — Rhodochlorin, C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 210°;  $[\alpha]_{20}^{710}$  W. L. =  $-1,4^{\circ} \cdot 10^3$ . — b-Mesopurpurin-7-trimethylester, C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, F. 239°, HCl-Zahl 14, Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 679,2—630; II. 603,4—590; III. 562,1—550,8;

IV. 535,1—504,5; E.-A. 456. — „Unstabiles“ Chlorin,  $C_{33}H_{35}O_5N_4$ , F.  $>320^\circ$ , Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 667,6; II. 610,6; III. 528,6; IV. 497,3; E.-A. 458;  $[\alpha]_{20}^{20} W. L. = -5,4 \cdot 10^2$ . — Hydrazid (I),  $C_{36}H_{42}O_5N_6$ , F.  $195^\circ$ . — Benzylamid (II),  $C_{32}H_{45}O_5N_5$ , aus Ä.-Pac., F.  $175^\circ$ . — Acetal des Rhodin *g*-trimethylesters, F.  $174^\circ$ . Purpurin-5-dimethylester,  $[\alpha]_{20}^{20} W. L. = +5,4 \cdot 10^2$ . (Liebigs Ann. Chem. 538. 143—56. 4/5. 1939. München, Techn. Hochsch.)

SIEDEL.

Hans Fischer und Martin Strell, *Über Neopurpurine*. 88. Mitt. zur Kenntnis der Chorphylle. (87. vgl. vorst. Ref.) Behandelt man  $\gamma$ -Formylpyrrochlorinester = Purpurin-3-monomethylester mit 50%ig. methyl- oder propylalkoh. KOH, so verschwinden die charakterist. Chlorinbanden, u. an ihre Stelle tritt die für die „Neopurpurine“ typ. Bande bei 555  $\mu$ . Aus Purpurin-5 wird so Neopurpurin-4 (I) erhalten. Verantwortlich für die Neopurpurink. ist in erster Linie die  $\gamma$ -Formylgruppe. Die Neopurpurine sind um 1 Mol  $H_2O$  ärmer als das Ausgangsmaterial. Im Gegensatz zu den rechtsdrehenden Purpurinen sind sie linksdrehend. Durch katalyt. Red. werden die entsprechenden Mesoverbb. erhalten. Vff. nehmen als Konst. der Neopurpurine die Formulierungen II bzw. III an, hervorgegangen aus einer Aldolkondensation zwischen  $\gamma$ -Formylgruppe u. Propionsäure-ester mit nachfolgender W.-Abspaltung. Neopurpurin-4 isomerisiert sich mit  $HCOOH$ -Fe bzw. HJ oder katalyt. Red. in Eisessig zum entsprechenden Porphyrin der Mesoreihe. Weiter werden beim Kochen von Neopurpurin-4 mit 30%ig. methylalkoh. KOH zwei Porphyrine gebildet, von denen das eine in 2-Stellung eine Äthylgruppe, das andere eine Vinylgruppe besitzt. Parallel der Neork. geht immer die übliche Purpurink., die zum „unstabilen Chlorin“ (IV) führt.



Versuche. Neopurpurin-4-dimethylester (I),  $C_{35}H_{39}O_4N_4$ , aus Ä. Nadelchen, F.  $227^\circ$ , HCl-Zahl 15; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 710,5—679,3; II. 634,3; III. 572,1 bis 553,3; IV. 522,1; V. 492,4; E.-A. 447,1;  $[\alpha]_{20}^{20} 690-720 \mu = -555^\circ$ . — Mesoneopurpurin-4, Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 692,7 bis

674,2; II. 624,2; III. 561—548,6; IV. 531,5; V. 489; E.-A. 441. — Cu-Komplexsalz von Neopurpurin-4, Spektr. in Eisessig-Ä.: I. 672,6—634,4; II. 559,3; III. 499,1; E.-A. 456,5. Die Isomerisation von I mit HJ in Eisessig führt zu dem Porphyrin,  $C_{35}H_{39}O_4N_4$  (Dimethylester); aus Ä. Nadelchen, F.  $228^\circ$ ; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 630,5; II. 588,9 bis 575,8; III. 545,6—535,7; IV. 513,8—498,3; E.-A. 433,5; Cu-Komplexsalz,  $C_{35}H_{39}O_4N_4Cu$ , aus Ä. Stäbchen, F.  $268^\circ$ . — Neopurpurin-2-monomethylester,  $C_{33}H_{37}O_5N_4$ , aus  $\gamma$ -Formylpyrrochlorin, aus Ä. Rhomboeder, HCl-Zahl 15, F.  $253^\circ$ , Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 699,6 bis 670; II. 625,3; III. 563,8—547,3; IV. 515,8; V. 490; E.-A. 445,8;  $[\alpha]_{20}^{20} 690-720 \mu = -1100^\circ$ ; Cu-Komplexsalz, Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 647,8; II. 595,5; III. 555; IV. 514,2; E.-A. 458,7. — Mesoneopurpurin-2; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 675,1; II. 621,5, 612,8; III. 548,8; IV. 511,8; V. 486,1; E.-A. 439,2. (Liebigs Ann. Chem. 538. 157—71. 4/5. 1939. München, Techn. Hochsch.)

SIEDEL.

O. Merkelbach, *Das infrarote Spektrum von Hämoglobin, von Blutfarbstoffderivaten und von Pigment (Dopamelanin)*. (Untersuchungen biologisch wichtiger Substanzen mit infraroten Strahlen.) Krit. zusammenfassende Darst. auf Grund eigener u. fremder Arbeiten. — Bzgl. der Pigmentstoffe (Dioxyphenylalanin, Dopaoxydase, Melanin, Dopamelanin) ist das Material noch recht unvollständig, doch steht fest, daß die Ultrarotstrahlen auch eine stark ausgebildete Pigmentschicht durchdringen. Für die Absorption im Blut ergeben sich in Abhängigkeit von der Wellenlänge stark differente, Maxima u. Minima aufweisende Kurven. Unbekannt ist, ob diese Absorption photochem.-spezif. Prozesse einleitet oder nur unspezif. in den Wärmehaushalt eingeht. (Z. angew. Photogr. Wiss. Techn. 1. 29—42. 1939. Basel.)

SCHAEFER.

A. M. Altschul und T. R. Hogness, *Das Hämoglobin-Sauerstoffgleichgewicht*. Es wird experimentell gezeigt, daß bei Oxydation einer dialysierten salzfreien Hämoglobinlg. das  $pH$  nur wenig geändert wird u. deshalb eine Pufferung nicht notwendig ist bei Vers. über die Sauerstoffaufnahme als Funktion des Sauerstoffdruckes. Auch ändert das  $pH$  nichts an der intermediären Oxydationswrkg. zwischen verschied. Hämgruppen. — Es werden Werte für die Dissoziationskonstanten der Hämcarboxylgruppen berechnet. Es wird geschlossen, daß bei der Oxydation zwei Säuregruppen bei jedem

Häm beteiligt sind. Der Wert  $\Delta H$  für die Rk. *Sauerstoff-Hämoglobin* ist  $-15\,000$  cal pro Mol. O<sub>2</sub>. — Salzzusatz vermindert die Werte für die Gleichgewichtskonstanten u. vermehrt die Rk. zwischen den Hämgruppen. (J. biol. Chemistry 129. 315—31. Juli 1939. Chicago, Univ.)

STEDEL.

Stewart W. Gloyer und H. A. Schuette, *Die Sterine des Roggenkeimlingsöles*. Aus Roggenkeimlingsöl wurde ein bisher nicht beschriebenes Sitosterin, dem der Name  $\alpha_3$ -Sitosterin (I) zuerteilt wird, isoliert. Es wurde vom  $\alpha_1$ -Sitosterin (II) über das m-Dinitrobenzoat getrennt.  $\alpha_2$ -Sitosterin (III) u. Dihydrositosterin (IV) wurden nicht beobachtet. Im I wurde durch Benzoepersäuretitration 2 Doppelbindungen nachgewiesen. I u. II zeigen LIEBERMANN-BURCHARDT-Rk. mit purpurroter Endfärbung, eine dem Ergosterin ähnliche SALKOWSKI-Rk., dagegen keine ROSENHEIM-Reaktion. Sie fallen mit Digitonin aus.

Versuche. Aus den Rohsterinen wurden durch Umkrystallisieren nach dem Dreieckschema aus A. u. Bzl. (115 Krystallisationen) 12 Fraktionen erhalten. Alle opt. Drehungen in Chloroform. —  $\gamma$ -Sitosteryllacetat, C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, aus der 3. u. 4. Spitzenfraktion (F. 141—142 bzw. 140—141°), die acetyliert u. über das Bromierungsprod. gereinigt wurden, aus A. Krystalle vom F. 143—143,5°,  $[\alpha]_D^{23} = -45,02^\circ$ . —  $\gamma$ -Sitosterin, C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O, aus vorst. Acetat, aus A. Krystalle vom F. 146°,  $[\alpha]_D^{24} = -42,02^\circ$ . —  $\beta$ -Sitosteryllbenzoat, C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, aus den 3 leichtestlösl. Fraktionen vom F. 139,5—140° nach Benzoilyerung, F. 146—147°,  $[\alpha]_D^{24} = -13,75^\circ$ . —  $\beta$ -Sitosterin, C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O, aus vorst. Benzoat, aus A. F. 137—137,5°,  $[\alpha]_D^{24} = -36,66^\circ$ . —  $\alpha_1$ -Sitosteryll-m-dinitrobenzoat, C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, aus den Mutterlaugen der 1. Krystallisation des  $\beta$ -Sitosteryllbenzoats nach dessen Verseifung u. Umsatz mit m-Dinitrobenzoylchlorid, winzige Nadeln aus Essigester vom F. 225°,  $[\alpha]_D^{25} = +37,05^\circ$ . —  $\alpha_1$ -Sitosterin (II), C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O, aus vorst. Dinitrobenzoat, Krystalle aus A. vom F. 163°,  $[\alpha]_D^{25} = -1,84^\circ$ . —  $\alpha_1$ -Sitosteryllbenzoat, C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. II, Krystalle aus A. vom F. 167—168°,  $[\alpha]_D^{26} = +40,77^\circ$ . —  $\alpha_3$ -Sitosteryll-m-dinitrobenzoat, C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, aus den Mutterlaugen des  $\alpha_1$ -Sitosteryll-m-dinitrobenzoats durch Kochen mit A. bis zur Krystallisation, aus Essigester, dann A. u. Aceton Nadeln vom F. 202,5—203°,  $[\alpha]_D^{27} = +15,35^\circ$ . —  $\alpha_2$ -Sitosterin (I), C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O, aus vorst. Dinitrobenzoat, aus A. Krystalle vom F. 142°,  $[\alpha]_D^{25} = +1,65^\circ$ . —  $\alpha_3$ -Sitosteryllbenzoat, C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>O, aus I wie üblich, Krystalle aus A. vom F. 167,5—168°,  $[\alpha]_D^{28} = +14,85^\circ$ . — Vers. zur Isolierung von Dihydrositosterin (III) vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1901—03. Juli 1939. Madison, Wis., Univ.) OFFE.

Seymour Bernstein und Everett S. Wallis, *Untersuchungen am Sitosterinkomplex*. Die Isolierung des  $\alpha_3$ -Sitosterins. (Vgl. vorst. Ref. von GLOYER u. SCHUETTE.) Aus Weizenkeimlingsöl wurde neben  $\alpha_1$ -Sitosterin (I) u.  $\alpha_2$ -Sitosterin (II) (WALLIS u. FERNHOLZ, C. 1937. I. 2379) jetzt auch  $\alpha_3$ -Sitosterin (III) gewonnen. III wurde dadurch isoliert, daß die II-m-Dinitrobenzoatfraktion verseift, das Prod. acetyliert u. die Acetate fraktioniert kryst. wurden. III enthält 2 nicht konjugierte Doppelbindungen, gibt positive LIEBERMANN-Rk. mit dunkelblauer, rotstichiger Endfärbung, eine dem I, II u. Ergosterin ähnliche SALKOWSKI-Rk. u. fällt mit Digitonin.

Versuche. (Alle opt. Drehungen in Chloroform.)  $\alpha_3$ -Sitosteryllacetat, C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, Darst. vgl. oben, Platten aus A. vom F. 152—153°,  $[\alpha]_D^{20} = +6,1^\circ$ , schwerer lösl. als nachfolgendes. —  $\alpha_1$ -Sitosteryllacetat, F. 124—126°,  $[\alpha]_D^{25} = +17^\circ$ . Misch-F.-Depression mit vorhergehendem. —  $\alpha_3$ -Sitosterin (III), C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O, aus dem Acetat, Plättchen aus A. vom F. 142—143°,  $[\alpha]_D^{20} = +5,2^\circ$ . —  $\alpha_2$ -Sitosteryllbenzoat, C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, Platten aus Bzl. u. A. vom F. 173—175°,  $[\alpha]_D^{20} = +12,0^\circ$ . —  $\alpha_3$ -Sitosteryll-m-dinitrobenzoat, C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, schwachgelbliche Nadeln aus Essigester u. A. vom F. 210—211,5°  $[\alpha]_D^{20} = +12,2^\circ$ . — Tabellar. Darst. der FF. u. opt. Drehwerte von I, II, III u. Deriv. vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1903—04. Juli 1939. Princeton, N. Y., Univ., Frick Chem. Labor.) OFFE.

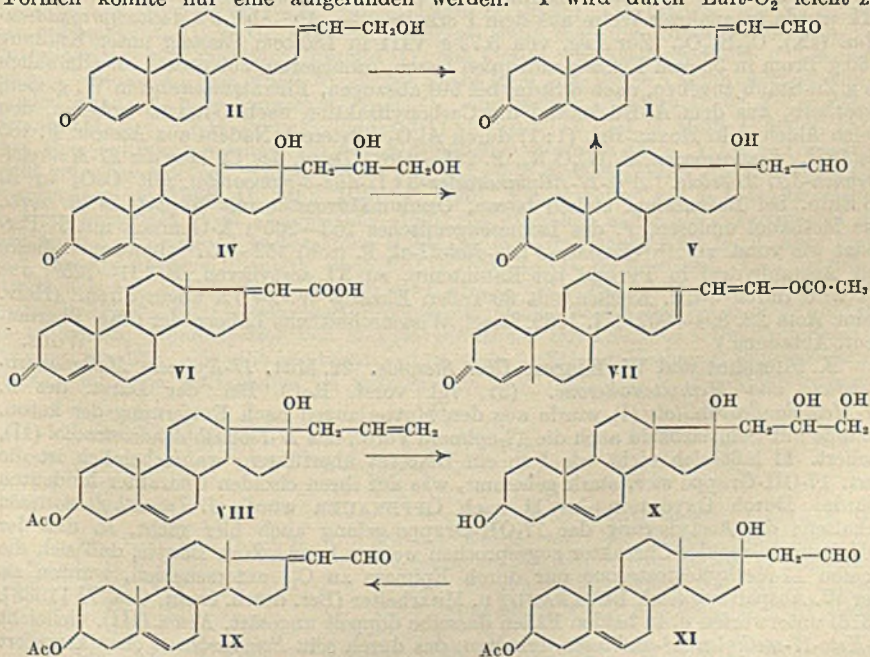
J. C. Eck und Ralph L. van Peurse, *Die Wasserabspaltung aus Cholesterin*. Nach einer 65 Arbeiten erwähnenden, histor.-krit. Übersicht der Literatur über die W.-Abspaltungsprodd. des Cholesterins (I) werden Verss. zur Darst. von a-Cholesterylen (II), c-Cholesterylen (III) u. deren Br-Deriv. beschrieben. Die Darst.-Weisen des II sind tabellar. ausgewertet. Aus einer umfassenden tabellar.-vergleichenden Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Deriv. wird gefolgert, daß bei der W.-Abspaltung 5 Stoffe aus I gewonnen werden können: 2,4-Cholestadien, Cholesterylen, Dicholesterylläther, II u. III.

Versuche. Alle FF. im MAQUENNE-Block. — a-Cholesterylen (II), aus 10 g I in 40 ccm 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die dann mit 60 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt u. 2 Min. auf 65° erhitzt werden. Nach Dekantieren, Waschen des Rückstandes mit W., Hydrolyse,

\*) Siehe auch S. 3123, 3124, 3130 ff., 3151; Wuchsstoffe siehe S. 3128, 3129.

Suspendieren in A. u. Zentrifugieren, desgleichen in Ä., Krystalle aus Chlf. (1 g) vom F. 344°,  $[\alpha]_D^{23} = +96,85^\circ$  in  $\text{CCl}_4$ . — *c-Cholesterylen* (III), aus den Ä.-Lsgg. vom Zentrifugieren des II, nach Chromatographie in Bzl.-PAe (1:1) an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. Umkrystallisieren aus Ä.-A. 3,5 g Krystalle vom F. 200°,  $[\alpha]_D^{23} = +34,5^\circ$  in  $\text{CCl}_4$ . — Bromierung von II in Chlf. lieferte unter HBr-Entw. einen *Bromstoff* vom F. 245° nach Umkrystallisieren aus Ä.-Alkohol. — Bromierung von III in Ä. führte nach HBr-Entw. zu einem *Bromstoff* vom F. 235°, umkryst. aus Ä.-Alkohol. (Iowa State Coll. J. Sci. 13. 115—28. Jan. 1939. Iowa State College, Subsection of Animal Chem. and Nutrition.) OFFE.

**K. Miescher, A. Wettstein und C. Scholz, Über Steroide.** 21. Mitt.  $\alpha, \beta$ -Ungesättigte Aldehyde der Pregnenreihe. (20. vgl. C. 1939. II. 1080.) Zur Darst. von Verb., die mit den Nebennierenrindenhormonen in Beziehung stehen, wird die Bereitung  $\alpha, \beta$ -ungesätt. 21-Aldehyde der Pregnenreihe beschrieben.  $\Delta^{4,5,17,20}$ -Pregnadien-3-on-21-al (I) ließ sich durch Oxydation des  $\Delta^{4,5,17,20}$ -Pregnadien-3-on-21-ols (II) mit  $\text{CrO}_3$  gewinnen. I wurde auch aus  $\Delta^{5,6,17}$ -Allylandrosten-3t,17-diol (III) erhalten; hierzu wurde III mit Cyclohexanon u. Al-Isopropylat in 17-Allyltestosteron übergeführt u. an dessen ungesätt. Seitenkette mit  $\text{OsO}_4$  2 OH-Gruppen zu  $\Delta^{4,5,21}$ -Methylolpregnen-3-on-17,21-diol (IV) angelagert. Die Aufspaltung der Glykolgruppierung des IV wurde mit Perjodsäure nach MALAPRADE durchgeführt u.  $\Delta^{4,5}$ -Pregnen-3-on-17-ol-21-al (V) erhalten; V hat Maxima der UV-Absorption bei 243 u. 315  $\mu$ , red. ammoniakal. Ag-Salzlsg., was jedoch als nicht spezif. für die Aldehydgruppe angesehen werden kann, denn die 4,5-ungesätt. 3-Ketosteroide geben allg. eine positive Silberspiegelrk.; 3- oder 17-ständige cisoide u. transoide OH-Gruppen oder Acyloxygruppen, ferner in  $\alpha, \beta$ -Stellung gesätt. Ketongruppierungen zeigen keine reduzierenden Eigenschaften. Als geeignet zum Nachw. der Aldehydgruppe wird die mit 1,4-Dioxy-naphthalin auftretende Rotfärbung betrachtet; 1,4-Naphthochinon kann zur Unterscheidung verschied. Gruppen von Verb. der Steroidreihe herangezogen werden:  $\alpha, \beta$ -ungesätt. 3-Ketone mit einer Doppelbindung in der 17-Seitenkette geben eine rote bis rotviolette Färbung, eine  $\beta, \gamma$ -ungesätt. 3-Oxy- oder Acyloxygruppe an Stelle der 3-Ketogruppe bewirkt eine Blaufärbung, ein Alkylrest als Seitenkette u. gleichzeitig eine ungesätt. Ketogruppe in 3-Stellung ergeben eine grüne, die entsprechenden 3-Oxyverb. eine Blaufärbung. Durch W.-Abspaltung (Kochen mit Eisessig, Propionsäure, Erwärmen mit wenig Jod in Xylol, Vakuumdest., Dest. über wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$ ) wird V in I übergeführt. I red. ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. in der Kälte, gibt mit 1,4-Dioxy-naphthalin intensive Rk., ist sehr empfindlich gegen Säuren, läßt sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren; Maximum der UV-Absorption bei 244  $\mu$ ; von den beiden möglichen cis-trans-isomeren Formen konnte nur eine aufgefunden werden. I wird durch Luft- $\text{O}_2$  leicht zur





$\Delta^{4,5;17,20}$ -Pregndien-3-on-21-säure (VI) oxydiert. Läßt man auf V Acetanhydrid in Eisessig zur W.-Abspaltung einwirken, so bildet sich der Monoenolester des I, das  $\Delta^4;16,20$ -21-Acetoxypregnatrien-3-on (VII). Ein weiterer Aldehyd der Pregnanreihe, wahrscheinlich ein  $\Delta^{5,6;17,20}$ -3t-Acetoxypregndien-21-al (IX) wird aus  $\Delta^{5,6;17}$ -Allylandrosten-3t,17-diol-3-monoacetat (VIII) durch Ozonisierung, bei intermediärem Schutz der Kerndoppelbindung durch Bromierung, unter gleichzeitiger W.-Abspaltung, erhalten. IX ließ sich besser auf folgendem Wege erhalten: VII wird mit  $\text{OsO}_4$  in ein Gemisch am  $\text{C}_{21}$  isomerer  $\Delta^{5,6;21}$ -Methylolpregnen-3t,17,21-triole (X) übergeführt, die mit Perjodsäure zu  $\Delta^{5,6}$ -Pregnen-3t,17-diol-21-al (XI) abgebaut werden. XI ging beim Erhitzen in Eisessig unter W.-Abspaltung in IX über. Tabellar. Zusammenstellung der mit ammoniakal. Ag-Salzlsg. u. 1,4-Dioxynaphthalin geprüften Verb. s. Original.

Versuche.  $\Delta^{4,5;17,20}$ -Pregndien-3-on-21-al (I),  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2$ . 200 mg Pregndien-3-on-21-ol in 5 cem Bzl. lösen, im Scheidetrichter mit der gekühlten Lsg. von 3,2 g K-Bichromat in 3,2 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 30 cem W. einige Min. kräftig schütteln, benzol. Lsg. in viel Ä. aufnehmen, mit Sodalsg. waschen, Ä.-Rückstand durch Umsetzung mit Bernsteinäureanhydrid in Pyridin vom Ausgangsmaterial befreien, Lsg. in Bzl.-PAc. (1:1) durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtrieren, Nadeln aus Aceton, F. 149—152°,  $[\alpha]_D = +139^\circ$  (in absol. A.). — I aus 17-Allyltestosteron.  $\Delta^{4,5}$ -Pregnen-3-on-17-ol-21-al (V),  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$ . 360 mg des aus 17-Allyltestosteron u.  $\text{OsO}_4$  erhaltenen Gemisches an isomeren  $\Delta^{4,5}$ -21-Methylolpregnen-3-on-17,21-diolen in 100 cem Methanol mit 300 mg K-Perjodat, in 1 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 150 cem W. gelöst, 6 Stdn. unter  $\text{N}_2$  bei Raumtemp. halten; F. 149—151°,  $[\alpha]_D = +83^\circ$  (in A.); Dioxim, F. 215° (Zers.). Zur W.-Abspaltung aus V zu I 6,21 g V in 210 cem Eisessig 4 Stdn. unter  $\text{N}_2$  kochen, nach 1 Stde. 0,5 cem Acetanhydrid zugeben; Rk.-Prod. in 1,3 l W. gießen, filtrieren, trocknen, in Hexan-Bzl. (1:1) durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtrieren, F. 150—152°; ferner wird I erhalten beim 1-std. Erhitzen des V in Propionsäurelsg., beim 1—3-std. Kochen in Xylol in Ggw. von Jod, beim Sublimieren des V bei 145°/0,0001 mm, oder beim Dest. des V über  $\text{CuSO}_4$  bei 135°/0,001 mm. I-Disemicarbazon,  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}_6$ , Zers. oberhalb 370°. —  $\Delta^{4,5;17,20}$ -Pregndien-3-on-21-säure (VI),  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_3$ . Durch eine Lsg. von I in Toluol bei 100° mäßigen Luftstrom leiten, nach 1 Stde. in Sodalsg. gießen u. VI aus der wss. Lsg. durch Ansäuern ausfällen; Nadelchen aus Aceton, F. 265—267° (Zers.). Methyl ester,  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_3$ , aus VI mit Diazomethan in Ä. bei Raumtemp., F. 152—154°. —  $\Delta^4;16;20$ -21-Acetoxypregnatrien-3-on (VII),  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_3$ . 150 mg V in 8 cem Eisessig u. 2 cem Acetanhydrid 2,5 Stdn. unter  $\text{N}_2$  zum Sieden erhitzen; Blättchen aus Methanol, F. 192—194°. Aus der ersten acet. Mutterlauge wurden nach Umkrystallisieren aus Methanol Nadeln vom F. 262 bis 264° erhalten, die wahrscheinlich das zu erwartende Stereoisomere darstellen. VII wurde in analoger Weise aus dem I erhalten. —  $\Delta^{5,6;17,20}$ -3t-Acetoxypregndien-21-al (IX),  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_3$ . Zur Lsg. von 3,72 g VIII in 180 cem Eisessig unter Kühlung 1,60 g Brom in 32 cem Eisessig zutropfen lassen, ozonisieren, 200 cem Ä. u. allmählich 15 g Zn-Staub zugeben, nach 6 Stdn. bei 50° absaugen, Filtratrückstand in W. gießen, ausäthern, aus dem Ä.-Rückstand die Carbonylfraction nach GIRARD isolieren, den freien Aldehyd in Hexan-Bzl. (1:1) durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtrieren; Nadeln aus Aceton, F. 185 bis 187°. Semicarbazon,  $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}_3$ , F. 245—246°. Darst. des IX über die 21-Methylolpregnen-3,17,21-triole.  $\Delta^{5,6;17}$ -Allylandrosten-3t,17-diol-3-monoacetat mit  $\text{OsO}_4$  in Ä. 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen lassen, Osmiumsäureester mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in A. zers., aus Methanol umlösen, F. des Isomerengemisches 253—260°; X-Gemisch mit K-Perjodat wie vorst. zu  $\Delta^{5,6}$ -Pregnen-3t,17-diol-21-al, F. (roh) 152—157° abbauen u. dieses mit Acetanhydrid in Pyridin bei Raumtemp. zu XI acetylieren, F. 121—125°; aus XI wird durch 4-std. Kochen mit 30 Teilen Eisessig W. zu IX abgespalten. (Helv. chim. Acta 22. 894—907. 1/7. 1939. Basel, Wissenschaftliche Laborr. der Ciba, Pharmazent. Abteilung.)

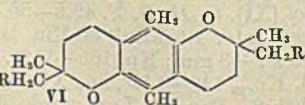
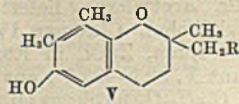
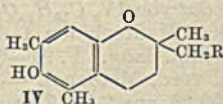
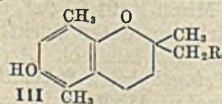
WOLZ.

K. Miescher und W. Klarer, Über Steroide. 22. Mitt. 17-Epimere Methylandrosten-diole und Methyltestosterone. (21. vgl. vorst. Ref.) Bei der Darst. des n. 17-Methylandrostendiol (I) wurde aus den Mutterlauge nach Entfernung der keton. Anteile mit Semicarbazid auch die 17-epimere Verb., das 17-Isomethylandrostendiol (II), isoliert. II läßt sich nicht wie I in ein Diacetat überführen; wahrscheinlich ist die tert. 17-OH-Gruppe ster. stark gehemmt, was auf ihren cisoiden Charakter hindeuten würde. Durch Oxydation des II nach OPPENAUER wurde 17-Isomethyltestosteron erhalten; die Acetylierung der 17-OH-Gruppe gelang auch hier nicht, so daß der OH-Gruppe cisoider Charakter zugesprochen werden kann. Zum Beweis, daß sich die beiden 17-Methyltestosterone nur durch Epimere an  $\text{C}_{17}$  unterscheiden, wurden sie der W.-Abspaltung nach BUTENANDT u. Mitarbeiter (Ber. dtsh. chem. Ges. 71 [1938]. 1313) unterworfen u. in beiden Fällen dasselbe doppelt ungesätt. Keton (III), vielleicht 3-Keto-17-methylen- $\Delta^4$ -androsten, erhalten, das durch sein Semicarbazon charakterisiert

wurde. An III ließen sich mit OsO<sub>4</sub> 2 OH-Gruppen unter Bldg. eines *Ketodiols* anlagern. Physiol. erwies sich II im Rattentest (10 Tage) u. im Kapaunenkammttest (6 Tage) bei Tagesdosen bis zu 1 mg subcutan als unwirksam, was im Einklang mit den Befunden bei 17-epimeren Testosteronen u. Östradiolen steht. Eine eindeutige ster. Zuordnung kann noch nicht getroffen werden, da hier die Digitonidmeth. versagt. Es kann jedoch als erwiesen gelten, daß bei den Hormonen der 17-Oxysteroidreihe die ster. Konfiguration an C<sub>17</sub> die Wrkg. entscheidend beeinflusst.

Versuche. 17-Isomethylandrosterdiol (II), C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Aus der Mutterlauge des n. 17-Methylandrosterdiols mit GIRARD-Reagens das Dehydroandrosteron entfernen oder als Semicarbazon fällen, aus der alkoh. Mutterlauge die nichtketon. Anteile mit W. fällen, durch Aufnehmen in Ä. von Harzen befreien, Ä.-Rückstand durch Umkrystallisieren aus Methanol vom restigen Semicarbazon befreien, II aus der Mutterlauge mit W. fällen, umkrystallisieren aus Essigester, F. 203—204°, [α]<sub>D</sub> = -81° (in A.) oder 84,5° (in Chlf.). 3-Acetat, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>, aus II in Pyridin mit Acetanhydrid durch 2-tägiges Stehenlassen bei Raumtemp., F. 160—161°. — 17-Methyl-Δ<sup>5</sup>-androsten-3t, 17t-diol-diacetat, C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. Aus dem Diol durch 1/2-std. Kochen mit Acetanhydrid, F. 145—146°, [α]<sub>D</sub> = -59° (in A.). 17-Isomethylandrosterdiol lieferte unter vorst. Bedingungen nur das Monoacetat. — 17-Isomethyltestosteron, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. 3 g II in 75 ccm Toluol u. 25 ccm Cyclohexanon mit 3 g Al-Isopropylat 2 Stdn. kochen, Lsg. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. W. waschen, Lösungsm. mit W.-Dampf abtreiben, Rückstand aus Bzl.-Hexan umkrystallisieren, F. 182—183°, [α]<sub>D</sub> = +66° in A. u. 72° in Chlf.; Semicarbazon, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 220—222° (Zers.). — 17-Methyltestosteronsemicarbazon, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. F. 226° (Zers.). — 17-Methyltestosteronacetat, C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, aus Methyltestosteron durch 4-std. Erhitzen auf 130—140° in Pyridinacetanhydrid F. 176—176,5°, [α]<sub>D</sub> = +69° (in A.). 17-Isomethyltestosteron liefert unter vorst. Bedingungen Harze, unter milderen Bedingungen wird Ausgangsmaterial zurückerhalten. — W.-Abspaltung aus den epimeren Methyltestosteronen. 1 g 17-Methyltestosteron in Ggw. von 2 g entwässertem CuSO<sub>4</sub> bei 0,01 mm u. 135—150° dest., liefert Keton C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O, F. 135—136°, [α]<sub>D</sub> = +137° (in A.); Semicarbazon, C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub>, F. 230° (Zers.). Die W.-Abspaltung unter denselben Bedingungen führte beim 17-Isomethyltestosteron zum gleichen Keton. — Ketodiol, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, 0,4 g Keton in 24 ccm Ä. mit 0,4 g OsO<sub>4</sub> in 40 ccm absol. Ä. 2 Tage bei -10° stehen lassen, Rk.-Prod. in A. mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> kochen; F. 238°, [α]<sub>D</sub> = +51° (in A.). (Helv. chim. Acta 22. 962—63. 1/7. 1939. Basel, Wissenschaftliche Laborr. der Ciba, Pharmazeut. Abteilung.) WOLZ.

Lee Irvin Smith und Herbert E. Ungnade, *Die Chemie des Vitamins E*. IV. Die Synthese von Tocopherolen. (III. vgl. C. 1938. II. 1630.) Vff. fanden, daß die Synth. von α-Tocopherol, C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, am besten gelingt, wenn man die Kondensation von Trimethylhydrochinon mit Phitylbromid (I) ohne Zusatz von Kondensations- u. Lösungsmitteln vornimmt. Man erhält so ein fast reines Prod., das durch Vakuumdest. gereinigt werden kann. β- u. γ-Tocopherol, C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>, sind isomer. Während für β-Tocopherol Formel III [R = 3,7,11-Trimethyl-dodecyl-1] bewiesen ist (vgl. C. 1938. I. 4663), kann eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln IV u. V für γ-Tocopherol nicht getroffen werden. Kondensation von p- u. m-Xylohydrochinon mit I führt zu Gemischen (vgl. C. 1938. II. 2432. 1939. I. 2790). Vff. erhielten aus p-Xylohydrochinon u. I ein hellgelbes Prod., Kp.<sub>10</sub>-145—150°, das erheblich zäher als α-Tocopherol ist, sich beim Versetzen mit kalter konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an der Grenzschicht rot färbt, aber nicht löst. Es gibt positive Phenolrk. nach FOLIN, red. AgNO<sub>3</sub> in Methanol. Analysendaten stimmen besser auf C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (III) als auf C<sub>35</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub> (VI). Bei der Pyrolyse nach FERNHOLZ (C. 1939. I. 682) wurde ein Hydrochinongemisch erhalten, das bei ca. 130° anfängt zu schmelzen. Kondensation von m-Xylohydrochinon mit I lieferte schwach gelbes Öl, Kp.<sub>10</sub>-120—130°. Es gibt positiven FOLIN, red. AgNO<sub>3</sub> in Methanol, gibt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Gelb- bis Rotfärbung, im wesentlichen IV. Biol. akt. in 20—100-mg-Dosen.

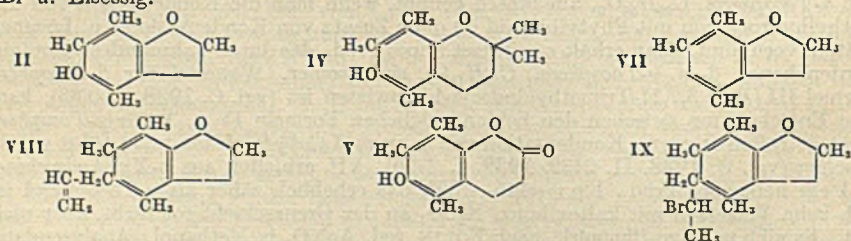


Versuche. Phitylbromid, C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>Br (I). Phytol wurde mit 1/10 seines Gewichtes mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vermischt, auf 0° abgekühlt u. mit trockenem HBr gesättigt. Nach Stehen über Nacht bei 0° wurde mit W. u. Ä. geschüttelt,

\*) Siehe auch S. 3123, 3125, 3126, 3128, 3131, 3134 ff., 3150, 3159, 3208, 3209.

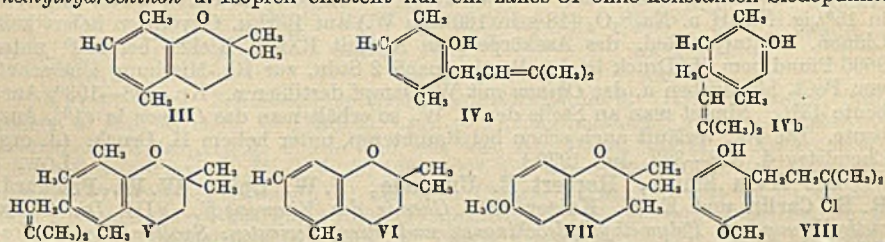
die Ä.-Auszüge neutral gewaschen, getrocknet u. das Lösungsm. unter vermindertem Druck verjagt. I zers. sich beim Stehen bereits bei Zimmertemp., beim Destillieren im Hochvakuum bei 75° unter HBr-Abspaltung zu *Phyladien*,  $C_{20}H_{38}$ . —  $\alpha$ -*Tocopherol*. Bei kleinen Ansätzen wurde Trimethylhydrochinon mit einem geringen Überschuß an I im Bombenrohr vorsichtig erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Rk.-Prod. in peroxydfreiem Ä. aufgenommen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet u. schließlich bei  $10^{-4}$  mm destilliert. Bei größeren Ansätzen wird die Rk. durch 5-std. Erhitzen auf 105° unter 1100 Pfund/qcm  $H_2$  ausgeführt. *Allophanat* des rac.  $\alpha$ -*Tocopherols*,  $C_{31}H_{52}N_2O_4$ , F. 168 bis 170°, Misch.-F. mit natürlichem  $\alpha$ -*Tocopherol*allophanat keine Depression. — *p*- bzw. *m*-*Xylo tocopherol*,  $C_{28}H_{48}O_2$ , aus I u. *p*-*Xylohydrochinon* bzw. *m*-*Xylohydrochinon* wie bei  $\alpha$ -*Tocopherol*. (J. org. Chemistry 4. 298—304. Juli 1939. Minnesota, Univ.) Löw.

Lee Irvin Smith, Herbert E. Ungnade, Harvey H. Hoehn und Stanley Wawzonek, *Die Chemie des Vitamins E. V. Die direkte Allylierung von Phenolen und Hydrochinonen*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Rk. zwischen Polyalkylphenolen u. -hydrochinonen mit Allyl-,  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl-, Geranyl- u. Phitylbromid. Allylbromid ist am reaktionsträgsten, es reagiert nicht mit Trimethylhydrochinon, auch nicht beim Erhitzen oder Hinzufügen eines Katalysators. Geranyl bromid reagiert am leichtesten, nämlich schon in der Kälte schnell, jedoch treten in erheblichem Umfang Nebenrk. auf. Allyl-,  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl- u. Phitylbromid reagieren mit Hydrochinon im Bombenrohr ohne Lösungsm. u. Katalysator zwischen 100—150°. Als Katalysator kann man  $ZnCl_2$ , als Lösungsm. Bzl., PAe. usw. verwenden, jedoch werden weder Ausbeute, noch Reinheitsgrad des Rk.-Prod. gesteigert. Zur Erzielung guter Ergebnisse ist es wichtig, reine Ausgangsmaterialien sorgfältigst vermischung zu verwenden u. das Bombenrohr senkrecht zu stellen. Bei Verwendung von  $\gamma,\gamma$ -disubstituierten Allylverb. werden stets Chromane erhalten, nur Allylbromid selbst liefert Cumarane. Trimethylhydrochinon (I) u. Allylbromid lieferte *2,4,6,7-Tetramethyl-5-oxycumaran* (II), ident. mit dem Prod., das man durch Red. des aus Trimethylchinon u. Acetessigester darstellbaren *2,4,6,7-Tetramethyl-5-oxycumarons* (III) erhält. Aus I u.  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylbromid erhält man *2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-oxychroman* (IV), ident. mit dem Prod., das man durch Einw. von Methyl-MgBr auf *5,7,8-Trimethyl-6-ox-3,4-dihydrocumarin* (V) erhält. I u. Phitylbromid gibt *d,l*- $\alpha$ -*Tocopherol*. Hydrochinone u. Phenole mit einer oder mehreren freien Stellen im Kern reagieren mit Allylhalogenverb. unter Bldg. eines Gemisches, wahrscheinlich von Cumaranen, Chromanen, allylierten Derivv. u. ihren HBr-Anlagerungsprodukten. So entsteht aus *2,3,5-Trimethylphenol* (VI) u. Allylbromid VII, VIII u. IX. Das Cumaran VII jedoch wurde aus dem Phenol VI erhalten durch Darst. des Allyläthers, dessen Umlagerung zum Trimethylallylphenol u. Ringschluß mit HBr u. Eisessig.



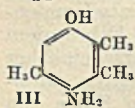
Versuche. Allgemeine Vers.-Bedingungen für die Allylierungen vgl. vorst. Referat. Nur in einzelnen Fällen wurde unter Rückfluß gekocht. *2,4,6,7-Tetramethyl-5-oxycumaran* (II),  $C_{12}H_{16}O_3$ , F. 130,5—131,5° nach W.-Dampfdest. u. anschließendem Umkrystallisieren aus Petroläther. *Acetat* von II,  $C_{11}H_{18}O_3$ , F. 72,5—73,5° aus verd. Äthylalkohol. — *2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-oxychroman* (IV),  $C_{14}H_{20}O_2$ , aus V mit Methyl-MgBr. Acetylierung lieferte das *Acetat* von IV,  $C_{16}H_{22}O_3$ , F. u. Misch.-F. 91,5—92°, aus Äthylalkohol. Chroman IV aus dem Hydrochinon I durch Erhitzen unter Rückfluß mit Isopren,  $ZnCl_2$ , in Eisessig 60 Min. lang. F. 94—94,5° aus Äthylalkohol. *Acetat* daraus F. 92,5—93,5°, aus PAe. u. verd. Methanol. — *2,3,5-Trimethylphenylallyläther* (X),  $C_{12}H_{18}O$ , farbloses Öl. Kp.<sub>0.1</sub> 59,2°, aus *2,3,5-Trimethylphenol* u. Allylbromid nach HURD (C. 1930. II. 57). — *2,3,5-Trimethyl-6-allylphenol* (XI),  $C_{12}H_{18}O$ , F. 49,5—50,5°, aus verd. A. weiße Nadeln. Darst. aus X durch Erhitzen unter Rückfluß 60 Min. lang zwischen 250—262°. Reinigung durch Fraktionieren unter 2—3 mm; Kp. 105—112°. — *2,4,6,7-Tetramethylcumaran* (VII),  $C_{12}H_{16}O$ , farbloses Öl, Kp.<sub>29</sub> 142—144°, aus XI durch Erhitzen mit wss. HBr in Eisessig 4 Stdn. unter Rückfluß. Der Rk.-Lsg. wurde das Cumaran mit niedrigsd. PAe. entzogen u. schließlich destilliert. (J. org. Chemistry 4. 305—10. Juli 1939.) Löw.

Lee Irvin Smith, Herbert E. Ungnade, Harvey H. Hoehn und Stanley Wawzonek, *Die Chemie des Vitamins E. VI. Addition von Dienen an Phenole und Hydrochinone.* (V. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen, ob die CLAISENSCHE Meth. (C. 1921. I. 680), Phenole mit Dienen bei Anwesenheit von Säurekatalysatoren zu Chromanen zu kondensieren, auch für polymethylierte Phenole u. Hydrochinone brauchbar sei. Sie fanden, daß nach gewisser Abänderung der CLAISENSCHEN Bedingungen die Meth. fast allg. anwendbar sei auf methylierte Phenole, Hydrochinone u. ihre Monoäther. Aus 2,3,5-Trimethylphenol u. Isopren entsteht mit trockenem HCl als Kondensationsmittel eine Mischung von dem Chroman III, dem Phenol IV<sub>a</sub> oder IV<sub>b</sub> u. dem Chroman V, einer Flüssigkeit. Die Struktur von IV liegt nicht fest, wahrscheinlicher ist IV<sub>b</sub>. V konnte wegen Mangel an Material nicht ganz rein erhalten werden. Kondensiert man 2,3,5-Trimethylphenol mit Isopren in Eisessig u. ZnCl<sub>2</sub> an Stelle von HCl, so erhält man III in guter Ausbeute. Ebenso ist HgCl<sub>2</sub> als Katalysator gut brauchbar. 2,2,5,7-Tetramethylchroman (VI) wurde aus 3,5-Dimethylphenol u. Isopren mit ZnCl<sub>2</sub> als Katalysator dargestellt. Hydrochinon selbst war unter den CLAISENSCHEN Bedingungen inaktiv gegen Diene. Hydrochinonmonomethyläther reagiert mit Dimethylbutadien in Eisessig u. HCl unter Bldg. von 2,2,3-Trimethyl-6-methoxychroman (VII), mit Isopren entsteht zunächst VIII, was sich mit alkoh. Kaliumacetat zu 2,2-Dimethyl-6-methoxychroman (IX) cyclisieren läßt. Trimethylhydrochinon reagiert mit Isopren in sd. Eisessig in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Bldg. von 2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-oxychroman (X). Die Struktur von X wurde durch seine Synth. aus 5,7,8-Trimethyl-6-oxo-3,4-dihydrocumarin (XI) u. Methyl-MgJ bewiesen. Aus Trimethylhydrochinon u. Phytadien läßt sich d,l- $\alpha$ -Tocopherol herstellen. F. des *Allophanats* 155°. Aus 2,5-Dimethylhydrochinon u. Isopren entsteht nur ein zähes Öl ohne konstanten Siedepunkt.



Versuchs o. Rk. zwischen 2,3,5-Trimethylphenol u. Isopren. Lsg. von Phenol u. Isopren in Eisessig wurde mit trockener HCl bei 0° gesätt., nach 36-std. Stehenlassen bei 0° u. anschließend bei Raumtemp. auf dem Dampfbad erwärmt, nach 60 Min. Überschuß von 40%ig. KOH hinzugefügt u. ausgeäthert. Reinigung des Rk.-Prod. durch fraktionierte Dest.: neben III wurde IV, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, F. 84—86°, weiße Nadeln aus PAe., erhalten. — 2,2,5,7,8-Pentamethylchroman (III), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, Kp. 104—110°, F. 40 bis 41° aus Methanol weiße Masse. a) aus dem Trimethylphenol u. Isopren durch Schütteln mit Zinkstaub in Eisessig u. Erwärmen, b) durch Erhitzen des Phenols mit Isopren u. HgCl<sub>2</sub> unter Rückfluß auf dem Dampfbad u. schließlich auf 240°. — 2,2,3-Trimethyl-6-methoxychroman (VII), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>10</sub>° 50—55°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5263, aus Hydrochinonmonomethyläther u. Dimethylbutadien durch Sättigen mit trockener HCl in Eisessig bei 0°, Stehenlassen bei Raumtemp. u. hernach Erwärmen auf dem Dampfbad. Dem Rk.-Gemisch wurde VII mit Ä. entzogen u. durch Dest. im Hochvakuum gereinigt. — 2,2-Dimethyl-6-methoxychroman (IX) u. 1-[o-Oxy-m-methoxyphenyl]-3-methyl-3-chlorbutan (VIII) aus Hydrochinonmonomethyläther u. Isopren durch Sättigung mit trockener HCl in Eisessig bei 0° wie oben. Reinigung durch fraktionierte Dest. bei 0,1 mm: IX, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 74—80°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5310, red. langsam alkoh. AgNO<sub>3</sub>-Lsg., schwach positive Phenolrk. nach FOLIN, schwach Orangefärbung mit kalter, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; VIII wurde durch 60 Min. langes Kochen mit Überschuß von Kaliumacetat in Methanol in das Chroman IX übergeführt, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5323. — 2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-oxychroman (X), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 94—94,5°, aus verd. Methanol. Aus Trimethylhydrochinon u. Isopren u. ZnCl<sub>2</sub> in Eisessig + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch mehrstd. Erhitzen auf 100°. Acetat, F. 92,5—93,5°. *Allophanat* C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>1</sub>N<sub>2</sub>, F. 209—211,5° unter Zersetzung. — *Phytadien*, durch Erhitzen von Phitylbromid im Hochvakuum, Kp.<sub>14</sub> 186—188°. —  $\alpha$ -Tocopherol, C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, aus Trimethylhydrochinon, Phytadien, absol. Ameisensäure u. Eisessig durch 3-std. Kochen. *Allophanat*, F. 155°. — Rk. zwischen 2,5-Dimethylhydrochinon u. Isopren. a) Das Hydrochinon wurde mit Isopren in Eisessig u. absol. Ä. bei 0° mit trockener HCl gesätt., dunkles, zähes Öl, das nicht dest. u. nicht kristallisiert. b) Hydrochinon u. Isopren mit ZnCl<sub>2</sub> in Eisessig wie bei VIII behandelnd. Dunkles, nicht destillierendes Öl, kristallisierbares Öl. (J. org. Chemistry 4. 311—17. Juli 1939.) Löw.

Lee Irvin Smith, J. W. Opie, Stanley Wawzonek und W. W. Prichard, *Die Chemie des Vitamins E*. VII. Darstellung von Chinonen aus Methylphenolen. (VI. vgl. vorst. Ref.) 3-Oxy pseudocumol (I) (dargestellt aus 3-Brompseudocumol) gibt bei Oxydation mit Bichromat Trimethylchinon. Die Überführung des 6-Oxy pseudocumols (II) auf diese Weise gelingt nur in Spuren. Vff. fanden, daß man das Phenol am besten nach FIESER (Org. Synthesen 17. 9) mit diazotierter Sulfanilsäure in stark alkal. Lsg. kuppelt u. die p-Oxyazoverb. mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl zum p-Aminophenol III reduziert.

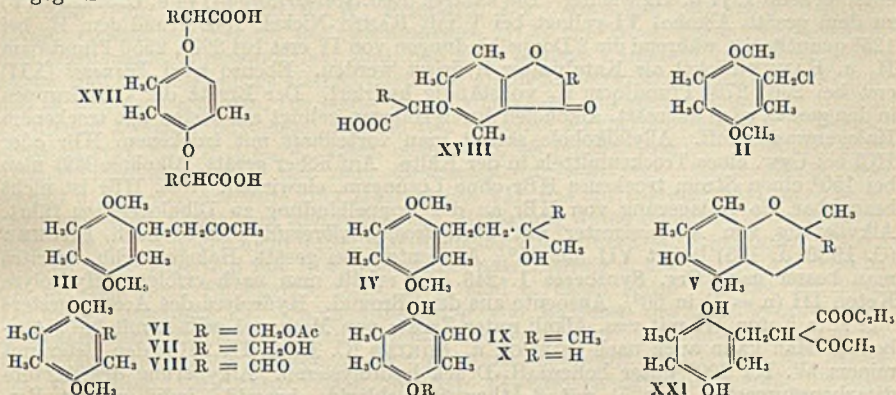


III wird, ohne isoliert zu werden, mit Überschuß von FeCl<sub>3</sub> versetzt u. das Chinon mit W.-Dampf abdestilliert. Ausbeute 90—95%. So erhält man aus 3,5-Dimethylphenol m-Xylochinon (F. 73—75°) in 74% Ausbeute, aus 2,5-Dimethylphenol p-Xylochinon (F. 123,5—125°) in 55% Ausbeute u. aus Monoxydurol Durochinon (F. 111—112°) in 60% Ausbeute. Dagegen entsteht aus o- u. m-Kresol das entsprechende Chinon nur in Spuren. Als Diazokomponente hat sich am besten diazotierte Sulfanilsäure bewährt. Diazotiertes Anilin kuppelt zwar mit Phenolen, aber die angeschlossene Red. verläuft nicht störungsfrei. Red. man statt mit SnCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, so läßt sich kein Chinon erhalten. Bei katalyt. Red. des Azokörpers u. darauffolgender Oxydation erhält man bestenfalls 43% Ausbeute an Chinon. Azokörper der Sulfanilsäure lassen sich gar nicht katalyt. reduzieren.

Versuche. 3-Oxy pseudocumol (I), F. 55—56° durch Erhitzen von 3-Brompseudocumol mit CuO u. Cu-Pulver, wss. NaOH 3 Stdn. lang auf 275°, Abkühlenlassen des Rk.-Gemisches u. W.-Dampfdestillation. Oxydation von I u. von Monoxydurol liefert 50% der Theorie an Chinon. — 6-Oxy pseudocumol (II). Kupplung von II mit diazotiertem Anilin verläuft zu 98%. Red. des Azokörpers u. anschließende Oxydation liefert in 20,8% Ausbeute das Chinon. Red. des Azokörpers durch 2-std. Erhitzen in 15%ig. NaOH u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (18 g in 100 ccm W.) auf 100° u. Oxydation liefert kein Chinon. Katalyt. Red. des Azokörpers in A. mit RANEY-Nickel bei 120° unter 2000 Pfund/qcm H<sub>2</sub>-Druck in der Bombe, nach 2 Stdn. zur Rk.-Mischung Überschuß von FeCl<sub>3</sub> hinzugeben u. das Chinon mit W.-Dampf destillieren. Kp.<sub>11</sub> 98—103°, Ausbeute 43%. Nimmt man an Stelle des A. W., so erhält man das Chinon in 41% Ausbeute. Die Rk. verläuft auch schon bei Raumtemp. unter hohem H<sub>2</sub>-Druck. (J. org. Chemistry 4. 318—322. Juli 1939.) Löw.

Lee Irvin Smith, Herbert E. Ungnade, J. W. Opie, W. W. Prichard, R. B. Carlin und E. W. Kaiser, *Die Chemie des Vitamins E*. VIII. Die Chlor-methylierung von Polymethylhydrochinonen und ihren Derivaten, Spaltung der Hydrochinonäther. (VII. vgl. vorst. Ref.) Bei den verschied. Synthesen von p-Oxyeumaranen u. -chromanen aus Hydrochinonen erschweren die freien OH-Gruppen die stufenweise Einführung der Seitenketten. Vff. versuchten daher, die OH-Gruppen möglichst zweckmäßig vorübergehend zu schützen. Aus dem Dimethyläther des Trimethylhydrochinons (I) konnte durch Chlormethylierung II u. durch anschließende Umsetzung mit Na-Acetessigester in guter Ausbeute Keton III erhalten werden. III sollte durch Grignardierung u. Entmethylierung des Carbinols IV unter Ringschluß in V übergeführt werden, es war jedoch auf keine Weise möglich, Keton III zu entmethylieren. Ein anderes brauchbares Ausgangsmaterial für die interessierenden Synthesen ist der Aldehyd VIII, der sich in guter Ausbeute aus I über II, das Acetat VI zum Carbinol VII u. anschließende Oxydation gewinnen läßt. VIII läßt sich entmethylieren durch vorsichtiges Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub>, jedoch erhält man ein Gemisch von VII, IX u. X, das sich nur schwer trennen läßt. Die den Methyläthern I, II, VI, VII, VIII entsprechenden Äthyläther XI, XII, XIII, XIV u. der Aldehyd XV setzen der Ätherspaltung noch viel größeren Widerstand entgegen. Mit AlCl<sub>3</sub> erhält man in schlechter Ausbeute ein Substanzgemisch, HBr in Eisessig reagiert zu langsam, HJ wirkt überhaupt nicht ein. Im Gegensatz zu den Methyl- u. Äthyläthern sind die Benzyläther gut spaltbar, aber die Schwierigkeit liegt hier in ihrer Darst., da Benzylhalogenide vornehmlich C-Bindungen an Stelle der gewünschten O-Bindung eingehen. Einw. von Benzylchlorid auf das Hydrochinon in Pyridin oder Alkali oder auf die Brommagnesiumverb. des Hydrochinons in Ä. führt in jedem Fall zu schwer trennbaren Gemischen, die hauptsächlich aus C-Benzylderiv. u. unverändertem Hydrochinon bestehen. In einem Falle, bei der Einw. von Benzylchlorid auf eine alkoh. Lsg. von Hydrochinon bei Anwesenheit von Carbonat wurde in geringer Menge Dibenzylläther erhalten. Ebenso zeitigte die Behandlung des Hydrochinons mit Phenyl diazomethan keine besseren Ergebnisse. Aus I, 1 Mol α-Bromessigester oder α-Brompropionsäurester u. Alkali erhält man nicht den Monoäther XVI, sondern ein Gemisch von dem Diäther XVII u. unverändertem I. XVII läßt sich cyclisieren zum p-Cumaranon XVIII, dieses ist aber nicht entalkylierbar. Das Säurechlorid von XVII wurde aus der Säure mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewonnen, es ließ sich nicht vollständig cyclisieren. Dagegen läßt sich das Cumaranon XVIII (R = H) leicht

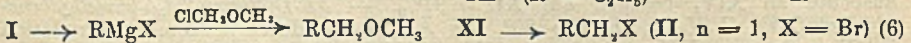
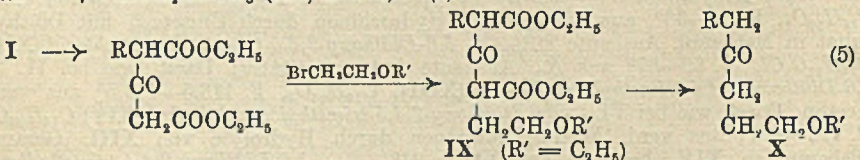
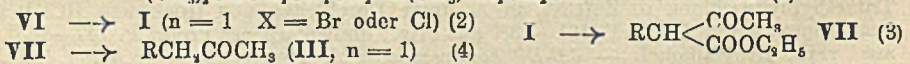
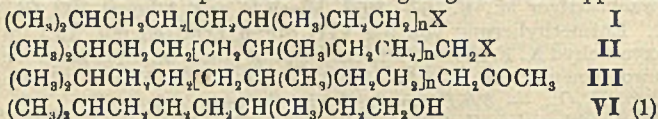
gewinnen durch Erhitzen der Säure auf 100° mit 85—95%<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ferner wurde versucht, die OH-Gruppen anstatt zu veräthern zu verestern. Aus dem Hydrochinon läßt sich gut das Diacetat XIX gewinnen, das unter sorgfältig eingehaltenen Bedingungen zu XX (Formel II, für OCH<sub>3</sub>:OCOCH<sub>3</sub>) chlormethyliert werden kann. Umsetzung von XX mit Natriumacetessigester führt zum Hydrochinonester XXI mit 40% Ausbeute. Von dieser Verb. ausgehend, ist der Weg frei zur Gewinnung des entsprechenden Ketons, Alkohols, Chromans analog III, IV (an Stelle von OCH<sub>3</sub>:OH) u. V. Während das Diacetat des Hydrochinons sich glatt bei 0° chlormethylieren läßt, bleibt das Dibenzoat selbst bei längerer Einw. von HCl in Formalin bei 40° unangegriffen.



Versuche. 3,6-Dimethoxy-2,4,5-trimethylbenzylchlorid (II), F. 67—68° (vgl. SMITH u. MAC MULLEN, C. 1936. II. 622). — 1-(3,6-Dimethoxy-2,4,5-trimethylphenyl)-butanon-3 (III), C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, F. 78—78,5, aus wss. A.; Darst. aus II u. Na-Acetessigester. Semicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 108—109°, aus wss. Äthylalkohol. — 3,6-Dimethoxy-2,4,5-trimethylbenzylacetat (VI) aus dem Chlorid II u. K-Acetat durch 60 Min. langes Kochen unter Rückfluß in Eisessig; Ausbeute 95%, F. 65—66°. — 3,6-Dimethoxy-2,4,5-trimethylbenzylalkohol (VII) aus VI durch Kochen mit alkoh. KOH, Ausbeute 95%, F. 120—121°. — 3,6-Dimethoxy-2,4,5-trimethylbenzaldehyd (VIII), aus VII durch Chromsäureoxydation in Eisessig, Ausbeute 83%, F. 83,5—84,5°. — SOMMELET-Rk. des Chlorids II (Kochen unter Rückfluß mit Hexamethylentetramin 12 Stdn. lang) führt zu wachsartiger M., F. 104—107°, Misch-F. mit Alkohol VII (F. 115—116°) = 107—108°. Entmethylierung von 5 g VIII durch Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> in Pae. lieferte 0,25 g Dioxyaldehyd X, F. 135—136°, Misch-F. mit einem aus dem Hydrochinon, Zn(CN)<sub>2</sub> u. HCl gewonnenen Präp. (F. 147—148°) = 139—141°. Ferner Aldehyd IX in 50% Ausbeute, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. — 3,6-Dioxy-2,4,5-trimethylbenzaldehyd (X), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Trimethylhydrochinon u. Zn(CN)<sub>2</sub> in Ä. unter Durchleiten von trockenem HCl bei Raumtemp., gelbes Prod., F. 131—138° aus Pae.; orangefarbenes Prod., F. 147—148°, aus verd. Äthylalkohol. — 3,6-Diäthoxy-pseudocumol, Pseudocumohydrochinon (XI), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 34—36°, aus A. aus dem Hydrochinon durch Umsetzen mit Diäthylsulfat in Methanol, Ausbeute 80%. — 3,6-Diäthoxy-2,4,5-trimethylbenzylchlorid (XII), C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>Cl, F. 86—87° aus Ä., Ausbeute fast quantitativ; Darst. wie bei II. — 3,6-Diäthoxy-2,4,5-trimethylbenzylacetat (XIII), C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, F. 113,5—114,5° aus verd. Aceton, Darst. wie bei VI. — 3,6-Diäthoxy-2,4,5-trimethylbenzylalkohol (XIV) C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, F. 112—113° aus verd. Aceton, gewonnen durch Hydrolyse von XIII. Gesamt- ausbeute an XIV, bezogen auf XII = 91%. — 3,6-Diäthoxy-2,4,5-trimethylbenzaldehyd (XV) C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, F. 99—100° aus Ä.; Darst. durch Chromsäureoxydation in Eisessig von XIV. Ausbeute 60%, farblose Verb.; wird beim Stehen im Licht gelb. — 3,6-Dibenzoyloxypseudocumol, Pseudocumohydrochinondibenzyläther (XVI), C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, F. 72,5—73,5° aus verd. A.; aus dem Hydrochinon durch Umsetzen mit Benzylchlorid u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Aceton u. Reinigen durch Dest., Kp.<sub>10</sub>° 153 bis 160°. — Dicarboxymethyläther von Pseudocumohydrochinon (XVII, R = H) aus dem Hydrochinon, Na-Äthylat u. 2 Mol α-Brompropionsäureester. F. 205—206° aus Wasser. — 5-Carbomethoxy-4,6,7-trimethylcumaranon (XVIII, R = H), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> durch Erwärmen von XVII mit 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 211—213°. Der Dipropionsäureäther (XVII, R = CH<sub>3</sub>) aus dem Hydrochinon, Na-Äthylat u. 2 Mol α-Brompropionsäureester; rotes Öl, das nicht krystallisiert. 3,6-Diacetoxy-2,4,5-trimethylbenzylchlorid (XX), C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Cl, F. 150—151° aus niedrigsd. Pae. aus dem Diacetat des Pseudo-

cumohydrochinons (XIX) Formalin u. HCl, unter Durchleiten von trockener HCl bei 10 bis 20°. — (3,6-Dioxy-2,4,5-trimethylbenzyl)-acetessigester (XXI), C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, F. 135—136°, weiße Platten aus Ä.-P.Ae., durch Umsetzen des Benzylchlorids XX mit Na-Acetessigester in Bzl.-Suspension. Ausbeute 40%. (J. org. Chemistry 4. 323—33. Juli 1939.) Löw.

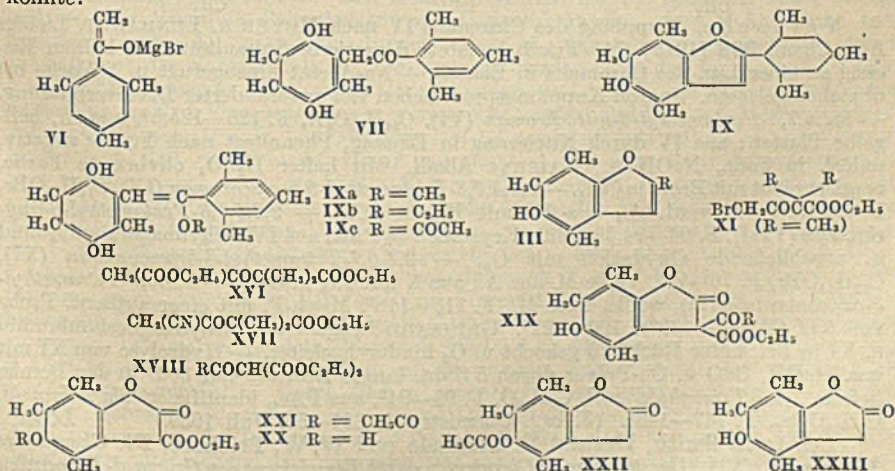
Lee Irvin Smith, Herbert E. Ungnade, F. L. Austin, W. W. Prichard und J. W. Opie, *Die Chemie des Vitamins E. IX. Darstellung von langkettigen Halogeniden und Ketonen, die sich aus Isopentaneinheiten aufbauen.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Im Hinblick auf Tocopherolsynth. ist die Darst. von Halogenverb. u. Ketonen entsprechend I, II u. III wichtig. Die katalyt. Red. von Geraniol (IV) u. Citronellol (V) zu dem gesätt. Alkohol VI gelingt bei V mit RANEY-Nickel, 1900 Pfund/qcm H<sub>2</sub> bei 125° quantitativ, während die 2 Doppelbindungen von IV erst bei 200°, 2550 Pfund/qcm H<sub>2</sub> u. RANEY-Nickel als Katalysator hydriert werden. Ebenso wird Farnesol (XII) erst bei 200° 2700 Pfund/qcm H<sub>2</sub> vollständig hydriert. Der Ersatz der OH-Gruppen in den gesätt. oder ungesätt. Alkoholen durch Halogen gelingt am besten mit trockenem Halogenwasserstoff. Allylalkohole sättigt man vorteilhaft mit trockenem HBr oder HCl bei Ggw. eines Trockenmittels in der Kälte. Auf höher gesätt. Alkohole läßt man bei 150° einen Strom trockenes HBr ohne Lösungsm. einwirken. Wss. HBr ist nicht brauchbar, da Anlagerung von HBr an die Doppelbindung zu Dihalogeniden führt. Alkylierung von Acetessigester mit Perhydrogeranyl bromid (Rk. 3) nach FISCHER (C. 1930. I. 195) liefert VII mit 45% Ausbeute. Bei gesätt. Halogenverb. arbeitet man besser nach Org. Synthesen 1. 243. So erhält man nach erfolgter Hydrolyse Keton III (n = 1) in 60% Ausbeute aus dem Bromid. Hydrolyse des Acetessigesters VII zum Keton III mit wss. Alkali unter Zusatz von Methanol gelingt mit 28% Ausbeute. Man kann auch nach CONNOR u. ADKINS (C. 1932. II. 2814) den Ester mit reinem W. bei 200° unter hohem H<sub>2</sub>-Druck hydrolysieren. Alkylierung des Acetondicarbon säureesters (Rk. 5) mit β-Äthoxyäthylchlorid, -bromid, -jodid u. mit Perhydrogeranyl bromid gelingt nur mit sehr geringen Ausbeuten. Äthoxyäthylchlorid reagiert nicht, das -jodid u. -bromid mit 30% Ausbeute. Umwandlung der C<sub>10</sub> - in C<sub>11</sub>-Halogenverb. (Rk. 6). Sowohl Cl-, als auch Br-Verb. reagieren mit Mg unter N<sub>2</sub> zu RMgX, das sich gut mit Chlormethyläther umsetzt. Die Chlorverb. reagiert langsamer mit Mg, jedoch beträgt die Ausbeute an Äther XI 70%, dagegen beim Bromid nur 56%. Spaltung von XI zu II gelingt nicht mit 48%ig. wss. HBr. 48%ig. HBr in Eisessig u. Essigsäureanhydrid als Lösungsm. spaltet zwar, aber man erhält beträchtliche Mengen C<sub>11</sub>-Alkoholacetat nebenbei. Am besten führt man XI mit trockenem HBr bei 135° in das Bromid II über, eine Meth. der Ätherspaltung, die allg. anwendbar ist, wenn der Äther u. das entsprechende Bromid genügend hohe Kpp. haben.



Versuche. Perhydrogeraniol aus Geraniol. Kp.<sub>9</sub> 98—99°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4379. Ausbeute 90%. — Perhydrofarnesol aus Farnesol, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4422, Ausbeute 90%. — Perhydrogeranyl bromid, Kp.<sub>8</sub> 80—90, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4543, 1,4549. — Geranyl bromid, Kp.<sub>0,05</sub> 45—46°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5031. — Perhydrogeranylchlorid, Kp.<sub>12</sub> 88—89°. — α-Perhydrogeranylacetessigester (VII), C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, farbloses Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 95—96°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4427. — Perhydrogeranylacetone (Hexahydropseudojonon) (III), C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>10</sub> 120—123°, n<sub>D</sub><sup>22,5</sup> = 1,4320 aus VII durch Hydrolyse. — β-Äthoxyäthylchlorid nach DARZENS (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 152 [1911]. 1601), Kp. 106—109°. — β-Äthoxyäthyl bromid aus α-Oxyäthyläther u. PBr<sub>3</sub>, Kp.<sub>7,39</sub> 126—127°. — β-Äthoxyäthyljodid aus dem Chlorid durch Umsetzen mit NaJ, Kp. 151—154°. — Äthoxyäthylacetondicarbon säure ester, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>17</sub> 108—114° aus Acetondicarbon säure ester, Na-Acetat durch

Alkylierung mit dem Jodid u. Bromid. Das Chlorid reagiert nicht. — *Perhydrogeranylacetonidcarbonsäureester* (VIII), aus Acetonidcarbonsäureester durch Alkylierung mit Perhydrogeranyl bromid, gelbes Öl,  $Kp_{0,1}$  145—155°,  $n_D^{20} = 1,4441$ . Alkylierung von Äthoxyäthylacetonidcarbonsäureester mit Perhydrogeranyl bromid zu IX,  $C_{23}H_{42}O_6$ ,  $n_D^{20} = 1,4350$ ,  $Kp_{0,1}$  116—160°. — *4,8-Dimethyl-1-methoxyanonan, Methyl-4,8-dimethylnonyläther* (XI),  $C_{12}H_{24}O$ ,  $n_D^{20} = 1,4240$ ,  $Kp.$  94—94,5° aus Tetrahydrogeranylmagnesiumbromid u. Chlormethyläther. Spaltung von XI zu Perhydrogeranylcarbonylbromid (II), mit 48%ig. HBr in Eisessig u. Essigsäureanhydrid gibt Mischung von unverändertem Äther, Acetat des  $C_{11}$ -Alkohols u. dem gewünschten Bromid. (J. org. Chemistry 4. 334—41. Juli 1939.) Löw.

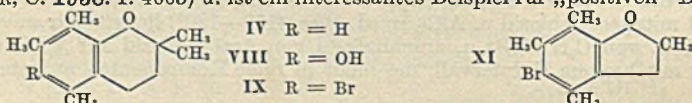
**Lee Irvin Smith** und **W. W. Prichard**, *Die Chemie des Vitamins E. X. Die Reaktion zwischen Chinonen und Metallolenaten*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Die Tatsache, daß Tocopherole Chromanderivv. sind, daß auch analoge Cumarane biol. E-Aktivität zeigen, daß 5- u. 6-gliedrige Heterocyclen sehr ähnliche Absorptionsspektren aufweisen, ließ es wichtig erscheinen, für beide Typen von Verb. eindeutige Synth. zu finden. Zu diesem Zweck untersuchten Vff. die Rk. zwischen alkylierten Chinonen u. Metallolenaten (vgl. SMITH u. a., J. Amer. chem. Soc. 48 [1926]. 1693; C. 1936. II. 622). Trimethylechinon reagiert mit dem *Brommagnesiumenolat* von *Acetomesitylen* (VI) schnell u. in guter Ausbeute zum *Hydrochinon* VII, das ein Diacetat VIII, aber keine Carbonylderivv. bildet, was sich durch ster. Hinderung durch den Mesitylrest erklären läßt. Aus VII läßt sich nicht durch  $H_2O$ -Abspaltung das *Cumaron* IX gewinnen. Durch Kochen unter Rückfluß mit HCl in Methanol oder Eisessig entstehen aus VII Verb., die wahrscheinlich Enolderivv. (IXa, b, c) sind u. deren Natur von der Wahl des Lösungsm. abhängig ist. Durch Umsetzung von Enolaten des  $\alpha, \alpha$ -disubstituierten Acetessigesters mit Chinon sollten eideutig Cumarane oder Cumarone mit  $\alpha$ -ständiger verzweigter Seitenkette entstehen. Der  $\alpha$ -Bromacetessigester (XI) konnte mit keiner der versuchten GRIGNARD-Verbb. (Phenyl- u. Mesitylmagnesiumbromid, Phenylcadmiumchlorid) zur Enolisierung u. damit zur Kondensation mit dem Chinon gebracht werden. Auch die Verb. XVI u. XVII, deren  $\gamma$ -ständiges akt. H-Atom die Enolisierung erleichtern sollte, kondensierten sich nicht bei Anwesenheit von Äthylmagnesiumoxyd mit Trimethylechinon. Vff. hofften, daß Acylmalonsäureester (XVIII) gut in Enolate übergeführt werden könnten, diese mit dem Chinon unter Bldg. von Isocumaron (XIX) reagieren würden u. schließlich das *Cumaron* III erhalten werden könnte. *Isobutyrylmalonester* reagiert zwar mit dem Chinon in Ggw. von  $C_2H_5ONa$  oder  $MgO$ , jedoch entstand der *Isocumaronester* XX unter Eliminierung der Isobutyrylgruppe. Die Struktur von XX wurde bewiesen durch die Synth. aus dem Chinon mit Malonester, durch Bldg. eines *Acetats des Isocumarons* (XXII) nach der Hydrolyse des Acetats von XX (XXI). Bei der Hydrolyse von XX entstand auch *Isocumaron* (XXIII). Durch Acylierung von XX zu XIX hätte schließlich III erhalten werden können, jedoch wurden nur Verb. der Art XXI erhalten. Acylierung von XXI lieferte stets XXII. Behandlung von XXII mit Acetylchlorid u.  $AlCl_3$  in sd. PAe. (110—120°) lieferte nur unverändertes XXII. Einw. von  $C_2H_5MgBr$  u. anschließend von Acetylchlorid auf XXII ergab eine Mischung mit breitem F.-Intervall, die nicht in reine Komponenten aufgeteilt werden konnte.





Versuche. 3,6-Dioxy-2,4,5-trimethylphenylacetomesitylen (VII), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, F. 148 bis 148,5°, glänzende, weiße Nadeln aus Bzl. u. verd. Essigsäure. Zur äther. Lsg. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr wurde unter Rühren Acetomesitylen hinzugefügt; Ausscheidung des kryst. Enolates unter Wärmeentwicklung. Nach 40 Min. Trimethylchinon eintragen, Lsg. wird blaugrün, nach 12 Stdn. mit HCl bei 0° versetzen. Diacetat (VIII), C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>, aus VII, F. 169—170°, aus PAc., Phenoltest nach FOLIN negativ. Enolderiv. IXb, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, F. 160—161,5°, weiße, feste M. aus PAc., aus VII durch Erhitzen mit HCl in Äthylalkohol. Methyläther (IXa), C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, F. 158—159°, aus PAc., aus VII mit HCl in Methanol wie bei IXb. Acetat (IXc), C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, F. 149,5—150°, aus Petroläther. — 2-Carbithoxy-4,6,7-trimethyl-5-oxycumaranon (XX), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, F. 111—112°, weiße, feste M. aus PAc., a) aus Isobutyrylmalonester (XVIII, R = iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa u. Trimethylchinon, b) an Stelle von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa Suspension von gepulvertem Na in Ä. oder Magnesiumoxyd. Acetat (XXI), C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, aus XX, F. 101—103°, aus Petroläther. — 4,6,7-Trimethyl-5-oxycumaranon (XXIII), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, F. 195—196°, aus XX mit HCl in Eisessig; Acetat (XXII), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 166—167°, aus verd. Essigsäure. (J. org. Chemistry 4. 342—50. Juli 1939.) Löw.

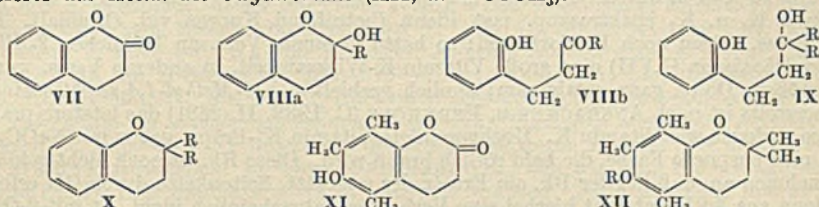
Lee Irvin Smith, Harvey H. Hoehn und Herbert E. Ungnade, *Die Chemie des Vitamins E*. XI. Einführung der p-Oxygruppe in Chromane und Cumarane. (X. vgl. vorst. Ref.) Vff. versuchten die Synth. von p-Oxychromanen u. -cumaranen ausgehend von Phenolen, durch Ringschluß zum heterocyel. Syst. u. Einführung der OH-Gruppe p-ständig zum Brücken-O-Atom. Als Modellsbstanz diente 2,3,5-Trimethylphenol, das durch Kondensation mit Isopren in guter Ausbeute das Chroman IV, F. 40—41°, lieferte (vgl. 6. Mitt.). 3 Methoden zur Einführung der OH-Gruppe kamen in Frage: 1. Die Einführung einer NH<sub>2</sub>-Gruppe durch Nitrierung oder 2. die Kupplung mit einer Diazoverb., anschließende Red. u. Überführung in VIII durch milde Oxydation zum Chinon, nachfolgende Red. u. Ringschluß; 3. über die Bromverb. IX, entweder durch Oxydation der GRIGNARD-Verb. aus IX oder durch Hydrolyse von IX mit heißem Alkali unter Druck. IV koppelt mit diazotierter Sulfanilsäure nur langsam u. lieferte nur Spuren einer Azoverbindung. Nitrierung ergab in guter Ausbeute einen Mononitrokörper, der extrem widerstandsfähig gegen Red.-Mittel u. nur von Na in Isobutanol angegriffen wurde unter Bldg. eines Öles, das nicht kryst. werden konnte. Bromierung von IV in CCl<sub>4</sub> lieferte in guter Ausbeute IX, dessen GRIGNARD-Verb. durch Oxydation mit O<sub>2</sub>, Hydrolyse der Metallverb. zu Chroman VIII, F. 94—94,5°, in schlechter Ausbeute führte. Bromierung von 2,4,6,7-Tetramethylcumaron (X) in CCl<sub>4</sub> lieferte in guter Ausbeute die Monobromverb. XI, durch Einw. von O<sub>2</sub> entstand ein Phenol in geringer Menge, F. 115—118°, Misch-F. mit dem bekannten 2,4,6,7-Tetramethyl-5-oxycumaron (F. 129 bis 130°): 120—122°. Beim Erhitzen von XI mit 10%<sub>0</sub>ig. NaOH auf 300° in der Bombe entstand 2,3,5-Trimethylphenol, identifiziert durch Analyse u. seine Dibromverb.; diese Rk. verläuft parallel der Einw. von heißem HJ auf Tocopherole (JOHN, DIETZEL, GÜNTHER, C. 1938. I. 4663) u. ist ein interessantes Beispiel für „positiven“ Bromeffekt.



Versuche. Kupplung des Chromans IV nach MEYER u. LENHARDT, Liebigs Ann. Chem. 398 [1913]. 74. Frisch bereitete diazotierte Sulfanilsäure in kaltem Eisessig zu einer Lsg. des Chromans in Eisessig + Na-Acetat hinzugefügt u. 1 Woche bei 0° stehen gelassen. Spuren Kupplungsprod. neben viel unveränderter Diazoverbindung. — 2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-nitrochroman (VI), C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, F. 125—125,5°, aus A., hellgelbe Platten; aus IV durch Nitrierung in Eisessig, Phenoltest nach FOLIN negativ, unlösl. in Soda, NaOH u. CLAISSENS Alkali. Mit kalter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olivbraune Farbe, reagiert nicht mit Brom in CCl<sub>4</sub>. — 2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-bromchroman (IX), C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>OBr, F. 69—70°, aus verd. A., aus IV mit Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>. — 2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-oxychroman (VIII), F. 94—94,5°, weiße Krystalle aus PAc., aus IV, Äthylmagnesiumbromid u. anschließende Oxydation mit O<sub>2</sub>. — 2,4,6,7-Tetramethyl-5-bromcumaron (XI), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>OBr, F. 76—77°, weiße M. aus A., aus X mit Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>. — 2,4,6,7-Tetramethyl-5-oxycumaron (XII), weiße, feste M., F. 115—118°, Misch-F. mit einer authent. Probe von XII (F. 129—130°): 120—122°. GRIGNARD-Reagens aus Äthylmagnesiumbromid u. XI in Bzl. unter Rückfluß gekocht u. O<sub>2</sub> hindurchgeleitet. — Hydrolyse von XI mit wss. NaOH, CuO u. Cu-Pulver durch 5 Stdn. langes Erhitzen auf 300° in der Bombe lieferte 2,3,5-Trimethylphenol, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O, F. 93—94°, aus PAc., identifiziert als Dibromid, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OBr<sub>2</sub>, F. 147—148°. (J. org. Chemistry 4. 351—57. Juli 1939.) Löw.

Lee Irvin Smith, Herbert E. Ungnade und W. W. Prichard, *Die Chemie des Vitamins E*. XII. Darstellung von Chromanen durch Einwirkung von Grignard-Reagenzien

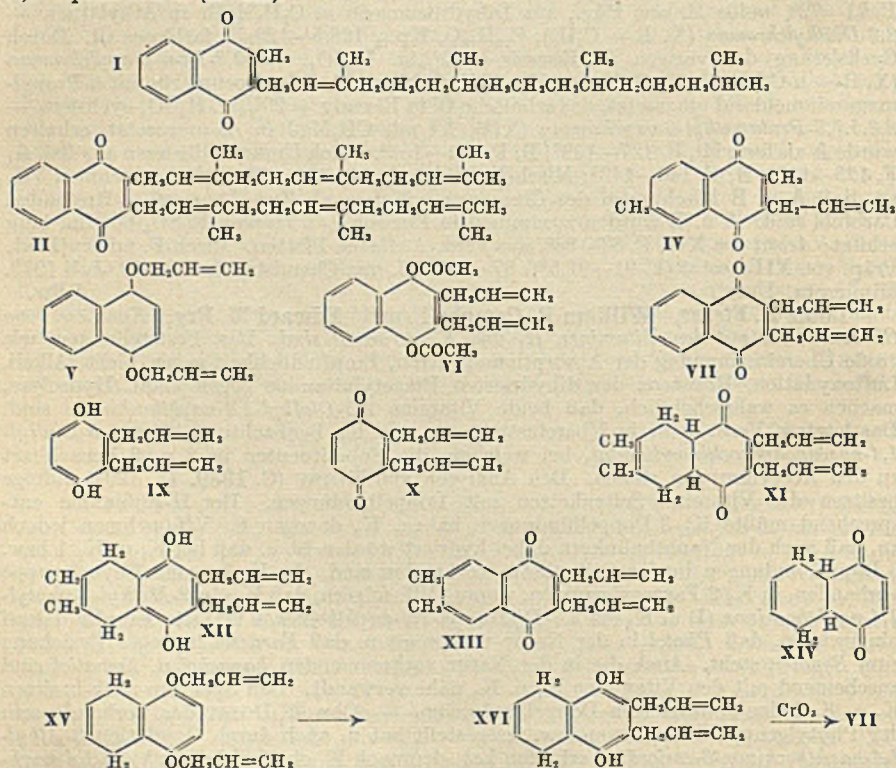
auf Dihydrocumarine. (XI. vgl. vorst. Ref.) Vff. hofften, durch Einw. von GRIGNARD-Reagens auf Dihydrocumarin VII zum phenol. Carbinol IX u. zum 2,2-disubstituierten Chroman X über die Zwischenstufen VIIIa u. VIIIb zu gelangen, u. vielleicht VIIIb abzufangen, was im Hinblick auf eine Tocopherolsynth. wichtig wäre; es war jedoch nicht möglich, das Keton VIIIb zu isolieren. Es wurden nur IX u. X als erste Isolierungsprodd. gefaßt. Aus VII wurde in guter Ausbeute IX ( $R = C_2H_5$ ) erhalten. Mit Eisessig u. 20%ig.  $H_2SO_4$  ging es in das Chroman X ( $R = C_2H_5$ ) über. Ebenso konnte bei Einw. von n-Propylmagnesiumchlorid zwar das Carbinol u. Chroman, nicht aber das Keton erhalten werden. X wurde auch aus Phenol u. Isopren hergestellt. Aus 5,7,8-Trimethyl-6-oxy-3,4-dihydrocumarin (XI) u. Methylmagnesiumjodid entstand das Carbinol vom F. 151—152°, das beim Umkrystallisieren teilweise zum Chroman XII ( $R = H$ ), F. 94—94,5°, cyclisiert wurde. Vollständige Cyclisierung u. Acetylierung lieferte das Acetat des Oxychromans (XII,  $R = COCH_3$ ).



Versuche. 5-(o-Oxyphenyl)-3-äthyl-3-oxypentan (IX,  $R = C_2H_5$ ),  $C_{13}H_{20}O_2$ , F. 71—72°, weiße M. aus PAc., aus Dihydrocumarin u.  $C_2H_5MgBr$  in Äthyläther. — 2,2-Diäthylchroman (X,  $R = C_2H_5$ ),  $C_{13}H_{18}O$ , Kp.<sub>12</sub> 128,5—129,5°, farbloses Öl. Durch Cyclisierung des vorigen in Eisessig + 20%ig.  $H_2SO_4$ . — 2,2-Di-n-propylchroman (X,  $R = n-C_3H_7$ ),  $C_{15}H_{22}O$ , Kp.<sub>15</sub> 153—154°, farbloses Öl, Dihydrocumarin mit n-Propylmagnesiumchlorid umgesetzt, das erhaltene Öl in Eisessig + 20%ig.  $H_2SO_4$  cyclisiert. — 2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-oxychroman (XII), XI mit  $CH_3MgJ$  in A. umgesetzt, erhalten wurde A als feste M., F. 127—129°; B, F. 151—152°. Nach Umkrystallisieren aus Bzl. A, F. 125—127°, B, F. 146—149°; Misch.-F. beider Verb. 131—138°. Daher nehmen Vff. an, daß A u. B Mischungen des Chromans mit dem als Zwischenprod. auftretenden Carbinol sind. A u. B wurden zusammen in Eisessig + 1 Tropfen  $H_2SO_4$  60 Min. lang erhitzt: Acetat von XII, F. 87—88°, aus verd. A. flache Platten. Misch.-F. mit authent. Präp. von XII-Acetat (F. 91—91,5°): 87—88°. (J. org. Chemistry 4. 358—62. Juli 1939. Minnesota, Univ.) Löw.

Louis F. Fieser, William P. Campbell und Edward M. Fry, *Synthese von Chinonen, die mit den Vitaminen K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> verwandt sind*. Bes. Feststellungen, wie große Übereinstimmung der Absorptionsspektren, Empfindlichkeit gegen Licht, Alkali, Luftoxydation, Resistenz der dihydrierten Diacetylvitamine gegen alkal. Hydrolyse, machen es wahrscheinlich, daß beide Vitamine 2,3-Dialkyl-1,4-naphthochinone sind. Das letztere Verh. steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung beim 2,3-Dialkyl-1,4-naphthohydrochinondiäacetat, bei welchem die Substituenten in 2 u. 3 benachbart zu den Acetylgruppen stehen. Den Analysen von DOISY (C. 1939. II. 1291) zufolge besitzen die Vitamine Seitenketten mit Doppelbindungen. Der H-Aufnahme entsprechend müßte K<sub>1</sub> 3 Doppelbindungen haben, K<sub>2</sub> dagegen 8. Vff. nehmen jedoch an, daß auch der Naphthalinkern dabei hydriert worden ist u. daß bei K<sub>1</sub> u. K<sub>2</sub> 1 bzw. 6 Doppelbindungen in der Seitenkette vorhanden sind. In K<sub>1</sub> ist eine Phetylgruppe vorhanden, in K<sub>2</sub> 2 Farnesylgruppen, woraus Vff. folgern, daß K<sub>1</sub> ein 2-Methyl-3-phytyl-1,4-naphthochinon (I) u. K<sub>2</sub> ein 2,3-Difarnesyl-1,4-naphthochinon (II) ist. Es wird darauf hingewiesen, daß Phytol in der Natur vorkommt u. daß Farnesol in enger Beziehung zum Squalen steht. Auch die in der Natur vorkommenden Lapachol u. Lomatol sind anscheinend mit den Vitaminen K<sub>1</sub> u. K<sub>2</sub> nahe verwandt. Den Spektren nach besitzen K<sub>1</sub> u. K<sub>2</sub> keine konjugierten Doppelbindungen. — Obwohl DOISY das Vorhandensein der Phetylgruppe durch Ozoneinw. festgestellt hat u. auch durch Oxydation 2-Äthyl-1,4-naphthochinon-3-essigsäure erhalten hat, demnach K<sub>1</sub> ein 2-Äthyl-3-phytyl-1,4-naphthochinon wäre, befürworten Vff. für K<sub>1</sub> die Formel I, bes. da Verb. mit  $C_2H_5$ -Gruppen bisher in der Reihe noch nicht beobachtet worden sind. — Zu Modellsbstanzten gelangten Vff. auf folgendem Wege: 2-Allyl-1,4-naphthochinon wurde erhalten aus 2-Allyl-1-naphthol durch Kuppelung mit diazotierter Sulfanilsäure, Red. mit  $Na_2S_2O_4$  u. Oxydation mit  $FeCl_3$ . Durch Red. u. erneute Oxydation entstand das 2-n-Propyl-derivat. Ebenso wurde 2,6-Dimethyl-8-naphthol (III) über den Allyläther in das 3-Allyl-derivat u. weiter in 2,6-Dimethyl-3-allyl-1,4-naphthochinon (IV) übergeführt. Zu Modellsbstanzten entsprechend II wurde wie folgt verfahren: 1,4-Dialkyl-naphthohydrochinon-

äther (V) wurde durch Erhitzen mit Acetanhydrid u. Diäthylanilin in VI umgewandelt, wobei das empfindliche Hydrochinon durch die Acetylierung geschützt wurde. Die Hydrolyse zu VII gelang nach DOISY (C. 1939. II. 1291) durch  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  u. Oxydation in Ä. mit Luft oder  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Ein anderer Weg war folgender: *Hydrochinondiäthyläther* (VIII) wurde durch Erhitzen in Paraffin in das *2,3-Isomere* (IX) umgelagert (als Nebenprod. entstand das *2,5-Isomere*), das mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  oxydiert das entsprechende *Chinon* (X) liefert. X wurde mit *2,3-Dimethylbutadien* zu XI kondensiert u. dieses durch  $\text{HCl}$  zu XII isomerisiert. XII mit  $\text{CrO}_3$  bei  $90-100^\circ$  oxydiert, liefert XIII. Die obige Diensynth. ermöglicht es, beliebige Substituenten in den benzenoiden Kern des Naphthochinons einzuführen; z. B. läßt sich das Anlagerungsprod. von Butadien an Chinon (XIV) leicht umwandeln in das *5,8-Dihydro-1,4-naphthohydrochinon*, das mit Allylbromid in Ggw. von Pottasche den Äther XV bildet. In Paraffin erfolgt Umlagerung zu XVI u. durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  die Verb. VII. — Nach DOISY sind die Vitamine  $\text{K}_1$  u.  $\text{K}_2$  spektroskop. fast ident. (betreffend Kurven vgl. Original). Die biol. Verss. zeigen noch Unklarheiten; so hatte in einem Vers. an Hühnchen *2-Allyl-1,4-naphthochinon* (XVII) eine große Vitamin K-Wirksamkeit, in anderen Verss. waren viel größere Dosen ganz unwirksam; ähnlich verhielt sich *2-Methyl-1,4-naphthochinon*. Andererseits ist nach ANSBACHER u. FERNHOLZ (C. 1939. II. 2681) das letztere prakt. ebenso wirksam wie Vitamin K. Hochgereinigte Vitamin  $\text{K}_1$ -Präpp. geben mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in A. eine purpurne Farbe, die bald rötlich braun wird. Diese Rk. ist noch nicht geklärt. Vff. nehmen an, daß bei der Rk. ein Ersatz der ungesätt. Seitenkette durch OH erfolgt ist, denn aus XVII entsteht hierbei eine Verb., die wahrscheinlich ident. ist mit *2-Oxy-1,4-naphthochinon* (XVIII).



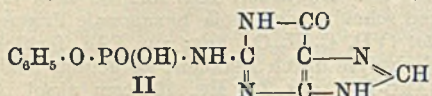
Versuche. (Alle FF. korrigiert.) *2-Allyl-1,4-naphthochinon* (XVII),  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , *2-Allyl-1-naphthol* wurde erhalten aus  $\alpha$ -Naphthol durch Alkylierung u. Umlagerung nach CLAISEN, Kp.,  $144^\circ$ . Durch Kuppelung mit diazotierter Sulfanilsäure u. Spaltung entsteht *2-Allyl-4-amino-1-naphtholhydrochlorid* (XIX),  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ONCl}$ , das durch Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$  in konz.  $\text{HCl}$  in XVII übergeht, gelbe Nadeln, F.  $36-36,5^\circ$ ; dunkelt rasch am Licht, leicht lösl. in Ä. u. A., wenig in PAe. u. Wasser. Purpurfarbig durch  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in A., nach 1 Min. rot; durch Zusatz von Säure zu der roten Lsg. fällt ein gelatinöser Nd. aus. Setzt man der alkoh. Lsg. einige Tropfen  $30\%$ ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu u. äthert

nach dem Verdünnen mit W. aus, so erhält man eine gelbe Substanz vom F. 178—180°. Misch-F. mit XVIII vom F. 186—188° ist 180—181°. — 2-*n*-Propyl-1,4-naphthochinon, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus XIX durch Red. u. Oxydation mit FeCl<sub>3</sub>; aus PAe. F. 38—39,5°. — 2,7-Dimethyl-3-allyl-1,4-naphthochinon (X<sub>3</sub>), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; aus III entsteht mit Allylbromid der Allyläther, der durch Erhitzen mit Dimethylanilin übergeht in 2,6-Dimethyl-3-allyl-8-naphthol, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O, Kp.<sub>2</sub> 152—157°; dunkles Öl. Durch Einführung einer NH<sub>2</sub>-Gruppe (s. oben) entsteht das 2,6-Dimethyl-7-allyl-5-amino-8-naphthol; Hydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O·NCl·3 H<sub>2</sub>O; farblose Nadeln. Vorst. Verb. gibt durch Oxydation mit FeCl<sub>3</sub> in konz. HCl XX; ölig, beim Abkühlen gelbe Nadeln, F. 42—42,5°; mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in A. entsteht eine tiefblaue Lsg., die erst purpurfarbig, dann braun wird. — 2,3-Diallyl-1,4-naphthochinon (VII), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. 6,1 g α-Naphthohydrochinon werden mit 6,5 cem Allylbromid u. 10,4 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20 cem Aceton 15 Min. gekocht; die Lsg. wird leicht dunkel; sie wird mit Ä. extrahiert, dieser mit etwas Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg. geschüttelt; Rückstand erstarrt in fester CO<sub>2</sub>; nach Zusatz von PAe. wird V, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, abfiltriert; aus PAe. farblose Blättchen, F. 49,5—50°. 3 g von V werden in 3 cem Acetanhydrid u. 3 cem Diäthylanilin 5 Stdn. im H-Strom auf 200—210° erhitzt. Die äther. Lsg. hiervon wird mit verd. HCl geschüttelt. Aus dem Ä.-Rückstand scheiden sich große hexagonale Prismen von 2,3-Diallyl-1,4-naphthohydrochinondiäacetat (VI), C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus; aus PAe. farblose Prismen, F. 92,5—93°. VI widersteht der Hydrolyse durch Alkalien; sie gelingt leicht mit GRIGNARD-Reagens: Zu einer GRIGNARD-Lsg. aus 3 g Mg, 100 cem absol. Ä. u. viel CH<sub>3</sub>Br fügt man 2,86 g VI u. kocht 45 Minuten. Nach der Zers. mit 25%/ig. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. wurde die äther. Lsg. 15 Min. mit 2,05 g Ag<sub>2</sub>O behandelt. Man erhält ein dunkles Öl, das in der Kälte zu VII erstarrt; aus A. glänzend gelbe Blättchen, F. 29 bis 30°; leicht lösl. in PAe., wenig in Wasser. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht eine gelbe bis braune Lösung. Wird VII in alkoh. Lsg. mit wenig 10%/ig. KOH versetzt, so färbt sich die Lsg. rot; mit Ä. konnte 2-Oxy-3-allyl-1,4-naphthochinon, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, isoliert werden; aus Ligroin gelbe Prismen, F. 115—116°. Keine F.-Depression mit einem synthet. hergestellten Produkt. — Darst. von Diallylbenzochinonen. Hydrochinondiälyläther (VIII). 44 g Hydrochinon werden in 200 cem Aceton mit 96,8 g Allylbromid u. 112 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 9 Stdn. gekocht; erhalten 52 g Äther; farblose Platten, F. 33 bis 34°. Durch Erhitzen vorst. Verb. in Paraffin während 2¼ Stdn. u. Durchleiten von N wurde 2,3-Diallylhydrochinon (IX), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, erhalten; farblose Nadeln aus W., F. 87—90°. — 2,5-Diallylhydrochinon, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, als Nebenprod. bei der Darst. von IX; flache Nadeln aus W., F. 129,5—131°. Diäacetat, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, farblose Nadeln aus verd. A., F. 111—112°. Dimethyläther, Kp.<sub>1,5</sub> 132—135°; F. ca. 40°. — 2,3-Diallyl-1,4-benzochinon (X), 2,5 g IX werden in 150 cem trockenem Ä. 2 Stdn. unter Rühren mit 6,3 g Ag<sub>2</sub>O u. 6,5 g entwässertem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Ausschluß von Luft behandelt. Die gelbe Lsg. filtrieren u. abdampfen, Rückstand dunkelrotes Öl. — 2,5-Diallylbenzochinon, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Darst. analog vorst. Verbindung. Kp.<sub>1</sub> 105—106°; hellgelbes Öl, erstarrt in Eis, F. 16°. — Diensynthesen von Naphthochinonen. 6,7-Dimethyl-1,4-naphthochinon, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>; je 1 g Benzochinon u. 2,3-Dimethylbutadien werden in 2 cem Bzl. 5 Stdn. gekocht; beim Abkühlen Krystalle, aus A. F. 113—115°. Durch verd. HCl wird das Prod. isomerisiert u. dann mit CrO<sub>3</sub> zum Chinon oxydiert; hellgelbe Nadeln, F. 118—119°. — 6,7-Dimethyl-2,3-diallyl-1,4-naphthochinon (XIII); 2,4 g X u. 3,4 g 2,3-Dimethylbutadien werden in 3 cem Bzl. 20 Stdn. gekocht. Das Additionsprod. (XI) wird isomerisiert durch kurzes Kochen in verd. alkoh. HCl zum 6,7-Dimethyl-2,3-diallyl-5,8-dihydro-1,4-naphthohydrochinon (XII), C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, braune Krystalle, F. 156,5—159°. 0,5 g vorst. Substanz werden bei Zimmertemp. mit 0,25 g CrO<sub>3</sub> in Eisessig behandelt, wobei Temp. auf 40° steigt; nach dem Erhitzen bis 60° wird abgekühlt u. durch W. ein dunkelgelbes Öl abgeschieden; aus A. rechteckige Platten, F. 54—56° (sintert vorher). 1 g dieses Zwischenprod. der Zus. (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>x</sub> wird in Eisessig mit 0,3 g CrO<sub>3</sub> allmählich auf 100° erhitzt, dann mit W. versetzt u. das ausgeschiedene Prod. aus A. umkryst.; hellgelbe Nadeln, F. 69,5—70,7°. — 2,3-Diallyl-1,4-naphthochinon aus Butadienbenzochinon. 5,8-Dihydro-1,4-naphthohydrochinondiälyläther (XV), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. 7 g Monobutadien-*p*-benzochinon (Ber. dtsh. chem. Ges. 62 [1929]. 2337) werden mit 10 cem Allylbromid u. 23,8 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 150 cem Aceton 12 Stdn. gekocht; mit W. verdünnen u. ausäthern; Ä. waschen mit Hydrosulfidlg. u. dann mit Wasser. Ä.-Rückstand in warmem Methanol lösen, beim Abkühlen farblose Krystalle; aus Methanol F. 64—65°. — 2,3-Diallyl-5,8-dihydro-1,4-naphthohydrochinon (XVI), C<sub>16</sub>K<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. 5,6 g XV in 34 cem Paraffin auf 240—250° unter Durchleiten von N 2 Stdn. erhitzen; beim Abkühlen scheiden sich Krystalle ab; aus Ligroin (Kp. 70—90°) farblose Krystalle, F. 108—109°; an der Luft bald gelb. Oxydation zu VII, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Erwärmt man XVI in Eisessig mit CrO<sub>3</sub> allmählich auf 100°, so entsteht ein Zwischenprod. der Zus. (C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>x</sub> vom F. 19,5—21°

(sintert vorher), aus A. hellgelbe Tafeln. 3,2 g des Zwischenprod. werden in 10 ccm Eisessig nochmals mit 1 g CrO<sub>3</sub> auf 90° erwärmt. Durch Extraktion mit Ä. wird ein gelbes Öl erhalten, das aus A. in langen rechteckigen Platten kryst., F. 28—29,5°. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2206—18. Aug. 1939. Cambridge, Mass., Converse Memorial Labor.)

ROTHMANN.

Roderick Falconer, J. Masson Gulland, G. Ivan Hobday und Elisabeth M. Jackson, *Die Konstitution der Hefenucleinsäure. 2. Guaninuridylsäure.* (1. vgl. C. 1939. I. 973.) Nach dem Verf. von BREDERECK u. RICHTER (C. 1936. II. 2549) ließ sich aus *Hefenucleinsäure* der Firmen BOEHRINGER u. MERCK *Guaninuridylsäure* (I) erhalten, nicht aber aus *Hefenucleinsäurepräp.* von BRITISH DRUG HOUSES LTD. Letztere ergaben meist Gemische von Guanosin u. Guanylsäure im Verhältnis 30:70. Es existieren also 2 — vielleicht ineinander überführbare — Typen von Nucleinsäuren, u. dem Schluß von BREDERECK, KÖTHNIG u. LEHMANN (C. 1939. I. 2792), daß I notwendigerweise ein bei seiner Darst. entstehendes Sekundärprod. sein muß, kann nicht beigestimmt werden. — VAN SLYKE-Bestimmungen von Amino-N zeigten, daß I, *Guanylsäure*, *Guanosin*, *Guanin* u. *Phenylphosphorylguanin*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>P (II) [dargestellt



bei 140° (15 Stdn.) bei 0 u. bei 20° desaminiert werden. Außer bei diesen Verb. wurde auch die VAN SLYKE-Best. bei *Adenosin*, *Adenylsäure*, *Cytidylsäure*, *Hefe-*

*Thymusnucleinsäure* durchgeführt u. die Ergebnisse diskutiert. — Hydrolyse von I bei p<sub>H</sub> = 8,6 setzt eine zusätzliche saure Gruppe frei; unter denselben Bedingungen werden bei p<sub>H</sub> = 8,6 *Phenylphosphoamid*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NP = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · O · PO(OH) · NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> F. 134°, *Phenylphosphoamid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · O · PO(OH) · NH<sub>2</sub> (III), *Phenylphosphorylbenzamidin*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · O · PO(OH) · NH · C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) · NH (IV) [dargestellt durch 12-std. Erhitzen des aus Phenol u. POCl<sub>3</sub> gewonnenen *Phenylphosphoryldichlorids* mit Benzamidinhydrochlorid auf 160°, Na-Salz, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>PNa] u. II nicht angegriffen. Bei 20° bewirkt 1%ig. NaOH Spaltung von II in Phenol u. Phosphorylguanin eher, als daß die P-N-Bindung gelöst wird. — Ein Enzympräp. aus Rindsknochenextrakt, an Kaolin adsorbiert, setzt aus der Nucleinsäure von British Drug Houses 100%, aus der von BOEHRINGER u. MERCK nur 75% des P als anorgan. P frei. — Die in der 1. Mitt. beschriebene Wrkg. von Knochenphosphomonoesterase auf I beruhte lediglich auf einer Wrkg. des alkal. Milieus. Da die Dephosphorylierung von I mit einem Gemisch von Phosphomonoesterase u. einem der Schlangengifte (s. 1. Mitt.) viel schneller vor sich ging, müssen die Gifte eine *Phosphoamidase* enthalten, die I in ihre Komponenten zu spalten vermag, so daß die entstehende Uridylsäure durch Phosphomonoesterase dephosphoryliert wird. Die Existenz dieser Phosphoamidase wurde durch ihre Einw. auf III u. IV bestätigt. Es ergibt sich, daß diejenige Gruppe der Ribonucleinsäuren, die nach der 1. Mitt. resistent ist gegen enzymat. Spaltung, nicht diejenige ist, die die Komponenten von I vereinigt. (J. chem. Soc. [London] 1939. 907—15. Mai. Nottingham, Univ. College.)

BEHRLE.

W. Grassmann und K. Riederle, *Über die Konstitution des Glutokyryns.* III. Mitt. zur Kenntnis des Kollagens. (II. vgl. C. 1939. II. 2078.) Vff. haben das *Glutokyryn* nach der KOSSELSchen Silberbarytmethode in 2 charakterist. u. voneinander vollkommen verschiedene Fraktionen zerlegt. Entsprechend dem Arbeitsgang bei der Trennung des *Arginins* vom *Lysin* wurde der mit Silbersulfat in barytalkal. Lsg. gefällte Anteil als *Argininfraktion* u. der aus dem Filtrat des Ag-Nd. isolierte Anteil als *Lysinfraktion* bezeichnet. Aus 30 g Glutokyrynsulfat konnten 4,2 g *Argininfraktion* u. 6 g *Lysinfraktion*, beide als Sulfat, erhalten werden. Die Prodd. waren amorph. Die *Argininfraktion* war vollkommen frei von Histidin, enthielt nur Spuren *Prolin* u. das *Arginin* in gebundener Form. Aus der N-Verteilung (nach VAN SLYKE) wurde auf das Vorliegen eines *Dipeptids* aus *Arginin* u. einer *nichtcycl. Monoaminosäure* geschlossen. Die Basenfraktion wurde durch Flavianatfällung zu 97% als *Arginin* identifiziert. Die beteiligte Monoaminosäure wurde noch nicht erkannt. Die *Lysinfraktion* war frei von Histidin u. Arginin, sie enthielt *Lysin*, *Prolin* u. *Glykokoll* in gebundener Form. Die N-Verteilung ließ auf das Vorliegen eines *Tripeptids* aus *Lysin*, *Prolin* u. *Glykokoll* schließen. Nach Hydrolyse konnten die 3 Bestandteile im molekularen Verhältnis 1:1:1 isoliert werden. Zur Entscheidung der Frage, welches der 6 möglichen Tripeptide vorliegt, wurde die Einw. von Enzymen untersucht. Die Aufspaltung durch Glycerinauszug aus Niere ließ sich so leiten, daß nach Auflösung einer Peptidbindung die Hydrolyse prakt. zum Stillstand kam. Dabei wurde eine COOH-Gruppe in Freiheit gesetzt u. es trat kein Zuwachs an Amino-N auf. An der aufgesprengten Peptidbindung war also der Imino-N des Prolins beteiligt. Zur Identi-

fizierung der Spaltstücke wurden diese mit Phosphorwolframsäure in eine „Basen“- u. eine „Monoamino-säurenfraktion“ aufgeteilt u. beide Fraktionen mit HCl hydrolysiert. Dabei ergab sich, daß die Basenfraktion nur aus freiem *Lysin* bestand, in der Monoamino-säurenfraktion dagegen ein *Dipeptid* vorlag. Darau, sowie aus früheren Befunden, nach denen der gesamte *Prolin-N* peptidartig gebunden ist, war zu schließen, daß *Lysylprolylglycin* vorlag, das durch den Nierenextrakt zu *Lysin* u. *Prolylglycin* gespalten wird. — Das *Glutokyrin* besteht also im wesentlichen aus einem Gemisch von *Lysylprolylglycin* u. einem (oder mehreren) aus *Arginin* u. *Monoamino-säuren* aufgebauten *Dipeptid(en)*. (Biochem. Z. 284. 177—88. Dresden, Kaiser-Wilh.-Inst. für Lederforschung.)  
KOBEL.

M. L. Anson, *Die reduzierenden Gruppen des Eialbumins*. Die Rk. von Ferricyanid auf die SH-Gruppen des *Eialbumins* wird untersucht. Bei  $pH = 9$  werden nicht nur die SH-Gruppen des denaturierten Eialbumins oxydiert, sondern auch schwächer reduzierende Gruppen. Der Betrag des entstehenden Ferrocyanids wächst mit der Rk.-Zeit u. Konz. des Ferricyanids. Bei  $pH = 6,8$  ist der physikal. Zustand des denaturierten Proteins ausschlaggebend: je stärker es aggregiert ist, desto weniger Ferrocyanid entsteht. Fügt man jedoch das synthet. Reinigungsmittel Duponol PC (DU PONT), ein Gemisch von  $CH_3(CH_2)_{10-18}CH_2OSO_3Na$ , hinzu, so findet die Oxydation bei geringeren Ferricyanidkonz. statt u. ihr Grad ist unabhängig von Rk.-Dauer u. Temp. sowie Konzentration. Nach Umwandlung der SH-Gruppen mit Formaldehyd oder Jodessigsäureamid findet keine Oxydation mehr statt. Die Rk.-Bedingungen sind von Protein zu Protein verschieden. Bei Eialbumin wird bei  $37^{\circ}$  u.  $pH = 6,8$  in 3 cem einer Lsg. von 0,002 mMol Ferricyanid u. 10 mg Duponol 0,001 mMol Ferrocyanid in 10 Min. aus 10 mg denaturiertem Protein gebildet. Erhöhung der Temp. auf  $100^{\circ}$ , der Konz. des Ferricyanids auf das 25-fache, des Duponols auf das 10-fache oder der Rk.-Zeit auf 100 Min. änderte die Ferrocyanidbildg. nicht. Harnstoff u. Guanidin zeigen eine dem Duponol ähnliche, aber geringere Wirkung. Ferricyanid reagiert nur mit SH-Gruppen denaturierten Eialbumins, Jod u. Jodessigsäureamid auch mit nativem Eiweiß. Mit ihnen vorbehandeltes u. durch Duponol denaturiertes Albumin red. kein oder weniger Ferricyanid. Es wird darauf hingewiesen, daß Urease durch Jodoacetamid, nicht aber durch Ferricyanid inaktiviert wird. (Science [New York] [N. S.] 90. 142—43. 11/8. 1939. Rockefeller Inst. f. Med. Res.)  
MASCH.

P. A. Agatow, *Untersuchungen über die sauren und basischen Gruppen des Legumins*. Das Legumin enthält keine freien Carboxylgruppen u. bildet keine Verb. mit  $NH_3$ . Als Hydrochlorid angewendet, reagiert das Legumin dagegen mit  $NH_3$  dank dem Auftreten einer gewissen Zahl von sauren Gruppen, die im Legumin bei der Rk. mit HCl frei werden. Die Bldg. von Verb. des Leguminhydrochlorids mit  $NH_3$  u. der gesamte Ablauf der Rk. sprechen eher für eine chem., als für eine adsorptive Bindung zwischen dem  $NH_3$  u. den sauren Gruppen des Eiweißes. (Биохимия [Biochimia] 4. 1—9. 1939.)  
KLEVER.

Richard J. Block und Diana Bolling, *Die Zusammensetzung der Keratine nach den Aminosäuren*. Die Zusammensetzung von *Gorgonin*, *Spongin*, *Schildpatt* und anderen Keratinen. (Vgl. C. 1939. I. 981.) Die unlösl. Keratine ektodermalen Ursprungs werden in 2 Gruppen unterteilt: enzymresistente *Eukeratine* mit einem Geh. von Histidin, Lysin u. Arginin im mol. Verhältnis 1:4:12, u. durch Pepsin bzw. Trypsin zum Teil angreifbare *Pseudokeratine*, in denen das Verhältnis der obigen Aminosäuren ein anderes ist. Während die meisten der von den Vff. untersuchten Präpp. zur letzteren Gruppe gehören, wird das *Schildpatt* als eine Mischung beider bezeichnet. Analysenwerte (Histidin-, Lysin-, Arginin-, Cystin-, Tyrosin-, Tryptophan-, Phenylamin-, Glycin-, Dijodtyrosin-Geh. in %) von *Gorgonin*, *Spongin*, *Schildpatt*, *Horn* vom Schnabel des Pelikans zur Paarungszeit, *Walfischbarte*, *Menschenhaut*, *Neurokeratin* u. *Seidenfibroin* (kein Pseudokeratin) s. Original. (J. biol. Chemistry 127. 685—93. März 1939. New York, State Psychiatric Inst. and Hospital.)  
BERSIN.

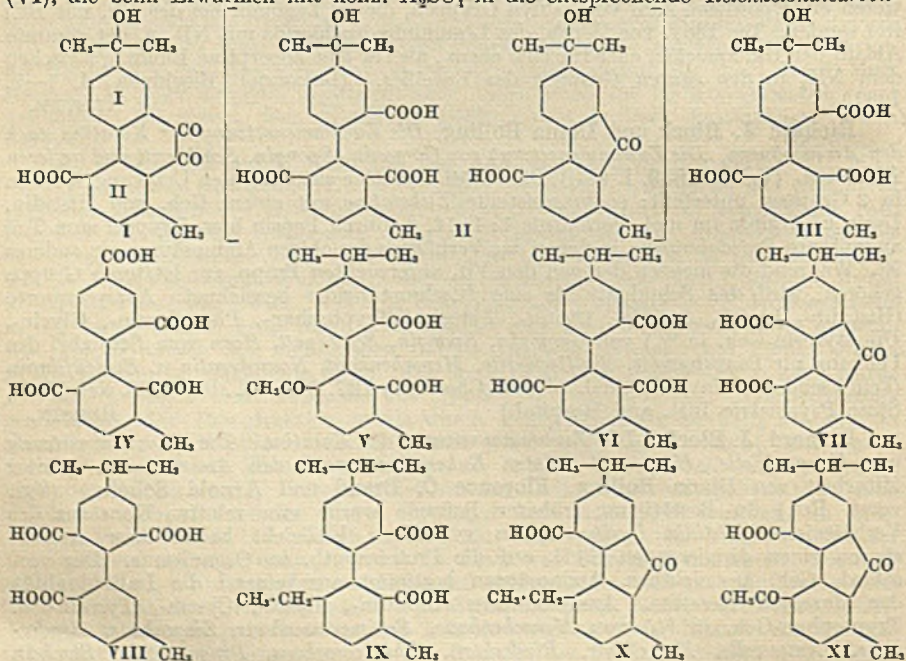
Richard J. Block, *Die Zusammensetzung der Keratine*. Die Zusammensetzung von *Haar*, *Wolle*, *Horn* und anderen *Eukeratinen* nach den Aminosäuren. (Unter Mitarbeit von *Diana Bolling*, *Florence C. Brand* und *Arnold Schein*.) (Vgl. vorst. Ref.) In Bestätigung früherer Befunde wurde eine relative Konstanz des Verhältnisses *Histidin:Lysin:Arginin* gefunden. Vielleicht haben diese Aminosäuren einen dirigierenden Einfl. auf die Proteinsynth. im Organismus. Der verschied. Geh. an nichtbas. Aminosäuren bestimmt anscheinend die Individualität der einzelnen Keratine. Analysenwerte (Histidin-, Lysin-, Cystin-, Tyrosin- u. Tryptophan-Geh. in %) von *Menschenhaar*, *Schimpansenhaar*, *Ziegenhaar*, *Rinderhaar*, *Lammwolle*, *Kamelhaar*, *Rinderhorn*, *Rhinoceroshorn*, *Fingernägeln*, *Stacheln*

des Stachelschweins, Echidnastachel, Hühnerfedern, Schlangenhaut, Eierschalenhaut s. Original. (J. biol. Chemistry 128. 181—86. April 1939.)

BERSIN.

L. Zechmeister und G. Tóth, *Chitin und seine Spaltprodukte*. Übersicht. (Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe 2. 212—47. 1939. Fünfkirchen [Pécs].) BEHRLE.

G. A. Nyman, *Zur Chemie des Retens*. II. *Über die Konstitution des  $\alpha$ -Acetylretens und seiner Derivate*. (I. vgl. C. 1936. I. 2348.) In der von BUCHER (J. Amer. chem. Soc. 32 [1910]. 374) zur Ableitung der Konst. des Retens angewandten Weise versuchte Vf. die Konst. des von BOBERT u. HASSELSTRÖM (C. 1931. II. 2732) durch Acetylierung von Reten nach FRIEDEL-CRAFTS erhaltenen  $\alpha$ -Acetylretens durch oxydativen Abbau festzustellen. Es zeigte sich jedoch, daß der Abbau beim Acetylretenchinon nicht ganz so leicht durchführbar ist wie beim Retenchinon. Prim. entsteht bei der Oxydation von  $\alpha$ -Acetylretenchinon mit Permanganat in Pyridin *Methyloxyisopropylphenanthrenchinonmonocarbonsäure* (I); bei weiterer Oxydation mit Permanganat erhält man ein Gemisch, das aus Diphenyl- u. Diphenylenketoncarbonsäuren zu bestehen scheint, wie *Methyloxyisopropylidiphenyltricarbonsäure*, *Methyloxyisopropylidiphenylenketonmonocarbonsäure* (II) u. deren Oxydationsprodukten. Aus dem anfangs öligen Oxydationsprod. schied sich beim Stehen in kleiner Menge eine kryst. Substanz aus, die eine *Methyloxyisopropylidiphenyldicarbonsäure* sein könnte, die aus *Methyloxyisopropylfluorenmonocarbonsäure* unter Aufspaltung der Carbonylbrücke entstanden wäre. Oxydation des Permanganatoxydationsprod. mit rauchender  $\text{HNO}_3$  ergab als Endprod. *Trimellitensäure*; eine Benzoltetracarbonsäure war nicht isolierbar. Es wurde nun  $\alpha$ -Acetylretenchinon vorsichtig in Pyridin mit einer etwas kleineren Menge  $\text{KMnO}_4$  bei verhältnismäßig niedriger Temp. oxydiert, wobei hauptsächlich Diphensäurederiv. entstanden. Nach Abtrennung von I verblieb ein Öl, das wahrscheinlich hauptsächlich aus *Methyloxyisopropylidiphenyltricarbonsäure* (III), gemischt mit wenig *Methyloxyisopropylfluorenmonocarbonsäure*, bestand. Beim Weiterbehandeln mit  $\text{NaOBr}$  gab dieses ölige Oxydationsprod. *Methyldiphenyltetracarbonsäure* (IV), die nur schwer ein Anhydrid zu bilden schien u. jedenfalls nur ein Monoanhydrid, woraus gefolgert wird, daß  $\text{COOH}$ -Gruppen in o-Stellung zu einander nicht vorhanden sind, d. h., daß die Stellungen 6 u. 8 im  $\alpha$ -Acetylreten nicht von Acetylgruppen besetzt sind. Weitere Oxydation von IV mit  $\text{HNO}_3$  u. Mn-Nitrat lieferte wieder Trimellitensäure. Damit ist sichergestellt, daß die Acetylgruppe im Acetylreten nicht am Kohlenstoffring I gebunden ist, sondern im Ring II liegt. Durch Perhydrolyse in Eisessig wird  $\alpha$ -Acetylretenchinon zu  $\alpha$ -Acetylretendiphensäure (V) oxydiert, deren Acetylgruppe durch  $\text{NaOBr}$  quantitativ aboxydiert wird unter Bldg. von *Methyloxyisopropylidiphenyl- $\alpha$ -tricarbonsäure* (VI), die beim Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in die entsprechende *Retenketondicarbon-*



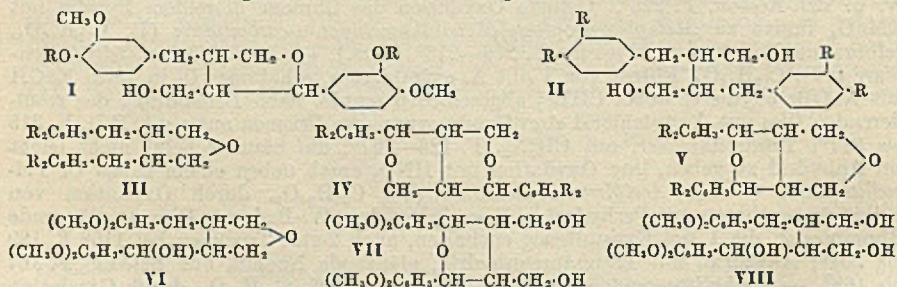
säure (VII) übergeht. Letztere liefert beim Schmelzen mit KOH eine neue Methylisopropylidiphenyltricarbonsäure (VIII), die mit VI nicht ident. ist. Unter Berücksichtigung, daß im  $\alpha$ -Acetylreten für den Substituenten die Stellungen 2, 3 oder 4 in Frage kommen, wird der Mechanismus dieser Rkk. diskutiert. Auf Grund des chem. Verh. von VIII u. der obigen Erkenntnis, daß die  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe im  $\alpha$ -Acetylreten nicht am Kohlenstoff I sitzt, muß VIII 3-Methyl-4'-isopropylidiphenyl-2',2',6-tricarbonsäure sein. Damit ist auch die Konst. des Ausgangsmaterials bekannt, das somit 4-Acetylreten wäre. Mit der Festlegung der Konst. des  $\alpha$ -Acetylretens ist auch die Konst. aller von ihm abgeleiteten Verbb. bekannt. Die durch Oxydation mit Hypobromit erhaltene Säure (BOGERT u. HASSELSTRÖM, C. 1932. II. 3714), ident. mit der durch direkte Carboxylierung des Retens mit Oxalylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$  (KOMPPA u. WAHLFORS, C. 1931. I. 1450) gewonnenen, ist Reten-4-carbonsäure; der durch Red. nach WOLFF-KISINER oder CLEMMENSEN dargestellte KW-stoff (BOGERT u. HASSELSTRÖM, C. 1931. II. 2732) ist 4-Äthylreten. Wird letzteres mit Chromsäure zu 4-Äthylretenchinon u. dieses mit Perhydrol in Eisessig oxydiert, so entsteht in recht guter Ausbeute 6-Äthylretendiphenylsäure (IX). Diese ergibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4-Äthylretenketon-5-carbonsäure (X). Die Konst. der aus VI mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dargestellten Retendicarbonsäure u. ebenso der daraus mit KOH erhaltenen isomeren Methylisopropylidiphenyltricarbonsäure wurde durch folgende Rkk. sichergestellt. 4-Acetylretenchinon wird durch Perhydrol zu V oxydiert, die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4-Acetylretenketon-5-carbonsäure (XI) liefert, deren Konst. eindeutig feststeht. Diese Säure ergibt mit NaOBr durch Oxydation der Acetylgruppe unter  $\text{CHBr}_3$ -Abspaltung zur Carboxylgruppe Retenketon-4,5-dicarbonsäure, die mit VII ident. ist. Beim Schmelzen dieser Retenketondicarbonsäure mit KOH können nur 2 Diphenyltricarbonsäuren (VI oder VIII) entstehen; die erhaltene Tricarbonsäure ist nicht mit VI ident., muß also eine VIII entsprechende Konst. besitzen u. demnach eine Methylisopropylidiphenyl-2',6',6-tricarbonsäure sein.

Versuche. 4 ( $\alpha$ -Acetylretenchinon, durch Oxydation von  $\alpha$ -Acetylreten in Eisessig mit  $\text{CrO}_3$ , ziegelrote Nadeln aus Eisessig. Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in Pyridin-W. auf dem W.-Bad ergab Methylisopropylidiphenyldicarbonsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , Tafeln aus A., F. 245° (Zers.), die sich aus dem öligen Oxydationsprod. abschied; weitere Oxydation des öligen  $\text{KMnO}_4$ -Oxydationsprod. mit  $\text{HNO}_3$  lieferte Trimellitssäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ , aus W. u. Bzl.-Aceton, F. 226°. Gelinde Oxydation des Chinons in reinem Pyridin mit  $\text{KMnO}_4$  führte zu Methylisopropylphenanthrenchinon- $\alpha$ -carbonsäure (I),  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , gelbbraune Nadeln aus Eisessig, F. 276—278° (Zers.). — Methylidiphenyltricarbonsäure (IV),  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , Filtrat von I mit Ä. extrahiert u. erhaltenes Öl in verd. NaOH mit NaOBr oxydiert, wobei  $\text{CHBr}_3$  abgeschieden wurde, nach Behandlung des resultierenden Öles mit Acetylchlorid sternförmig gruppierte Prismen aus verd. HCl, F. 315 bis 317°; Tetramethylester, mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , F. 126—127°; die Säure scheint nicht leicht ein Anhydrid zu geben, ihre Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  ergab neben einem zähen Öl Trimellitssäure. — 4 ( $\alpha$ -Acetylretendiphenylsäure (V),  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , durch Oxydation von  $\alpha$ -Acetylretenchinon mit Perhydrol in Eisessig auf dem W.-Bad, aus Eisessig glänzende Rhomboeder, die 1 Mol Krystallwass. enthalten, nach 2-std. Trocknen bei 115° F. 199 bis 201°; Anhydrid, mit Essigsäureanhydrid, glänzende Nadeln, aus Bzl.-Lg. F. 167 bis 168°. — Methylisopropylidiphenyl- $\alpha$ -tricarbonsäure (VI),  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , durch Oxydation der vorigen mit NaOBr, Rhomboeder aus Eisessig, nach 2-std. Trocknen bei 115°, F. 267—269°; Anhydrid, wie oben, Nadeln aus Bzl.-Pae., F. 167—168°; Oxydation mit alk.  $\text{KMnO}_4$  u. weitere Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  ergab wahrscheinlich eine Nitrodiphenylpentacarbonsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_{12}\text{N}_2$ , die bei 110° Krystallwass. abgab u. dann bei 283—287° unter Gasentw. schmolz. — Retenketon- $\alpha$ -dicarbonsäure (VII),  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , aus VI mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 110—125°, aus Isopropylalkohol-Xylol hellgelbe Nadeln, F. 329—331°; lieferte beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein gemischtes Anhydrid mit 2 Mol Essigsäure,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_7$ , sternförmig gruppierte Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 230 bis 265° (Zers.); Dimethylester, mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , aus Methanol F. 166—168°; bei der Alkalisichelze entstand VIII,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , Rhomboeder aus Eisessig, F. 277—279°. Letzteres lieferte mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , Nadeln aus Bzl., F. 157 bis 158°. — 4 ( $\alpha$ -Äthylreten, aus  $\alpha$ -Acetylreten durch CLEMMENSEN-Red., Kp. 7,5 223 bis 225°, aus Isopropylalkohol F. 51°. — 4 ( $\alpha$ -Äthylretenchinon, durch  $\text{CrO}_3$ -Oxydation des vorigen bei 60°, orangefarbige Krystalle aus Eisessig. —  $\alpha$ -Äthylretenphenazin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$ , aus vorigem mit o-Phenylendiamin, hellgelbe Nadeln aus Ä., F. 141—143°. — 6 ( $\alpha$ -Äthylretendiphenylsäure (IX),  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , durch Oxydation des vorvorigen mit Perhydrol in Eisessig, Rhomboeder nach Lösen in Eisessig u. Verreiben mit etwas W., F. 190—191°; Anhydrid,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , wie oben, glänzende Nadeln aus Pae., F. 69—70°. — 4-Äthylretenketon-5-carbonsäure (X), aus IX mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gelbe, glänzende Nadeln aus Eisessig, F. 142—143°. — 4 ( $\alpha$ -Acetylretenketon-5-carbonsäure (XI),



C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus  $\alpha$ -Acetylretendiphensäure mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 110°, gelbe, glänzende Nadeln aus Eisessig-W., F. 215—217°; lieferte bei Oxydation mit NaOBr VII. (Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A 48. Nr. 6. 32 Seiten. 1938.) SCHICKE.

**Robert D. Haworth und David Woodcock**, Die Bestandteile natürlicher Phenolharze. XV. Die stereochemische Beziehung zwischen Lariciresinol und Pinoresinol. (XIV. vgl. C. 1939. I. 4204.) Frühere Verss. zur katalyt. Red. von d-Lariciresinol (I, R = H) u. seinen Deriv. waren erfolglos; Vff. konnten jetzt die Red. von d-Lariciresinoldimethyläther (I, R = CH<sub>3</sub>) in Ggw. von bes. akt. Pd-Kohle in Eisessig ausführen. Das Red.-Prod. ist ein linksdrehendes Diol, das mit KHSO<sub>4</sub> ein Anhydroderiv. liefert u. bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> Veratrumsäure gibt. Die Oxydation des Diols mit NaOBr führt zu l-Matairesinoldimethyläther; daraus folgt für das Diol die Konst. II (R = OCH<sub>3</sub>), für das Anhydroderiv. die Konst. III (R = OCH<sub>3</sub>). — ERDTMANN (C. 1935. II. 2994) u. ROBINSON u. SMITH (J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 48 [1915]. 458) haben vergeblich versucht, d-Pinoresinoldimethyläther (IV, R = OCH<sub>3</sub>) bzw. den opt. Antipoden l-Eudesmin katalyt. zu reduzieren. Die Red. gelingt ebenfalls mit bes. akt. Pd-Kohle in Eisessig u. liefert je nach Bedingungen d-I (R = CH<sub>3</sub>) oder das linksdrehende Diol II (R = OCH<sub>3</sub>). Die dem Diol zugeschriebene Konst. II wird durch Befunde von BRUCHHAUSEN u. GERHARD (C. 1939. I. 4617) weiter gestützt. Die bisher noch in Betracht gezogenen Formeln V (R = OCH<sub>3</sub>) für d-Pinoresinol u. VI für d-Lariciresinoldimethyläther erscheinen demnach ausgeschlossen. — l-Olivildimethyläther (VII) gibt bei der Red. in Ggw. der akt. Pd-Kohle ein linksdrehendes Triol, dem die Konst. VIII zuerteilt wird. — Die Red. von d-Pinoresinoldimethyläther zu d-Lariciresinoldimethyläther zeigt, daß die beiden Verbb. gleiche Konfiguration haben; die opt. Aktivität des Diols II (R = OCH<sub>3</sub>) weist darauf hin, daß die an der Verknüpfungsstelle der beiden Dipropylreste stehenden H-Atome in beiden Ausgangsstoffen in cis-Stellung stehen. Diese Konfiguration ist von ERDTMANN (C. 1937. I. 896) für Pinoresinol angenommen worden, die trans-Konfiguration ist bei l-Olivildimethyläther (VANZETTI u. DREYFUSS, C. 1937. II. 237) u. den Lactonen der Lignanreihe wahrscheinlich. Die zahlreichen gegenseitigen Umwandlungen in der Lignanreihe lassen sich auf Grund einer gemeinsamen ster. Konfiguration leicht erklären.

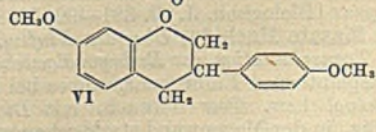
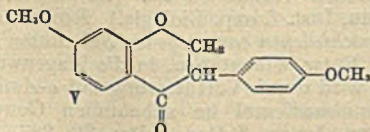
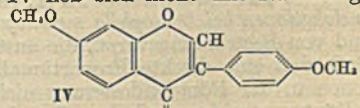
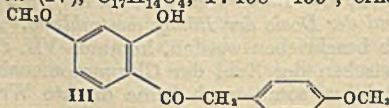


**Versuche.** Bei der Darst. der für die Hydrierungen verwendeten 15%ig. Pd-Kohle u. bei den Hydrierungen selbst sind Kautschukverbb. auszuschließen. —  $\alpha$ , $\delta$ -Bis-[3,4-dimethoxyphenyl]- $\beta$ , $\gamma$ -bisoxymethylbutan, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (II, R = OCH<sub>3</sub>), aus I (R = CH<sub>3</sub>) oder IV (R = OCH<sub>3</sub>) u. H<sub>2</sub> bei Ggw. von Pd-Kohle in Eisessig. Prismen aus Methanol, F. 121—122°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -26,2° in Chloroform. Gibt mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton Veratrumsäure (F. 180°). — 3,4-Bis-[3,4-dimethoxybenzyl]-tetrahydrofuran, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (III, R = OCH<sub>3</sub>), beim Erhitzen des vorigen mit KHSO<sub>4</sub> auf 180°. Prismen aus Methanol, F. 118—119°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -58,9° in Chloroform. — l-Matairesinoldimethyläther, neben Veratrumsäure beim Behandeln von II (R = OCH<sub>3</sub>) mit NaOBr-Lsg. in Dioxan. — d-Lariciresinoldimethyläther, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (I, R = CH<sub>3</sub>), aus IV (R = OCH<sub>3</sub>) u. 2 H<sub>2</sub> mit Pd-Kohle in Eisessig. Prismen aus Ä., F. 79°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +21,5° in Chloroform. Wurde bei einem Vers. nicht kristallin. erhalten u. daraufhin durch Kochen mit Acetylchlorid in öliges d-Isolariciresinoldimethylätherdiacetat verwandelt, das beim Verseifen mit 5%ig. methylalkoh. KOH d-Isolariciresinoldimethyläther liefert (Nadeln aus Ä. + Methanol, F. 167—168°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +16,4° in Chloroform). Daraus Anhydroisolariciresinoldimethyläther, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, Prismen aus Methanol, F. 146—147°. —  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ , $\delta$ -bis-[3,4-dimethoxyphenyl]- $\beta$ , $\gamma$ -bisoxymethylbutan, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub> (VIII), durch Hydrierung von VII. Prismen aus Ä. oder Methanol, F. 137—138°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -14,7° in Chloroform. Verss. zur W.-Abspaltung lieferten keine definierten Produkte. (J. chem. Soc. [London] 1939. 1054—57. Juni. Newcastle, upon Tyne, Univ. of Durham.) OSTERTAG.

**E. E. Fleck und S. Palkin**, *Die Zusammensetzung der ohne Katalysator dargestellten sogenannten Pyroabietinsäure*. (Vgl. C. 1939. II. 652.) Die beim Erhitzen von *l*-Abietinsäure ( $[\alpha]_D^{20} = -104^\circ$  in absol. A.) auf  $335-340^\circ$  entstehende Pyroabietinsäure ist ein Gemisch, dessen Zus. der einer Dihydroabietinsäure am nächsten kommt. Durch Sulfonierung u. Hydrolyse des Sulfoderiv. wurde Dehydroabietinsäure erhalten; aus dem neutralen Anteil des rohen Sulfonierungsprod. wurde lactonisierte Dihydroabietinsäure, F.  $130-131^\circ$ , isoliert. Diese beiden Verb. sind ident. mit den entsprechenden Prodd. aus katalyt. dargestellter Pyroabietinsäure. Anzeichen für das Auftreten von Tetrahydroabietinsäure oder der Dihydroabietinsäure vom F.  $174-176^\circ$ , die früher in katalyt. dargestellter Pyroabietinsäure gefunden wurden, wurden nicht festgestellt. — Die Darst. von „Pyroabietinsäure“ läßt sich statt in 100 in 3–4 Stdn. einführen, wenn die Rk.-Temp. von  $250$  auf  $330^\circ$  erhöht wird. *Dehydroabietinsäure*,  $C_{20}H_{28}O_2$ , durch Erhitzen des bei der Sulfonierung von „Pyroabietinsäure“ entstehenden Salzes  $NaC_{20}H_{27}O_5S$  (Krystalle aus Eisessig) mit verd.  $H_2SO_4$ . Krystalle aus verd. A., F.  $172-173^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = +62^\circ$  in absol. Äthylalkohol. *Methylester*,  $C_{21}H_{30}O_2$ , Nadeln aus Methanol, F.  $62-63^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +60^\circ$  in absol. Äthylalkohol. — *Lactonisierte Dihydroabietinsäure*,  $C_{20}H_{32}O_2$ , Tafeln aus A., F.  $130-131^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -4^\circ$  in absol. Äthylalkohol. Gibt beim Kochen mit butylalkoh. KOH *Oxytetrahydroabietinsäure*,  $C_{20}H_{34}O_3$ , Nadeln aus verd. Methanol, F.  $164-165^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +35^\circ$  in absol. Äthylalkohol. (J. Amer. chem. Soc. 61. 247–49. 6/2. 1939.) OSTERTAG.

**E. E. Fleck und S. Palkin**, *Die Anwesenheit von Dihydroabietinsäure im Oleoresin und Harz der Kiefer*. (Vgl. vorst. Ref.) Dihydroabietinsäure (I) geht bei der Einw. von HBr oder konz.  $H_2SO_4$  leicht in das isomere Lacton (II) über. Diese Rk. ermöglicht den Nachw. von I neben großen Mengen anderer Harzsäuren. Vff. konnten I auf diesem Wege in den Harzsäuren aus dem Oleoresin u. dem Harz von *Pinus palustris* u. *P. caribaea* feststellen; man erhält aus den Oleoresinen bzw. Harzen beim Verseifen u. Behandeln der Säuren mit kalter konz.  $H_2SO_4$  3–4% II. Daneben bilden sich ca. 10% *l*-Abietinsäure. *l*-Pimarsäure (F.  $143-148^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -271^\circ$ ) wird durch Einw. von kalter konz.  $H_2SO_4$  zu *l*-Abietinsäure isomerisiert. *d*-Pimarsäure liefert bei gleicher Behandlung ungefähr gleiche Mengen saurer u. neutraler, nicht kristallisierender Produkte. — Auch aus hydriertem Harz erhält man durch  $H_2SO_4$ -Behandlung II. — *Lactonisierte Dihydroabietinsäure* (II),  $C_{20}H_{32}O_2$ , Krystalle aus Methanol, F.  $131-132^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -4^\circ$  in absol. Äthylalkohol. *l*-Abietinsäure, Krystalle aus verd. A., F.  $169$  bis  $172^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -104^\circ$ . (J. Amer. chem. Soc. 61. 1230–32. Mai 1939. Washington, D. C., U. S. Dept. of Agriculture.) OSTERTAG.

**Edith L. Anderson und Guy Frederic Marrian**, *Die Identifizierung des Equols mit 7-Oxy-3-(4'-oxyphenyl)-chroman und die Synthese des racemischen Equolmethyläthers*. Zur Konst.-Aufklärung des *Equols* wurde *Equolmethyläther* (I) mit  $CrO_3$  in  $90\%$ ig. Eisessig bei Raumtemp. zu einer Verb.  $C_{17}H_{16}O_4$  (II), F.  $120,5-121,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -88,7^\circ$  (in Chlf.), oxydiert, wobei wahrscheinlich eine Methylengruppe in eine CO-Gruppe übergeführt wurde. Bei der CLEMMENSEN-Red. dieses Oxydationsprod. wurde ein Prod. der Zus.  $C_{17}H_{18}O_3$ , F.  $112,5-114^\circ$  erhalten, das mit I keine Misch-F.-Depression gibt u. die rac. Form des I darstellt; eine Racemisierung kann unter den Bedingungen der CLEMMENSEN-Red. erfolgen, denn das opt.-akt. Keton II wird sowohl beim Kochen in Eisessig-HCl, als auch in  $70\%$ ig. Methanol in Ggw. von  $Na_2CO_3$  opt.-inaktiv. Zur Synth. des rac. I wurde *2-Oxy-4-methoxyphenyl-p-methoxybenzylketon* (III),  $C_{16}H_{16}O_4$ , F.  $102,5-104^\circ$ , durch Kondensation von *p*-Methoxyphenylacetonitril mit Resorcinomethyläther in Ggw. von  $ZnCl_2$  u. Einleiten von trockenem HCl-Gas in die äther. Lsg. bereitet. Aus III wurde mit Ameisensäureäthylester u. Na *7,4'-Dimethoxyisoflavan* (IV),  $C_{17}H_{18}O_4$ , F.  $158-159^\circ$  erhalten. IV ließ sich nicht mit Na-Amalgam,



wohl aber mit Pt-Oxyd in Eisessig zu *7,4'-Dimethoxy-2,3-dihydroisoflavan* (V),  $C_{17}H_{18}O_4$ , Prismen aus Methanol, F.  $125,5-126^\circ$ , reduzieren; V ist beständig gegen  $CrO_3$ , läßt sich nach CLEMMENSEN zu *7-Methoxy-3-(4'-methoxyphenyl)-chroman* (VI),  $C_{17}H_{18}O_3$ ,

F. 112,5—114<sup>o</sup>, reduzieren, u. ist mit dem rac. Oxydationsprod. des I identisch. Equol ist daher 7-Oxy-3(4'-oxyphenyl)-chroman; eine Bestätigung hierfür ist noch die Identität des VI mit dem Prod. der CLEMMENSEN-Red. des oxydierten I. (J. biol. Chemistry 127. 649—56. März 1939. Toronto, Univ. of Toronto, Dep. of Biochemistry.) WOLZ.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

**C. H. Waddington**, *Die physikochemischen Eigenschaften des Chromosoms und das Gen*. Vortrag. Die mkr. Beobachtungen zwingen zu dem Schluß, daß die Gene in den fadenförmigen Chromosomen zwei gleichwertige Enden besitzen. MÜLLER u. DARLINGTON kamen auf zwei verschied. Wegen zu dem Schluß, daß die mit den Genen assoziierten Chromonemata eine maximale Länge von 125  $\mu$  u. eine maximale Dicke von 25  $\mu$  besitzen. Die Mol.-Form des Eiweißes der die Gene zusammensetzenden Nucleoproteide ist noch unbekannt, doch deuten die außerordentlich elast. Eigg. der nicht eingerollten Chromomeren darauf hin, daß es sich um kugelförmige Proteine mit gefalteten Polypeptidketten handelt. Die mit der Thymonucleinsäure verbundenen Proteine liegen möglicherweise in gestreckter Form vor. Die von dem Rest des Chromosoms stark verschied. Centromeren haben keine Fadenstruktur. Sehr schwierig erscheint die Frage der Genverdopplung, da bislang nicht einzusehen ist, warum sie bei der Mitose nur einmal erfolgt. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß wahrscheinlich alle prim. Prodd. der Gene Enzyme sind, die entweder in das Cytoplasma abgegeben werden oder bei der Genproduktion in der Nähe der Chromosome verbleiben. (Amer. Naturalist 73. 300—14. Juli/Aug. 1939. England, Cambridge Univ. u. New York, Columbia Univ.) BERSIN.

**B. R. Nebel**, *Die Chromosomenstruktur. Das Einrollen in den Chromosomen*. Auf Grund mikroskop. Beobachtungen u. der vorliegenden biochem. Kenntnisse über die Chromosomen wird der Vers. unternommen, ein mechan. Modell über das „Einrollen“ der Chromonemata zu konstruieren. Hierzu wird der Begriff der Nemameren eingeführt, einer Fibrille, die der Größe nach zwischen dem unsichtbaren Gen u. dem sichtbaren Chromomeren steht. Die Möglichkeiten einer spiraligen Einrollung dieser Nemameren werden diskutiert. (Amer. Naturalist 73. 289—99. Juli/Aug. 1939. Geneva, N. Y., New York State Agric. Exp. Station.) BERSIN.

**M. Demerec**, *Die Chromosomenstruktur, wie sie von einem Genetiker gesehen wird*. Der gesamte chromosomale Komplex mit den genhaltigen fadenförmigen Chromonemata bildet ein sehr fein ausbalanciertes System. Die Aktivität der individuellen Einheiten, der Gene, ist determiniert durch ihre chem. Konst., durch die Konst. des gesamten Syst. u. durch ihre Lage innerhalb des Systems. (Amer. Naturalist 73. 331 bis 338. Juli/Aug. 1939. Cold Spring Harbor, N. Y., Carnegie Inst. of Washington.) BER.

**Theophilus S. Painter**, *Die Struktur der Speicheldrüsenchromosomen*. Bericht über neuere cytolog. Beobachtungen. In lebenden Speicheldrüsen-Chromosomen, die als Bündel vollständig aufgerollter Chromonemata anzusehen sind, liegen die Proteine sehr wahrscheinlich in einem stark hydratisierten Zustand vor. (Amer. Naturalist 73. 315—30. Juli/Aug. 1939. Univ. of Texas.) BERSIN.

**L. Breslavetz**, *Durch Röntgenstrahlen erzeugte polypleide Chromosomen des Roggens*. Vff. berichtet über Bestrahlungsverss. an Roggensetzlingen mit Röntgenstrahlen (Dosis 250 r), welche zeigen, daß durch Bestrahlung Pflanzenindividuen mit polypleiden (tetraploiden) Chromosomensätzen erzeugt werden können. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 22. [N. S.] 7. 354—57. 25/2. 1939. Moskau.) SCHAEFER.

**W. W. Chwosstowa** und **A. A. Gawrilowa**, *Die Beziehung zwischen der Zahl der Translokationen bei Drosophila melanogaster und der Dosis der Röntgenbestrahlung*. Auf Grund von Bestrahlungsverss., die ausführlich beschrieben werden, kommen Vff. zum Schluß, daß eine direkte Proportionalität zwischen der Zahl der Chromosomenaberrationen u. der Röntgendosierung nicht besteht u. somit auch keine direkte Wrkg. der Röntgenstrahlen auf den Translokationsprozeß vorhanden ist. (Биологический Журнал [Biologisch. J.] 7. 381—90. 1938. Moskau, Inst. f. exp. Biologie.) ROHRBACH.

**Masato Hashida**, *Über den Einfluß der verschiedenen cancerogenen Substanzen auf die Transplantation des Embryonalgewebes*. Die Entw. subcutan u. in die Magenwand transplantierten Embryonalgewebes bei Ratten wird durch Vorfütterung mit o-Amidoazotoluol bzw. Teer schwach, mit Dimethylamidoazobenzol im subcutanen Gewebe mäßig, in der Magenwand stark gehemmt. (Gann, Japan. J. Cancer Res. 32. 283—88. 1938. Kioto, Kaiserl. Univ., Pathol. Inst. [Orig.: dtsch.]) SCHLOTTMANN.

**Sidney Rothbard** und **John R. Herman**, *Versuche zur Übertragung von Benzpyren- und Virus-Hühnertumoren. Implantation ins Auge des Huhns und Chorionallantois-*

*membran des Hühnerembryos.* Während das Virussarkom 13 sich auf die vordere Augenkammer des Huhns u. auf die Chorionallantois mit ca. 70%ig. positivem Ergebnis (auch zellfrei) übertragen läßt, waren Transplantationsverss. von Benzpyrenhühner-tumoren erfolglos. (Arch. Pathology 28. 212—22. Aug. 1939. New York, Cornell Univ., Med. Coll.) SCHLOTTMANN.

**Yasuo Nishiyama,** *Experimentelle Erzeugung des Sarkoms bei Ratten durch wiederholte Injektionen von Glucoselösung.* Fortgesetzte subcutane Injektionen von Glucose-lsg. (pro 100 g Körpergewicht 4 ccm 50%ig, 25%ig bzw. 5%ig täglich bis zu 432-mal) führte an der Injektionsstelle (Rücken) bei insgesamt 42 von 116 Ratten, die mehr als 100 Injektionen überstanden, zu ausgedehnten Sarkomen. Ein Teil der Tiere wurde gleichzeitig mit *o-Amidoazotoluol* gefüttert; hier betrug die Zahl der an der Injektionsstelle erzeugten Sarkome 11 bei 13 Tieren (nicht gefüttert 5 von 21). Die Tumoren metastasierten teilweise in Lunge u. Lymphdrüsen, waren transplantabel (4 von 5 Verss.) u. weiter überimpfbar bis zur 60. Generation. 24 Kontrolltiere bekamen bis zu 398-mal physiol. NaCl-Lsg. injiziert: kein Tumor. Durch die isoton., 5%ig. Glucoselsg. wurden bei 7 von 15 Ratten (220—432 Injektionen) Sarkome erzielt. (Gann, Japan. J. Cancer Res. 32. 85—97. 1938. Tokio, Sasaki-Labor. [Orig.: dtsh.]) SCHLOTTMANN.

**Masaru Nakatani, Kenji Nakano und Yoza Ohara,** *Untersuchung über den Gewebstoffwechsel beim Verlauf der Leberkrebsentstehung durch Dimethylaminoazobenzol-fütterung.* Stoffwechselfmessungen (WARBURG-Meth.) an Leber u. Nierenrinde von Ratten während längerer Fütterungsperioden mit *o-Amidoazotoluol* bzw. *Dimethylaminoazobenzol* ergaben keinerlei nennenswerte Abweichungen der Werte für aerobe u. anaerobe Glykolyse sowie Respiration von denen der entsprechenden n. Organe. BÜNGELERS Ansicht, daß der Stoffwechsel aller Organe u. Gewebe bei der Krebsentstehung eine bestimmte Veränderung in Richtung des Tumorstoffwechsels erleidet, konnte in keiner Weise bestätigt werden. (Gann, Japan. J. Cancer Res. 32. 240—44. 1938. Osaka, Kais. Univ., I. Pathol. Inst. [Orig.: dtsh.]) SCHLOTTMANN.

**Tokuhiro Ando,** *Experimentelle Lebercarcinomentstehung und Getreide.* I. Mitt. Mehrere Rattenserien wurden mit *o-Amidoazotoluol* bei verschied. Diät gefüttert. Die Entw. des Körpergewichts nahm ab in der Reihe Weizen — unpolymerter Reis — Reis — Gerste. Hepatome traten in der Weizengruppe überhaupt nicht, in der Reisgruppe bei allen Tieren auf. Vf. zieht Statistiken über Leberkrebs in verschied. europäischen u. asiat. Distrikten heran, aus denen sich eine Beziehung zwischen Lebercarcinom u. Reisdät ergibt. (Gann, Japan. J. Cancer Res. 32. 252—57. 1938. Kioto, Kais. Univ., Pathol. Inst. [Orig.: engl.]) SCHLOTTMANN.

\* **Takao Tomita,** *Studien über allgemeine Disposition bei experimenteller Krebs-erzeugung.* 5. Mitt. Männliches Geschlechtshormon und Leberkrebs-erzeugung. Die nach Fütterung mit *o-Amidoazotoluol* bei Ratten auftretende Hepatomentw. wird beschleunigt durch gleichzeitige intravenöse Injektionen von *Testosteron*, nur bei männlichen Tieren auch durch solche von *Cholesterin*. (Gann, Japan. J. Cancer Res. 32. 258—65. 1938. Kioto, Kais. Univ., Pathol. Inst. [Orig.: dtsh.]) SCHLOTTMANN.

\* **Tadashi Fujiwara, Waro Nakahara und Sanji Kishi,** *Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Hepatom und normalem Lebergewebe.* VI. *Ascorbinsäure und Glutathion.* Bei mit Hepatom (IKUBO) geimpften Ratten wurden gegenüber n. Tieren in der Leber starke Erhöhungen des Geh. an *Ascorbinsäure* (um ca. 120%) u. *Glutathion* (um ca. 25%) gefunden. In Muskel, Leber, Herz, Niere, Lunge, Hirn, Milz u. Nebennieren waren erhebliche Abweichungen an beiden Substanzen nicht festzustellen, abgesehen von einer Steigerung des Glutathiongeh. (um ca. 40%) in der Milz der Tumortiere. (Gann, Japan. J. Cancer Res. 32. 107—15. 1938. Tokio, Jap. Ges. f. Krebsforsch., Labor. [Orig.: engl.]) SCHLOTTMANN.

\* **N. O. Kamionsky und V. R. Kliatchko,** *Der Einfluß von Corpus luteum-Extrakt auf die Entwicklung des Ehrlich-Sarkoms der Maus.* Der Einfl. des *Corpus-luteum-Hormons* auf die Entw. des auf weiße Mäuse transplantierten EHRlich-Sarkoms wird an einem größeren Tiermaterial untersucht. Es werden 66 ovarrektomierten u. 96 unbehandelten Mäusen Sarkome transplantiert. Von den unbehandelten bekommen 38 jeden 6. Tag eine subcutane Injektion von 0,1 ccm *Corpus-luteum-Extrakt* in Pfirsichöl (1 ccm enthält eine CLAUBERG-Einheit), 40 wurden nicht behandelt u. 18 erhielten jeden 6. Tag 0,1 ccm Pfirsichöl. Von den ovarrektomierten Tieren erhielten 34 ebenfalls jeden 6. Tag eine Injektion von 0,1 ccm des *Corpus-luteum-Extraktes*, 32 blieben unbehandelt. Die *Corpus-luteum-Hormongaben* haben keinen Einfl. auf die Latenzzeit des EHRlich-Sarkoms der Maus. Die Entw. des Sarkoms wird jedoch gefördert, bes. deutlich bei nicht kastrierten Tieren. Infolge des raschen Wachstums des Sarkoms gehen die mit *Corpus-luteum-Hormon* behandelten Tiere früher ein. Das

Pfirsichöl verzögert das Sarkomwachstum. Das histolog. Bild der Sarkome zeigt bei behandelten u. unbehandelten Tieren keinen wesentlichen Unterschied. (Bull. Biol. Méd. exp. URSS 6. 93—96. 1938; Проблемы Эндокринологии [Problèmes Endocrinol.] 3. Nr. 3/4. 15—31. Moskau, Inst. f. exp. Endocrinologie.) POSCHMANN.

\* Kitasu Suzue, Masayuki Okita und Masami Namiki, *Geschwulst und Wuchsstoff*. Injektionen von Hypophorin (Vorderlappenhormon) beschleunigen das Wachstum des Impfsarkoms KATO am Kaninchen. Fütterung mit Lebertran verstärkt diese Wirkung. Bei Hypophysenexstirpation bleibt der Effekt (ohne Hypophorininjektion bei Lebertranfütterung) aus. (Gann, Japan. J. Cancer Res. 32. 289—92. 1938. Kumamoto, Med. Fak., Pathol. Inst. [Orig.: dtsh.]) SCHLOTTMANN.

R. Brdicka, *Polarographische Untersuchungen an Proteinen*. Vf. stellte Polarogramme von Legg. der Thioglykolsäure, von Cystein u. Cystin her u. schließt aus den erhaltenen Kurven auf die bei Serumpolarogrammen beobachteten Erscheinungen. Danach scheinen die für die Sulfhydrylgruppen charakterist. Stufen bei den Seren Krebskranker regelmäßig vermindert zu sein. (J. Chim. physique 35. 89—98. März 1938. Prag, Univ.) HAVEMANN.

Max Aron, *Physikalisch-chemische Bedingungen für die serologische Krebsreaktion: Konzentration, pH, Temperatur*. (Vgl. C. 1938. II. 2599.) Einzelangaben über Verbesserungen der „Krebsrk.“ des Verfassers. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 128. 91—93. 1938. Paris, Fac. de Méd., Inst. d'Histolog.) SCHLOTTMANN.

Max Aron, *Spezifitätsgrad der serologischen Krebsreaktion*. Vf. diskutiert seine Krebsrk. (vgl. vorst. Ref.). Sie ist in hohem Grade spezif., ergibt jedoch weder bei positiven noch bei negativen Fällen stets richtige Resultate. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 128. 93—95. 1938.) SCHLOTTMANN.

\* J. Flaks und A. Ber, *Über die Verwertung der antigonadotropen Wirkung menschlicher Urine für die Krebsdiagnose*. Virginellen Mäusen wurde Urinextrakt (400 ccm Morgenharn im Vakuum bei 40° auf 50 ccm eingengt, 1—3 Tropfen Ammoniak hinzugefügt, filtriert, Filtrat mit 4-fachem Vol. CH<sub>3</sub>OH versetzt, Nd. getrocknet, in 12 ccm W. aufgeschwemmt, 1 Tropfen Trikresol zugesetzt, filtriert) von Gesunden, Carcinomtösen u. Patienten mit anderen Krankheiten injiziert. Anschließend wurden die Tiere mit Pregnyl-Organon behandelt. Östrusauslösung erfolgte unverändert nach Urin Gesunder, blieb aus bei 81% der Carcinomharne u. bei 27,6% der anderen patholog. Urine. Eine diagnost. Verwertbarkeit ist nicht möglich. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 130. 306—09. 1939. Warschau, Univ., Histolog. Inst.) SCHLOTTMANN.

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

Jesse P. Greenstein, *Studien über multivalente Aminosäuren und Peptide*. XI. Die Synthese von Diglycyl-L-cystin. (X. vgl. C. 1939. I. 691.) Das nach dem Carbobenzoylverf. dargestellte kryst. Diglycyl-L-cystin wird von Erepsin, nicht jedoch von Carboxypeptidase angegriffen.

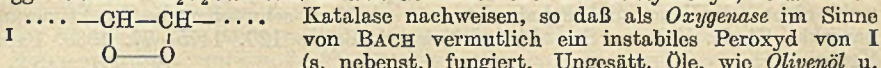
Versuche. Dicarbobenzoylglycyl-L-cystin, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 142°. Aus Carbobenzoylglycinchlorid u. l-Cystin. Daraus mittels Na in fl. NH<sub>3</sub>, nebst anschließender O<sub>2</sub>-Oxydation des über das Hg-Salz gereinigten Thiols, Diglycyl-L-cystin, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> · 1 H<sub>2</sub>O, F. 232° (Zers.), [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = -108°. (J. biol. Chemistry 128. 241—43. April 1939.) BERSIN.

A. Je. Braunstein und M. G. Kritzmann, *Über die Spezifität von Umaminierungsprozessen*. IV. Bildung und Zerfall von Aminosäuren durch intermolekulare Umlagerung von Aminogruppen. (III. vgl. C. 1938. II. 2963.) Es wurde die enzymat. Umaminierung zwischen verschied. Amino- u. Carbonsäuren im Muskelbrei bei pH = 7,6—8 durch Analyse der einzelnen Fraktionen untersucht. Dabei konnte ein NH<sub>2</sub>-Gruppenaustausch zwischen den meisten α-Aminosäuren u. α-Ketodicarbonsäuren (α-Ketoglutarinsäure oder Oxallessigsäure) u. zwischen α-Aminodicarbonsäuren (Glutamin- u. Asparaginsäure) u. einigen α-Ketosäuren festgestellt werden. Keine Umgruppierungen fanden statt zwischen α-Aminomonocarbonsäuren u. α-Ketomonocarbonsäuren, Aminen oder nichthydrolysierten Peptiden u. α-Ketodicarbonsäure, ferner zwischen α-Aminodicarbonsäuren u. Ketonen, Oxyketonen u. Aldehyden. (Биохимия [Biochimia] 3. 590—602. 1938. Moskau, WIEM.) ROHRBACH.

M. G. Kritzmann, *Das Ferment der Glutaminsäure-Umaminierung*. V. Bildung und Zerfall von Aminosäuren durch intermolekulare Umlagerung von Aminogruppen. (IV. vgl. vorst. Ref.) Das Ferment wurde nach folgender Meth. gewonnen: grob zerschnittenes Muskelfleisch von Tauben wurde mit W. gewaschen, durch eine LATAPI-Mühle gedreht, mit Sand zerrieben u. mit 5 Voll. 1%ig. KHCO<sub>3</sub>-Lsg. (pH = 7.8) während 30 Min. extrahiert u. durch Leinwand filtriert. Der Rückstand wurde noch zweimal in ähnlicher Weise behandelt, u. die vereinigten Extrakte verblieben für 1 Stde. bei 37° im Thermo-

staten u. wurden dann mit verd. Essigsäure auf  $pH = 4,2$  gebracht. Das ausgefallene Ferment wurde abzentrifugiert u. mit dest. W. gewaschen. Das Präp. war nach weiterer Reinigung u. Trocknung im Vakuum bei  $0^\circ$  haltbar u. wurde durch Aceton, Methyl- u. Äthylalkohol oder durch Erwärmung auf  $85^\circ$  inaktiviert. Der optimale  $pH$ -Bereich lag bei 7,5. Dieses Ferment vermachte suspendiert in 8—10 Voll. Phosphatpuffer ( $1/15$ -mol.,  $pH = 7,6-8,0$ ) nur zwischen Glutamin- u.  $\alpha$ -Ketonsäuren eine  $NH_2$ -Umgruppierung auszulösen, während es bei Asparaginsäure wirkungslos war. (Биохимия [Biochimia] 3. 603—15. 1938. Moskau, WIEM.) ROHRBACH.

**O. Ja. Borodina**, *Die Oxygenaseeigenschaften des Carotins*. Es wurden die sauerstoffübertragenden Eigg. des Carotins (I), gelöst in Vaselineöl (1 mg/1 ccm) in Ggw. von Meerrettichperoxydase (II) u. Pyrogallol bei  $pH = 6,96$  u.  $38^\circ$  an Hand der  $O_2$ -Absorption u. der stufenphotometr. gemessenen Purpurogallinbildung verfolgt. In Ggw. von inaktivierter II wird I selbst oxydiert. Durch  $O_2$  oxydiertes I hat seine katalyt. Eigg. verloren.  $H_2O_2$  ließ sich im Rk.-Gemisch weder mit Cerhydroxyd, noch mittels



Katalase nachweisen, so daß als Oxygenase im Sinne von BACH vermutlich ein instabiles Peroxyd von I (s. nebenst.) fungiert. Ungesätt. Öle, wie Olivenöl u. Leinöl, aber auch Linolensäure hemmen die durch I katalysierte  $O_2$ -Aufnahme u. Purpurogallinbildung. Unter entsprechenden Bedingungen läßt sich II durch Milchperoxydase ersetzen. (Биохимия [Biochimia] 4. 356—66. 1939. Moskau, Akad. d. Wiss.) BERSIN.

**W. W. Arassimowitsch**, *Über Verschiedenheiten im Verhalten der Invertase bei Cucurbitaceenarten*. Mit Hilfe der Meth. der Vakuumfiltration ließ sich in reifen Früchten der Tafel- u. Fistel-Wassermelone (*C. edulis* u. *fistulosus*) sowohl eine hydrolysierende als auch eine synthetisierende Wrkg. der Invertase (I) nachweisen. Bei der Futterwassermelone u. der Kolozynthe wurde keine synthetisierende Wrkg. beobachtet; in Übereinstimmung damit enthielten diese Früchte auch keine Saccharose (II). In Melonen blieb bei 4 Sommersorten die hydrolysierende Wrkg. aus, während die synthetisierende stark ausgeprägt war; beim Reifen verliert sich allmählich die hydrolysierende Wrkg. von I u. es kommt zu einer Ansammlung von II. In reifen Melonen von Wintersorten läßt sich nur eine schwache hydrolysierende Wrkg. von I feststellen, nachdem im Verlauf der Reifung die synthetisierende Wrkg. verloren gegangen war. Die zur Kontrolle durchgeführten Verss. zur Feststellung der hydrolysierenden Wrkg. von I in autolyt. Gemischen bestätigten die obigen Resultate. Schließlich wird auf die Dynamik des Zuckerstoffwechsels der Cucurbitaceen im Verlauf der Fruchtreifung eingegangen. (Биохимия [Biochimia] 4. 251—59. 1939. Leningrad, Inst. f. Pflanzenzucht d. UdSSR.) BERSIN.

**M. S. Resnitschenko** und **A. I. Popzowa**, *Desaggregierende und hydrolysierende Wirkung von Pepsin und Trypsin*. (Vgl. C. 1938. II. 2766.) Durch Best. von Viscosität u.  $NH_2$ -N einer 5%/ig. Gelatinelsg. nach Zusatz eines 0,5%/ig. wäßrigen Trypsin- u. 2,5%/ig. wäßrigen Pankreatinextraktes bei verschied. Aciditätsgraden wurde die desaggregierende u. hydrolysierende Wrkg. dieser Fermente untersucht. Vff. kommen zum Schluß, daß der proteolyt. Prozeß das Eiweißmol. in zwei Phasen, einer desaggregierenden u. einer hydrolysierenden, abbaut. (Биохимия [Biochimia] 3. 621—27. 1938. Moskau.) ROHRBACH.

\* **Daniel Melnick** und **Henry Field jr.**, *Quantitative, enzymatische Umwandlung von Cocarboxylase (Vitamin- $B_1$ -Pyrophosphat) in freies Thiamin*. Ausführliche Beschreibung dieser Unterss. vgl. C. 1939. II. 2442. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 39. 317 bis 319. 1939. Ann Arbor, Univ., Dep. Internal Med.) SCHWAIBOLD.

**R. S. Goodhart** und **H. M. Sinclair**, *Die Bestimmung von Cocarboxylase (Vitamin- $B_1$ -Diphosphat) im Blut*. Für diese Unterss. wurde das Verf. von OCHOA u. PETERS (vgl. C. 1938. II. 3701) etwas modifiziert; u. a. wurde festgestellt, daß für jedes Hefepräp. wegen verschied. Verh. eine eigene Eichkurve hergestellt werden muß. Die Arbeitsweise bei der Unters. von Blut wird beschrieben. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit wurden Unterss. mit Zusätzen einer Anzahl möglicherweise störender Stoffe durchgeführt, wobei befriedigende Ergebnisse erhalten wurden. Zur Best. von Vitamin  $B_1$  ist das Verf. offenbar nicht geeignet. Alle in Blut enthaltene Cocarboxylase fand sich in den Blutzellen. Verss. in vitro ergaben, daß kernhaltige Zellen  $B_1$  phosphorylieren können. Bei n. Personen wurden im Mittel 7  $\gamma$ - $^9/10$  Cocarboxylase gefunden, bei n. Tauben 20,2, bei avitaminot. Tauben 5,6. (Biochemic. J. 33. 1099—1108. Juli 1939. Oxford, Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD.

**F. F. Nord**, *Enzymatische Umsetzungen durch Fusarien: Beitrag zum Mechanismus der alkoholischen Gärung*. Zusammenfassung der Arbeiten des Vf. (vgl. C. 1932. I. 1793. 1934. II. 1313), nebst eingehender Erörterung der sich für die Phasen der alkoh.

Gärung ergebenden Schlußfolgerungen. (Ergebn. Enzymforsch. 8. 149—84. Febr. 1939. Berlin bzw. New York, Fordham Univ.) HESSE.

G. F. Gause und N. P. Smaragdowa, *Untersuchungen über das Wachstum der Hefezellen von Torula utilis auf den optischen Isomeren von Leucin und Valin*. Die Wachstumskurven der Hefekulturen bei verschied. Temp. auf den opt. Antipoden von Leucin u. Valin gezüchtet, ergaben eine deutliche Wrkg.-Differenz zwischen d- u. l-Leucin. (Биологический Журнал [Biologisch. J.] 7. 399—411. 1938. Moskau, Zoolog. Inst.) ROHRBACH.

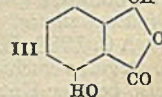
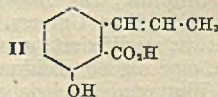
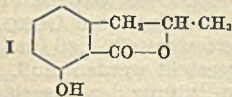
Y. Pourbaix, *Styryl 430 und der Glucosestoffwechsel der Hefe. Extraktion des „Antistyryls“ aus gekochter Hefe*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. 1939. II. 129) über Inaktivierung lebender Hefe in bezug auf Glucoseoxydation u. -spaltung durch Styryl 430 gewann Vf. aus gekochter Hefe eine wasserlösl., in A. u. Aceton unlösl. Substanz, die beide Vorgänge an der „styrylierten“ Hefe wieder aktiviert. Die Substanz ist nicht ident. mit Vitamin B<sub>1</sub>, Vitamin B<sub>2</sub>, β-Nicotinsäure u. auch wohl nicht mit Hexosediphosphat, das nur erheblich schwächer die Reaktivierung bewirkt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 127. 1475—77. 1938. Paris, Krebsinst.) SCHLOTTMANN.

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

Arao Itano und Yasuhiko Tsuji, *Untersuchungen über Knöllchenbakterien. XII. Einfluß verschiedener Eisenverbindungen auf die Knöllchenbakterien von Astragalus sinicus (Genge)*. (XI. vgl. C. 1939. II. 1501.) Die Verss. wurden mit 12 verschied. organ. u. anorgan. Fe-Salzen durchgeführt mit Konz. von 0,05—0,000 05%. Die größte Stimulation ergaben Ferrimalat u. die Chloride, dann folgen in abfallender Reihe Ferrisulfat, -citrat, -oxalat u. -tartrat. Alle anderen waren unwirksam. FeCO<sub>3</sub>, FeJ<sub>2</sub> u. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wirkten direkt schädlich. (Ber. Ohara-Inst. landwirtsch. Forsch. 8. 273—81. 1938. [Orig.: engl.]) GRIMME.

\* G. S. Kitawin, *Der Einfluß von Quecksilbersalzen auf die Säure- und Lactoflavinbildung bei Aspergillus niger*. Es war bekannt, daß NaF u. JCH<sub>2</sub>COOH in Konz., die bei *Asp. niger* völlig die Bldg. von Citronen- u. Oxalsäure unterdrücken, die Bldg. von Glucosäure (I) stimulieren. Ein gleicher Effekt zeigte sich bei der Anwendung 10—20 mg-%ig. Lsgg. von HgCl<sub>2</sub>, Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub> u. Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Bei Verwendung von Fructose, Saccharose oder Glucose lieferte der letztere Zucker am meisten I. Im gleichen Verhältnis wurde die Bldg. eines intensiv gelb-grünen Farbstoffes beobachtet, der aus dem Meiel in die Nährfl. abgegeben wird; es handelt sich um Lactoflavin (II), das in Konz. bis zu 4 γ/l cem auftritt. Durch Zusatz von Kreide kann eine ca. 95%ige Umwandlung von Glucose zu I erreicht werden; die vergifteten Micelien behalten selbst nach 4-fachem Wechsel auf reine Zuckerlsgg. die Fähigkeit zur erhöhten Bldg. von I. In Lsgg. mit nur 5 mg-% HgCl<sub>2</sub>, in denen lediglich die Trockengewichtszunahme der Pilzdecke u. die Bldg. von Citronensäure stimuliert wird, kann durch Überführen in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre eine gesteigerte Bldg. von I u. II erzwungen werden; in gleicher Weise wirkt eine Erniedrigung der Mg-Konz. (vgl. LAVOLLA Y u. LABOREY, C. 1938. I. 88). Die von der vergifteten Pilzdecke gebildete I wird sehr rasch ohne Anhäufung anderer Säuren oder Substanzen, die FEHLINGSche Lsg. red., unter Bldg. von CO<sub>2</sub> verbraucht. (Биохимия [Biochimia] 4. 283—94. 1939. Leningrad, Univ.) BERSIN.

Teiichi Tamura, *Synthese von Isoochracin. Die Stoffwechselprodukte von Aspergillus ochraceus*. Teil 3. Nach YABUTA u. SUMIKI gibt das Ochracin (I), ein neues Stoffwechselprod. von *Aspergillus ochraceus*, bei der Kalischmelze unter milden Bedingungen Melleinsäure (II), die bei Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Isoochracin (7-Oxy-3-äthyl-CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;



phthalid) (III) liefert. Die Konst. von III wird bestätigt durch die Synth., ausgehend von 3-Nitrophthalsäureanhydrid über 7-Nitro-3-äthylidenphthalid, 6-Nitro-2-propionylbenzoesäure, 2'-Oxy-6-amino-2-propylbenzoesäure u. 7-Amino-3-äthylphthalid. Experimentelle Einzelheiten fehlen. (J. agric. chem. Soc. Japan, Bull. 15. 112—13. Juni 1939. Tokyo, Univ. [nach engl. Ausz. ref.]) BEHRLE.

R. W. Linton, D. L. Shrivastava und S. C. Seal, *Studien über spezifische Polysaccharide bei Vibrionen*. Teil I. Die Wirkung des Mediums auf das Wachstum. Vf. züchtet Vibrionen in 8 verschied. fl. Nährböden mit MERCK-Pepton, Fleischbrühe, Fleischbrühe durch Papain zersetzt, Pepton-Phosphatlsg., eventuell mit Glucose usw. Die Isolierung der Polysaccharide (I) zeigt, daß deren Bildung weitgehend abhängig ist

von der Natur des Nährbodens u. daß deren physikal., chem. u. serolog. Eig. weitgehend wechseln können. Am schwächsten erfolgt die Bldg. von I, das mit homologem Serum reagiert, in Nährböden, die Glucose enthalten. Vff. machen hierfür die aus der Glucose entstehende Säure verantwortlich. Am aktivsten dagegen sind die Nährböden aus Hammelfleischbrühe u. aus MERCK-Pepton. Im besten Falle wurden 16 mg Polysaccharid in 1 l gefunden, mit einer Empfindlichkeit von 1:16000000. (Indian J. med. Res. 25. 569—74. 1938. Calcutta, All-India Inst. of Hyg. u. Publ. Health.) OEST.

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

**W. Z. Hassid**, *Ein wasserlösliches Glucosan aus Gerstenwurzeln*. Die zunächst mit gewöhnlichem A. ausgekochten Wurzeln wurden mit kaltem W. extrahiert. Das aus dem stark eingedickten Extrakt mit A. gefällte rohe Glucosan wurde durch Elektrodialyse von Salzen befreit. Aus 50 g trockenen Wurzeln wurden 0,2 g Glucosan erhalten. Das Glucosan red. FEHLINGSche Lsg. nicht, gibt keine Färbung mit Jod, wird von  $\beta$ -Amylase u. Invertase nicht gespalten.  $[\alpha]_D = +201^\circ$  (W.;  $c = 0,25$ ). Gibt nach der Hydrolyse mit Säure mitunter eine schwache SCHIWANOFF-Reaktion. Nach der Meth. von ROE wurden 2—5% Fructose gefunden. Das acetylierte Polysaccharid, lösl. in Aceton, zeigte  $[\alpha]_D = +112^\circ$  (Chlf.;  $c = 0,4$ ), u. eine spezif. Viscosität von 0,11 (M.-Kresol; 1%) Daraus Mol.-Gew. ber. mit  $K_m = 10^{-3,12}$  (nach STAUDINGER) 3160, Mol.-Gew. nach RAST 2130. — Das mit Dimethylsulfat u. NaOH in Ggw. von Aceton bereitete methylierte Glucosan zeigte  $[\alpha]_D = +204^\circ$  (Chlf.;  $c = 0,2$ ) u. lieferte bei der Hydrolyse 2,3,4-Trimethyl- $\beta$ -methylglucosid. Die Glucoseeinheiten dürften daher mindestens zum Teil durch 1,6-Bindungen verknüpft sein. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1223—25. Mai 1939. Berkeley, Cal., Univ.) OHLE.

**R. L. Wain, I. V. Hunt und G. C. Marsh**, *Jahreszeitliche Schwankungen des Mangengehaltes von vier Grassorten*. Die Unterss. wurden mit Lolium perenne L., Phleum pratense L., Festuca rubra var. genuina Hack. u. Agrostis alba var. stolonifera L. durchgeführt. Die erhaltenen Werte sind in Tabellen wiedergegeben. (J. South-eastern agric. Coll., Wye, Kent 1939. 114—19. Juli.) GRIMME.

**E. Phillis und T. G. Mason**, *Untersuchungen über die Verteilung der Mineralstoffe in der Baumwollpflanze*. I. Vorläufige Beobachtung über Stickstoff und Phosphor. Der Anteil der unlösl. N-Fraktion am Gesamt-N-Geh. des Preßsaftes von Blättern (der Verteilungskoeff.) steht bei verschied. N-, P- u. K-Gaben durch die Wurzeln in negativer Korrelation zum N-Geh. der Trockensubstanz, bei N- u. P-Gabe auch zum P-Geh. der Trockensubstanz (nicht jedoch bei K-Gabe). Bei N u. P kann ein Unterschied zwischen Luxus- u. Reservspeicherung nicht gemacht werden. (Ann. Botany [N. S.] 3. 569—85. Juli 1939. Trinidad, B. W. L., Cotton Res. Station.) LINSER.

**R. D. Preston**, *Die Wand der Coniferentracheide als ein einzelner Spiralkomplex*. Aus Röntgenaufnahmen einzelner Tracheiden geht hervor, daß die Cellulosekettenmoll. in allen drei Wandschichten in steiler Spirale um die Achse laufen. Während in der dünnen äußeren u. inneren Schicht die Celluloseketten ziemlich vollkommen parallelisiert sind, ist in der dicken mittleren Schicht die Streuung um die Parallelorientierung beträchtlich. Diese beträchtliche Desorientierung der Mittelschicht bedingt die opt. Verschiedenheiten von den Nachbarschichten, auf Grund deren in letzter Zeit ein Querlaufen der Celluloseketten in der Mittelschicht angenommen wurde. Dieses Modell gekreuzter Fasertextur ist jedoch nach der vorliegenden röntgenograph. u. polarisationsopt. Prüfung zu verwerfen. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 3. 546—52. Febr. 1939. Leeds, Univ.) HALLE.

**Richard Siegfried Hilpert und Wilhelm Knackstedt**, *Die Zusammensetzung der pflanzlichen Zellwand*. II. Die Bastfasern von Baumrinden. (I. vgl. C. 1936. II. 1935.) Elementarzus. u. Verh. gegen Reagenzien werden vergleichsweise an den Bastfasern u. dem Holz einer Reihe von Laub- u. Nadelbäumen untersucht. C- u. H-Geh. sind bei den Bastfasern meist beträchtlich niedriger als bei den entsprechenden Hölzern; zum Teil liegen die Werte noch unter denen für reine Cellulose. Nach Methoxylgeh. u. Menge stehen die aus den Bastfasern mit 72%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen Lignine in keiner Beziehung zu den Ligninen aus den Hölzern. Der Pentosangeh. der Bastfasern ist teils höher, teils niedriger als der der Hölzer. 5%ig. NaOH löst aus den Bastfasern mehr Substanz heraus als aus den Hölzern. Dabei erhöht sich der Methoxylgeh. des Rückstandes, wogegen die Elementarzus. ungeändert bleibt. Die Ligninfarbreaktionen (Phloroglucin-HCl, MÄULE-Rk.) fallen bei verschied. Basten verschied. stark aus; nach der Behandlung mit NaOH sind sie schwächer oder manchmal ganz verschwunden. Die Bastfasern enthalten durchweg mehr N als die Hölzer. Nach der CH<sub>3</sub>O-Aufnahme bei der Methylierung der Bastfasern mit 35%ig. NaOH u. Dimethylsulfat lassen sich die untersuchten Baumarten in Gruppen einteilen. Durch Äthylendiaminkupferlsg.



konnten aus den Bastfasern ebensowenig wie früher aus den Hölzern einheitliche Bestandteile herausgelöst werden. Nach Vf. zeigt sich an keiner Stelle ein Hinweis, daß überhaupt freie Cellulose in den untersuchten Fasern vorkommt. Die Verss. „zeigen, wie differenziert die einzelnen Teile der Pflanze aufgebaut sind u. daß demgegenüber das heute übliche primitive Schema ganz unzureichend oder falsch ist“ (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 1582—88. 2/8. 1939. Braunschweig, Techn. Hochschule.) NEUMANN.

**André Dauphiné**, *Ursprung und Entwicklung der Mittellamelle in den Pecto-Cellulosemembranen*. In die von Anfang an aus Cellulose u. Pektose bestehende Lamelle wird im Lauf der Entw. immer mehr Pektose eingebaut. (Rev. gén. Bot. 51. 321—26. 1939.) LINSER.

**Hubert Bradford Vickery, George W. Pucher, Rudolf Schoenheimer und D. Rittenberg**, *Der Stickstoffstoffwechsel in den Blättern der Buchweizenpflanze*. Bei 29 Tage alten, in W.-Kultur bis zur Heranbildung der Blüten gezogenen Pflanzen wurde für 47 Stdn. die N-Quelle durch eine gleiche, jedoch die Isotope  $^{15}\text{N}$  enthaltende ersetzt. Dabei ergab sich, daß bei anschließender Analyse nicht weniger als 6% des Eiweiß-N durch die Isotope ersetzt worden waren. Zwischen den Eiweißkörpern u. den einfachen N-Substanzen des Zellsaftes muß also ein ständiger Austausch vorhanden sein, ähnlich jedoch schneller, wie dies vom tier. Stoffwechsel her bekannt ist. (J. biol. Chemistry 129. 791—92. Aug. 1939. New Haven, Conn., Agr. Exp. Station, u. New York, Columbia Univ.) LINSER.

**P. R. Stout und D. R. Hoagland**, *Aufwärts und seitliche gerichteter Salztransport in bestimmten Pflanzen, nachgewiesen durch radioaktive Isotopen des Kaliums, Natriums und Phosphors, die durch die Wurzeln aufgenommen worden waren*. Die durch die Wurzeln aufgenommenen Isotopen von K, Na, P u. Br werden nur vom Xylem, nicht dagegen vom Phloem aufwärts geleitet. Dagegen besteht, wenn Holz u. Rinde miteinander verbunden bleiben, ein starker seitlicher Transport vom Holz in die Rinde. (Amer. J. Bot. 26. 33—24. Mai 1939. Berkeley, Cal., Univ.) LINSER.

**Miriam G. Gromer**, *Zuckerexzretion bei Impatiens sultani*. An den Blattstielen scheiden alle drei untersuchten Sorten von *Impatiens sultani* Zuckerlsg. aus, die unter geeigneten Außenbedingungen trocknet u. feste Tröpfchen bildet, deren chem. Unters. hinsichtlich Mol.-Gew., opt. Drehung, Inversion u. einiger qualitativer Rkk. ergab, daß sie vorwiegend aus Saccharose mit vielleicht geringen Mengen von Dextrose besteht. Zugleich mit der Zuckerausscheidung, die bei guten Lichtverhältnissen am stärksten ist, geht im Blattinneren starke Stärkebildung vor sich. (Amer. J. Bot. 26. 464—67. Juli 1939. Lewisburg, Pa.) LINSER.

\* **André Mirimanoff**, *Bemerkungen zur Reduktion von Silbernitrat an der Oberfläche der Chloroplasten*. Vf. wendet sich gegen die Auffassung von WEIER (Amer. J. Bot. 25 [1928]. 501), daß die Ascorbinsäure in den Chloroplasten lokalisiert sei. (Rev. gén. Bot. 51. 133—40. 1939. Genf, Botan. Inst. d. Univ.) LINSER.

**Sam F. Trelease und Helen M. Trelease**, *Physiologische Differenzierung bei Astragalus unter Einwirkung von Selen*. *Astragalus racemosus* wird in Sand- u. W.-Kultur durch 0,33—9 ppm. Se (als Selenit) stark gefördert, während *A. crassicaarpus* durch dieselben Se-Konz. geschädigt wird. *A. racemosus* nimmt eine Zwischenstellung ein u. vermag relativ hohe Se-Mengen zu speichern. (Amer. J. Bot. 26. 530—35. Juli 1939. New York City, Columbia Univ.) LINSER.

\* **P. Prevot**, *Versuche zur Erzeugung von Sprossen an von der Pflanze nicht abgetrennten Blättern von Begonia Rex; die Wirkung von Taubenmist*. *Begonia Rex* entwickelt an von der Pflanze abgetrennten Blättern im Treibbeet willig zahlreiche Adventivsprosse. Durch Begießen mit aufgelöstem Taubenmist gelang es, auch an Blättern von *Begonia Rex*, die nicht von der Pflanze abgetrennt waren, in 15 von 17 Fällen Bildung von Adventivsprossen hervorzurufen. Vf. vermutet im Taubenmist bes., die Entw. der Adventivsprosse anregende Substanzen, u. will dieser Frage weiter nachgehen. (Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 8. 134—35. Febr. 1939.) RATHLEF.

**E. F. Möller**, *Das Biosproblem und die allgemeine Bedeutung der Wuchsstoffforschung*. Kurze Übersicht. (Umschau Wiss. Techn. 43. 851—53. 10/9. 1939. Heidelberg, Univ., Pharmakolog. Inst.) SCHWAIBOLD.

\* **Frederick T. Addicott**, *Die Beziehung zwischen Vitamin B<sub>1</sub> und der meristematischen Aktivität isolierter Erbsenwurzeln*. Die Wrkg. des Vitamins B<sub>1</sub> auf das Wurzelwachstum beruht auf seiner Wrkg. auf die meristem. Aktivität, während die Zellstreckung durch das Auxin bewirkt wird. Diese, wie auch die Zelldifferenzierung u. Zellreifung, gehen auch bei durch Vitamin-B<sub>1</sub>-Mangel geschwächter meristem. Aktivität weiter vor sich. (Bot. Gaz. 100. 836—43. Juni 1939. Pasadena, Cal., Inst. of Technol.) LINSER.

\* **P. R. Burkholder**, *Bildung von Wuchsstoffen durch Bakterien in Medien, welche spezifische, organische und anorganische Stickstoffverbindungen enthalten. Aerobacter aerogenes u. Escherichia coli* wurden auf Glycerin-Mineralsalzagar gezüchtet, dem als einzige Stickstoffquelle entweder eine Aminosäure oder  $\text{KNO}_3$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugesetzt wurde. In allen Medien, die eine Aminosäure enthielten, erzeugten die Bakterien Wuchsstoff (mit dem *Avenatest* nachgewiesen), bei *A. aerogenes* entstand auch in den  $\text{KNO}_3$ - oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigen Kulturen Wuchsstoff. Alle Nährmedien mit Ausnahme des *Tryptophan*-haltigen waren vor der Beimpfung inaktiv gewesen. Mit *Tryptophan* versetzte Bakterienkulturen ergaben in höheren Konz. positive *Avenakrümmungen*, d. h. Wachstumshemmung. Vf. schließt aus den Verss., daß Mikroorganismen je nach Angebot der Nährstoffe verschied. Verbh. mit Wuchsstoffwrkg. synthetisieren können u. daß der Weg der Synth. von der bekannten Umwandlung des *Tryptophans* abweichen kann. (Amer. J. Bot. **26**. 422—28. Juni 1939. Columbia, Univ. of Missouri.) ERXLBEN.

**James L. Roberts und Elizabeth Roberts**, *Die Auxinbildung einiger Bodenmikroorganismen*. 150 Arten von *Actinomyceten*, Bakterien u. Pilzen aus Indianaböden wurden auf Fleischextrakt-Pepton-Agar hinsichtlich Fähigkeit zur Bldg. von Auxin untersucht. 75 davon wurden auch auf synthet. Nährböden (ohne *Tryptophan*) geprüft. 66% der Organismen bildeten auf organ., 30% auf synthet. Nährböden Auxin. (Soil Sci. **48**. 135—39. Aug. 1939.) LINSER.

**O. B. Orchard**, *Die Anwendung pflanzlicher Hormone bei der Züchtung von Nelken*. An Stecklingen von 6 Nelkenvarietäten wurde der Einfl. einer Wuchsstoffbehandlung untersucht u. gefunden, daß bei allen behandelten Exemplaren ein günstiger Effekt auf die Bewurzelung erzielt wurde. Beim Auspflanzen sahen die Stecklinge gesund aus, jedoch starben nach einigen Wochen einige, was wahrscheinlich nicht auf die Hormonbehandlung, sondern auf Beschädigung durch eine Fliegenmade zurückzuführen ist. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts., annu. Rep. **1938**. 97—99. 1939.) ERXLBEN.

**Ernest S. Reynolds**, *Beziehungen von Pflanzen zu geringen Mengen hemmender Substanzen*. Oleanderstecklinge, die in Heteroauxinlsg. gehalten wurden, zeigten später, aber in größerer Menge Wurzelanlagen als die Kontrollstecklinge in Wasser. Diese anfängliche Hemmung u. spätere Förderung durch pflanzenwirksame Substanzen vergleicht Vf. mit der durch KCN bei *Fusarium lini* erzielten Hemmung u. späteren Förderung des Wachstums. (Plant Physiol. **14**. 385—87. April 1939. Washington, Univ.) LINS.

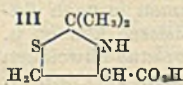
#### E<sub>g</sub>. Tierchemie und -physiologie.

**B. N. Ghosh, S. S. De und D. P. Bhattacharya**, *Untersuchung über die Isolierung der Wirkstoffe aus den Giften von Bungarus fasciatus und Vipera russellii*. Ein stark konz. Präp. des Wirkstoffes von RUSSELS Viper wurde durch fraktionierte Fällung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gefolgt von Adsorption an u. Elution von der Oberfläche von Al-Hydroxyd C gewonnen. Dieses *Neurotoxin* hatte beim selben N-Geh. eine etwa 7,8-mal größere Aktivität als das Rohgift. — Ein von Hämolyysin freies, sehr akt. Präp. des *Neurotoxins* von *Bungarus fasciatus* wurde dargestellt durch fraktionierte Fällung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u. darauffolgende Adsorption an u. Elution von der Oberfläche von Wolframsäure. Bei gleichem N-Geh. war es etwa 5,3-mal stärker akt. als das Rohgift. — Mehrfache Behandlung einer Lsg. von B. fasciatusgift mit Ferrihydroxyd in Ggw. von 0,75% NaCl bei  $\text{pH} = 7,2$  lieferte ein Prod., das bei gleichem N-Geh. etwa 9-mal aktiver war als das Rohgift, aber noch etwas Hämolyysin enthielt. (Indian J. med. Res. **26**. 753—58. Jan. 1939. Calcutta, Univ.) BEHRLE.

**B. N. Ghosh und S. S. De**, *Proteine des Klapperschlangengiftes*. Die die neurotox. u. hämolyt. Aktivität von *Crotalus-A. terrificus*-Gift enthaltende, von SLOTTA u. FRAENKEL-CONRAT (C. **1938**. II. 2774. 1939. I. 451) kryst. isolierte Substanz ist kein reines Protein, sondern ein Gemisch von mindestens 2 Proteinen, da es gelang, das Hämolyysin teilweise von dem Neurotoxin zu trennen. (Nature [London] **143**. 380—81. 4/3. 1939. Calcutta, Univ.) BEHRLE.

**Fritz Micheel und Hans Emde**, *Über die Bildung von Thiolgruppen bei der Hydrolyse von Schlangengiften und Eiweißstoffen*. 11. Mitt. über Schlangengifte. (10. vgl. C. **1939**. I. 3749.) Bei der Hydrolyse (Ausführung s. 10. Mitt.) von *Eiweißstoffen* (untersucht *Antiariseiweiß*, *Eieralbumin* u. *Gelatine*) u. *Schlangengiften* (untersucht *Neurotoxin* von *Naja tripudians* u. die nativen Gifte von *Crotalus terrificus*, *Bothrops alternata* u. *Ancistrodon piscivorus*) unter Ausschluß von  $\text{O}_2$  treten, zum Teil in erheblichem Maße, Gruppen auf, die Phosphorwolframsäure reduzieren. Soweit dies Thiolgruppen sind, lassen sie sich bei der colorimetr. Messung durch Bindung an  $\text{Hg}^{++}$  ausschalten. Andererseits lassen sich in den Hydrolysaten nach Einw. von  $\text{HgCl}_2$  mindestens 2 Stoffe nachweisen, die durch  $\text{Hg}^{++}$  nicht gebunden werden u. auf Phosphorsäure reduzierend wirken. Es war nicht zu klären, ob diese Stoffe im Hydrolysat

schon vorhanden sind oder erst mit  $\text{HgCl}_2$  entstehen. Der erste dieser Stoffe ist wahrscheinlich eine Sulfensäure. Es ist dies daraus zu schließen, daß *l*-Cystin (I) durch  $\text{HgCl}_2$  bei  $60^\circ$  (nicht bei Zimmertemp.) aufgespalten wird unter Bldg. von nicht rein erhaltener *l*-Alanin- $\beta$ -sulfensäure,  $\text{HO}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (II), die beim Aufbewahren langsam  $\text{H}_2\text{S}$  abspaltet u. beim Stehenlassen der wss. Lsg. unter anaeroben Bedingungen I bildet, wobei gleichzeitig Mutarotation eintritt. Phosphorwolframsäure wird im Gegensatz zu Cystein nicht nur direkt, sondern auch bei Ggw. von  $\text{HgCl}_2$  red., wobei wahrscheinlich  $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{OH}$  in  $\text{R}\cdot\text{SOOH}$  übergeht. Durch Sulfid wird II zu Cystein red. u. letzteres durch  $\text{Hg}^{++}$  gebunden (keine Red. von FOLINS Reagens bei Anwesenheit von  $\text{Hg}^{++} + \text{SO}_3^{--}$ ). Ebenso verhält sich der erste aus den Hydrolysaten gewonnene Stoff, während der zweite, dessen Natur unbekannt ist, Phosphorwolframsäure bei Ggw. von  $\text{Hg}^{++} + \text{SO}_3^{--}$  reduziert. — Zur Isolierung u. Identifizierung von Cystein aus Hydrolysaten wurde in einigen Fällen seine Fähigkeit benutzt, beim Behandeln mit Aceton in Ggw. von  $\text{HCl}$  überzugehen in *2,2*-Dimethylthiazolidincarbonsäure-(5)-hydrochlorid,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NClS}$  (freie Säure s. III), Plättchen, F.  $165\text{--}168^\circ$ , wird in wss. Lsg. allmählich in die Komponenten hydrolysiert, was sich an der Mutarotation verfolgen läßt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 1724—30. 6/9. 1939. Münster, Univ.)



BEHRLE.

\* **Franz Kovács**, *Zum Wirkungsmechanismus der Sexualhormone*. Bei der Beurteilung einer Hormontherapie ist neben den Hormonproduktionsanomalien besonderer Wert auf die Feststellung des Empfindlichkeitszustandes der Erfolgsorgane zu legen. (Arch. Gynäkol. 166. 198—202. 23/5. 1938. Debrecen.)

WADEHN.

**Edmundo G. Murray**, *Studien über Veränderungen des Zellinhaltes der Vagina*. Bei 128 gesunden oder ovariell gestörten Frauen wurden mit Hilfe von Scheidenabstrichen Zustand u. Veränderungen in der Vaginalschleimhaut näher verfolgt u. an Hand zahlreicher Abbildungen näher beschrieben. Der n. Vaginalcyclus besteht aus 2 Phasen: der *Follikulinphase* u. der *Luteinphase*. Während der ersteren regenerieren u. differenzieren sich die oberflächlichen Schichten der Scheide, in der zweiten findet eine lebhaft Proliferation im Stratum germinativum u. spinosum statt. Diese beiden Phasen haben Ähnlichkeit mit denen beim Nager. In der Schwangerschaft herrscht die Luteinphase. Das Scheidenepithel von Frauen mit genitaler Hypoplasie zeigt einen hohen Grad der Atrophie, ähnlich, aber weniger ausgesprochen, ist sie bei prim. Amenorrhoe. Durch wiederholte Gaben von 1 mg Follikelhormon parenteral wird eine Regeneration der Schleimhaut bewirkt. — Auf Grund der Abstrichmeth. werden verschied. Typen von Zuständen der Vaginalschleimhaut näher beschrieben u. weitere Dosierungsangaben gemacht. Die in Frage kommende Literatur wird eingehend besprochen u. zitiert. (Arch. Gynäkol. 165. 635—710. 1938. Berlin, Charité, Univ.-Frauenklinik.)

WADEHN.

**Leo Loeb, V. Suntzeff und E. L. Burns**, *Veränderungen der Stromatur in Vagina, Cervix und Uterus der Maus durch langandauernde Injektionen von Östron und bei fortschreitendem Alter*. (Vgl. C. 1939. I. 1388.) Die Menge des Kollagens im Stroma der Vagina, des Cervix u. des Uterus der n. Maus erhöht sich mit steigendem Alter. Dieser Anstieg macht sich während des sexuell akt. Zeitraumes nicht so bemerkbar wie im späteren Alter. Langandauernde Injektionen von Östron bewirken eine Erhöhung des hyalinen Materials im Stroma. Dieser Anstieg ist der zugeführten Östronmenge proportional. Bei sehr großen Dosen (100 Ratteneinheiten u. mehr wöchentlich) setzen sich die hyalinen Substanzen in fremdkörperähnlichen Gebilden ab u. geben auch die typ. Fremdkörperreaktionen (Riesenzellenwuchs usw.). Neben der Ablagerung der hyalinen Substanzen macht sich eine Verringerung des Stromas bemerkbar. Diese Erscheinungen sind den im Alter auftretenden ähnlich. Es ist durchaus möglich, daß eine konstante Reizung der konnektiven Gewebe durch Fremdkörper, also durch Hyaline, zusammen mit anderen Faktoren, in manchen Fällen zur Bldg. von Sarkomen führen kann. (Amer. J. Cancer 35. 159—74. Febr. 1939. St. Louis, School of Med.; Washington, Univ., Oscar Johnson Inst., Labor. of Res. Pathology.)

TH. WEISS.

**Thales Martins und José-R. Valle**, *Einfluß der Sexualhormone auf die Kontraktilität des Vas deferens der lebenden Katze. Umkehrung der Adrenalinwirkung, Sensibilisierung für Pituitrin*. Testosteron hemmt die Erregbarkeit u. Kontraktilität des Vas deferens der Katze. Adrenalin hemmt die Empfindlichkeit des Organs, wenn zuvor Östradiol injiziert wurde, u. steigert sie nach Zufuhr von Testosteron. Östron (nicht Testosteron) macht den Vas deferens empfindlich gegen Pituitrininjektionen. Der Vas deferens kastrierter oder kastrierter östronbehandelter Tiere ist von höchster Empfindlichkeit gegen Reize. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 130. 189—92. 1939. Sao Paulo, Brasilien, Butantan, Abt. f. Physiopathologie.)

H. DANNENBAUM.

**P. Caffier**, *Ovarialhormonwirkungen an der menschlichen Tube*. Die Injektion von je 5 mg Östradiolbenzoat an 5 aufeinanderfolgenden Tagen in der folliculären Phase des weiblichen Cyclus führte rasch zu einer hochgradigen proliferativen Umwandlung der Tuben. Am Uterus war trotz der großen angewendeten Dosen keine Hyperplasia endometrii festzustellen. — Wurden in der lutealen Phase des Cyclus je 2 KE. Corpus-luteum-Hormon 5 Tage lang injiziert, so war der Effekt ein verhältnismäßig bescheidener. Er bestand in einem gehäuften Auftreten keulenförmiger, zum Lumen herausdrängender Zellen, wie sie physiologischerweise auch auftreten. — Durch Follikelhormonbehandlung nach Beseitigung einer Tubenschwangerschaft kann man hoffen, der Tube ihre natürliche Beweglichkeit zurückzugeben. (Arch. Gynäkol. 166. 233—34. 1938. Berlin.) WADEHN.

**F. T. Day**, *Die Ovulation und das Herabwandern des Eies in der fallopischen Tube der Stute nach Behandlung mit gonadotropen Hormonen*. Die zum Hervorrufen des Östrus u. der Ovulation bei der Stute notwendige Dosis an gonadotropem Hormon soll ermittelt werden. 9 Stuten, die sich in verschied. Stadien des Genitalcyclus befanden (Meth. zur Best. s. Original), werden mit gonadotropem Hormon (Schwangeren-harnextrakt u. Extrakt aus dem Serum schwangerer Stuten) behandelt. Bei Tieren, deren Ovarien eine Follikel ausreichender Größe enthielten, wurde durch Injektion von 1000 Mäuseeinheiten stets Ovulation erzielt. Bei den Stuten, die die Injektion während des Östrus erhielten, trat die Ovulation nach 22—30 Stdn. ein, u. die Dauer des Östrus wurde von 7—9 auf 3 Tage verringert. Bei Tieren, die nicht während des Östrus injiziert wurden, trat nach 30—60 Stdn. n. Ovulation ein ohne Brunstsymptome. In einem Falle wurde das Ei aus dem uterinen Ende der Tube isoliert, 95 Stdn. nach der Ovulation u. 138 Stdn. nach der Injektion. (J. agric. Sci. 29. 459—69. Juli 1939. Cambridge, School of Agriculture.) POSCHMANN.

**C. Kaufmann und E. Steinkamm**, *Über die Wirkung unphysiologischer Mengen Keimdrüsenhormon auf die Genitale weiblicher kastrierter Ratten*. Kastrierte weibliche Ratten erhielten in 417—579 Tagen 2085—2902  $\gamma$  Östron zugeführt. Auch bei dieser geringen Überdosierung entstehen patholog. Veränderungen im Genitalschlauch u. zwar bestehen sie in prosoplast. Umwandlung indifferenten Zellen in Plattenepithel in den Uterushörnern u. in verschiedenartigen entzündlichen Veränderungen. Gleichzeitige Injektion der gewichtsmäßig 5—10-fachen Menge Progesteron war auf die Ausbildg. dieser Erscheinungen ohne Einfluß. Progesteron allein brachte gar keine patholog. Veränderungen hervor. (Arch. Gynäkol. 165. 358—73. 1938. Berlin, Charité, Univ.-Frauenklinik.) WADEHN.

\* **Karl Ehrhardt und Werner Koenig**, *Tierexperimentelle Untersuchungen über die Beeinflussung der Gravidität durch Hormone und Vitamine in unphysiologisch hohen Dosen*. Durch Behandlung trächtiger Ratten u. Mäuse mit Corpus luteum-Hormon in größeren Mengen wurde je nach der Dosis intrauteriner Fruchttod, Retention mit nachfolgender Maceration u. Resorption der Frucht oder Eingehen der geborenen Jungen infolge intrauteriner Schädigung oder mangelnder Milchsekretion verursacht; durch entsprechende Behandlung mit Testosteron wurden ähnliche Erscheinungen bewirkt. Durch Behandlung mit unphysiol. hohen Vitamindosen (A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C, H) wurde teilweise Unterbrechung der Schwangerschaft (Partus praematurus) verursacht. (Klin. Wschr. 18. 308—11. 4/3. 1939. Frankfurt, Univ., Frauenklinik.) SCHWAI.

**E. C. Hamblen**, *Über einen Krankheitsfall mit prämenstruelle<sup>r</sup> Dermatitis, Polyp hypermenorrhoe, Dysmenorrhoe, menstruellen Kopfschmerzen und gesteigerter Ausscheidung von Natriumpregnanadiolglucuronid im Harn*. (Vgl. C. 1939. I. 3201.) Sämtliche Symptome verschwanden nach intensiver Östrontherapie. (Endocrinology 24. 269—73. 1939. Durham, N. C., Duke Univ. School of Med. and Hospital, Dep. of Obstetrics and Gynecol., Endocrine Division.) BOHLE.

**ten-Berge**, *Behandlung der Metropathia haemorrhagica mit intravenöser Follikulin-einspritzung*. Orale oder subcutane Zufuhr von Follikelhormon ist bei Metropathia haemorrhagica wirkungslos; dagegen bewirkten intravenöse Injektionen (4-mal 100 bis 1000 Einheiten innerhalb 4 Tagen) Stillstand der Blutung in 8 von 10 Fällen. (Arch. Gynäkol. 166. 224—26. 1938. Rotterdam.) WADEHN.

**P. Martinez Esteve**, *Der Einfluß von Ovarial- und Hypophysenwirkstoffen aus Schwangerenharn auf den Genitaltrakt von Didelphis azarae*. Schwangerenharn oder der Harn von Seminoträgern bewirkt beim intakten Weibchen von *Didelphis azarae* Follikelwachstum, Gelbkörperbildg. u. typ. progestative Umwandlung des Genitaltraktes. Beim kastrierten Tier treten diese Erscheinungen nicht auf. Östron entwickelt wohl den weiblichen Genitaltrakt, progestative Änderungen zeigen sich jedoch erst dann, wenn man anschließend mit Progesteron behandelt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales

Associées 130. 165—66. 1939. Paris, Univ., Faculté de sciences médicales, Inst. de physiologie.) H. DANNENBAUM.

**Samuel Gurin, Carl Bachman und D. Wright Wilson, Homogenität von aus Schwangerenarn isolierten Präparaten von gonadotropem Hormon.** Bei nach C. 1939. II. 1094 dargestellten Präpp. von gonadotropem Hormon wurde mittels der Ultrazentrifuge, mittels des Elektrophoresereapp. von TISELIUS u. mittels Best. des isoelektr. Punktes (bei  $pH = 3,2-3,3$ ) die Homogenität sicher gestellt. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2251. Aug. 1939. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) BEHRLE.

**Luigi Patané, Gonadotrope Hormone und Geschlecht.** Bei n. Ratten beträgt das Verhältnis der Geschlechter bei den beiden ersten Würfen etwa 115 Männchen auf 100 Weibchen. Werden trüchtige Ratten während der Gravidität täglich oder jeden 2. Tag mit Schwangerenarn, der zur Entfernung des Follikelhormons mit Ä. extrahiert war, injiziert, so war das Verhältnis 74—83 Männchen auf 100 Weibchen. Beim 2. Wurf wurden 69 Männchen auf 100 Weibchen geboren. Durch das gonadotrope Hormon wird also das Geschlechtsverhältnis eindeutig zugunsten des weiblichen verschoben. (Boll. Soc. ital. Biol. speriment. 13. 1103—04. 1938. Catania, Univ., Inst. f. Zoolog. u. vergleich. Anatomie.) GEHRKE.

**Schultze-Rhonhof und F. Müller, Zur Frage der gonadotropen Vorderlappenhormone A und B.** Vff. legen die Gründe für ihre Auffassung über die Existenz nur eines gonadotropen Faktors auseinander. Der Unterschied der Wrkg. der Prolane A u. B ist rein quantitativer Natur. Im Gegensatz zu den Befunden von PHILIPP gelang es ihnen, durch Implantation von 3 Vorderlappen nichtträchtiger Kaninchen bei der infantilen Maus Gelbkörper im Ovar zu erzeugen. Auch Implantation von Hypophyse von Frauen im Senium führt zur Bldg. von Gelbkörpern bei der infantilen Maus. (Arch. Gynäkol. 166. 180—84. 1938. Breslau.) WADEHN.

**Cesare Serono, Der Nebennierengesamtextrakt (Surrenasi) bei der Therapie von Infektionskrankheiten.** Auf Grund theoret. Betrachtungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß in vielen klin. Fällen Gesamtextrikte aus Nebennieren besser anwendbar sind als die isolierten Hormone. Ein solches Extrakt wird unter dem Namen „Surrenasi“ hergestellt. Seine Anwendungsgebiete sind die Behandlung von Typhus, peroral wie als Injektion; der Tuberkulose in Gemeinschaft mit As-Präpp.; des Keuch Hustens, der chron. Malaria u. dergleichen. (Rass. Clin., Terap. Sci. affini 37. 59—65. 1938.) GEHRKE.

**Danielopolu und J. Marcou, Amphomimetismus des Adrenalins.** Verss. an Katzen. Die parasympathicomimet. Wrkg. kleiner Adrenalindosen wird in eine sympathicomimet. verwandelt, wenn die Gefäße mit einer parasympathicolyt. Substanz wie Atropin vorbehandelt werden. Die sympathicomimet. Wrkg. großer Adrenalindosen wird in eine parasympathicomimet. umgewandelt, wenn man die Gefäße mit einer sympathicolyt. Substanz wie 883 F vorbehandelt. Die Adrenalinwrkg. bleibt aus, wenn die Tiere mit Atropin u. 883 F gleichzeitig vorbehandelt wurden. (J. Physiol. Pathol. gén. 36. 681—693. 1938.) GEHRKE.

**Chester W. Darrow und Ernst Gellhorn, Die Wirkungen von Adrenalin auf die Reflexerregbarkeit des autonomen Nervensystems.** Die Unters. der Wrkg. von Adrenalin auf verschied. Teile des autonom. Nervensyst. von Katzen ergab einen hindernden Einfl. auf von beiden Zweigen des autonom. Syst. kontrollierte Mechanismen. (Amer. J. Physiol. 127. 243—51. 1/9. 1939. Chicago, Ill.) BEHRLE.

**Bun-ichi Hasama, Über den Einfluß von verschiedenen Nervengiften auf die Schilddrüse im Potentialbild.** Die Schilddrüse hat einer benachbarten Hautstelle gegenüber negatives Potential. Die intravenöse Injektion von Nervengiften: Nicotin, Strychnin u. Pikrotoxin bewirkt beim Kaninchen eine Steigerung des negativen Potentials der Schilddrüse. Vielleicht kommt diese Steigerung des negativen Potentials dadurch zustande, daß die genannten Nervengifte die Nebennieren zu einer vermehrten Adrenalinsekretion reizen, u. das Adrenalin seinerseits die Aktivität der Schilddrüse erhöht. (Z. ges. exp. Med. 103. 79—85. 1938. Keijo, Med. Akad., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

**F. Ellinger, Histamin und die Wirksamkeit der Schilddrüse.** Vf. zeigt, daß durch subcutane Injektion von Histamin (I) (14 Tage lang 5-mal wöchentlich 0,01—0,04 mg) bei n. weitergeführter Ernährung das Körpergewicht von weißen Mäusen in ähnlicher Weise abnimmt, wie es bei UV-Bestrahlung beobachtet wird (vgl. C. 1939. I. 3555). Es wird angenommen, daß es sich um eine Stimulierung der Wrkg. der Schilddrüse durch das I handelt. Die Ergebnisse stützen ebenfalls (vgl. l. c.) die Histamintheorie der Strahlenwirkung. (Nature [London] 141. 1014. 1938. Kopenhagen, Carlsberg Foundation, Biol. Inst.) H. ERBE.

**George R. Sharpless, Janice Pearsons und Geneva S. Prato, Erzeugung von Kropf bei Ratten durch rohes und behandeltes Sojabohnenmehl.** Durch Verfütterung einer

Nahrung mit 75% unbehandeltem Sojamehl wurde in einer Vers.-Zeit von 7 Wochen eine Vergrößerung der Schilddrüse um etwa 400% hervorgerufen, bei einem mittleren Jodgeh. von 0,6  $\gamma$  (0,005% i. T.) gegenüber 4,2  $\gamma$  bei der Grundnahrung. Der Jodbedarf bei einer solchen kropferzeugenden Nahrung ist 100% größer als bei n. Nahrung, oder 200  $\gamma$  je kg Nahrung; der optimale Bedarf hierbei ist 800  $\gamma$ . Die histolog. Befunde werden beschrieben. Sojamehl enthält eine kropferzeugende Substanz, die durch Fettlösungsmittel oder durch Dampf entfernt oder zerstört wird. (J. Nutrit. 17. 545—55. 10/6. 1939. Detroit, Henry Ford Hosp.) SCHWAIBOLD.

**Shingo Yamamoto**, *Studien über die Veränderungen des Gewebeweißes und dessen kolloid-osmotischen Drucks unter verschiedenen Bedingungen*. III. *Gewebeweiß und dessen kolloid-osmotischer Druck bei Infusionen von Gummilösung*. (II. vgl. C. 1939. II. 462.) Bei intravenöser Infusion von Gummilsg. bei Kaninchen nimmt das Bluteiweiß ab, wogegen der kolloid-osmot. Druck des Blutes außerordentlich gesteigert ist. In Geweben von Leber, Niere u. Hirn vollzieht sich hierbei die Spaltung des Gewebeeiweißes, die mit der Zunahme des Rest-N einhergeht. Während das Hirn sein Depot-eiweiß nicht ins Blut mobilisiert, geben die Leber u. Niere durch Spaltung entstandene kleinmol. Eiweißteilchen an das Blut ab u. diese bewirken die durch die Gummilsg. hervorgerufene Erhöhung des kolloid-osmot. Druckes des Blutes. (Tohoku J. exp. Med. 33. 473—82. 1938. Sendai, Tohoku Reichsuniv., Med. Klin. v. Prof. KATO. [Orig.: dtseh.]) PFLÜCKE.

**Shingo Yamamoto**, *Studien über die Veränderungen des Gewebeweißes und dessen kolloid-osmotischen Druckes unter verschiedenen Bedingungen*. IV. *Gewebeweiß und dessen kolloid-osmotischer Druck nach Plasmasphäresis*. (III. vgl. vorst. Ref.) Bei akutem Mangel an Bluteiweiß mobilisieren beim Kaninchen Leber u. Niere ihr Depot-eiweiß in kurzer Zeit. Die Niere scheint es dabei zu niedermol. Form abzubauen. Das Hirn scheint trotz Eiweißabbaues nichts ans Blut abzugeben. (Tohoku J. exp. Med. 33. 483—88. 15/8. 1938. Tohoku, Reichsuniv. Sendai, Med. Klinik Prof. Kato [Orig.: dtseh.]) E. BECKER.

**Ferdinand Hoff und Ludwig Bachmann**, *Experimentelle Untersuchungen über die Jodophile der Leukocyten*. Am Kaninchen wird gezeigt, daß durch Einspritzung von Bakterienstoffen eine Leukocytose mit Auftreten von jodophilen Leukocyten im Blut hervorgerufen werden kann. Der Menge der jodophilen Zellen ist der Menge der Bakterienstoffe proportional. Die Jodophilie ist eine Rk. der Leukocyten auf die humorale Einw. der Bakterienstoffe, sie stellt eine Stoffwechseländerung innerhalb der Leukocyten dar. Bei zentral-nervöser Reizung tritt zwar eine hochgradige Leukocytose, aber keine Jodophilie auf. (Klin. Wschr. 18. 981—84. 22/7. 1939. Würzburg, Univ., Medizin. Poliklinik.) KANITZ.

**T. von Haebler und A. A. Miles**, *Die Wirkung von Natriumpolyanetholsulfonat (Liquoid) auf Blutkulturen*. „Liquoid“ (HOFFMANN-LA ROCHE) hat eine ähnlich blutgerinnungshemmende Wrkg. wie Hirudin. In Konz. von 0,03—0,05% zerstört es die baktericide Kraft n. menschlichen Blutes für eine große Reihe von pathogenen Bakterien. Mit Liquoid versetztes Blut gibt einen guten Nährboden zum Studium vieler pathogener Bakterien. (J. Pathol. Bacteriology 46. 245—52. 1938. London, Medical Postgraduate School, Dep. of Pathol.) WADEEN.

**L. S. Stern**, *Die Rolle des Gehirns und des Liquor cerebrospinalis bei der Regulierung der Funktionen des Organismus*. Krit. Übersicht über die Funktionen der Blut-Liquorschranke u. der histohämat. Barrieren im tier. Organismus. (Труды Научно-Исследовательского Института Физиологии [Trav. Inst. Rech. physiol. Moscou] 3. 300—07. 1938.) ROHRBACH.

**E. S. Lokschina**, *Der Zusammenhang zwischen Blutliquorschranke und psychischen Zuständen*. Untersucht wurde der Liquor bei verschied. Geisteskranken. Dabei konnte eine Abhängigkeit der Liquorzuckerwerte u. des K/Ca-Koeff. von Depressionszuständen u. anderen Psychosen festgestellt werden. (Труды Научно-Исследовательского Института Физиологии [Trav. Inst. Rech. physiol. Moscou] 3. 149—63. 1938.) ROHRBACH.

**L. S. Stern**, *Die Rolle der Blut-Liquorschranke und die Veränderung von Zusammensetzung und Eigenschaften des Liquors cerebrospinalis bei Schock und Trauma*. Bei Hunden u. Katzen wurde nach Auslg. eines traumat. u. chem. Schockzustandes (mechan. Schmerzauslg., elektr. Reize bzw. Histamin- u. Peptoninjektionen) die Durchlässigkeit der Liquorschranke für Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, NaJ, Trypanblau, K, Ca, Br u. für Hämolytine untersucht, ferner wurde die Wrkg. des Liquor vor u. nach dem Schock auf das vegetative Nervensyst. (Herzgefäßpräpp.) beobachtet. Durch Narkose der Vers.-Tiere konnte die Beeinflussung der traumat. ausgelösten Schockzustände der Blutliquorschranke aufgehoben werden, im Gegensatz zum chem. Schock. Es wird daher im ersten Falle eine prim. Beeinflussung des Zentralnervensyst. durch die Schockauslg.

angenommen. (Труды Научно-Исследовательского Института Физиологии [Trav. Inst. Rech. physiol. Moscou] 3. 48—56. 1938.) ROHRBACH.

G. N. Kassil, *Beziehungen zwischen Zucker- und Mineralstoffwechsel im Gehirn und der chemischen Zusammensetzung des Liquor cerebrospinalis*. Durch Morphininjektionen, Chloroform- u. Ä.-Inhalationen, ferner durch Einführung von Strychnin in die Seitenventrikel u. elektr. Reizung wurde das Zentralnervensyst. der Vers.-Tiere narkotisiert bzw. gereizt. Dabei konnten deutliche Verschiebungen der Blut- u. Liquorzuckerwerte u. Änderungen im P-, K- u. Ca-Stoffwechsel festgestellt werden. (Труды Научно-Исследовательского Института Физиологии [Trav. Inst. Rech. physiol. Moscou] 3. 71—127. 1938.) ROHRBACH.

G. N. Kassil, *Geschwindigkeit der Wiederherstellung der Zusammensetzung des subarachnoidalen Liquors nach künstlichen Eingriffen*. Inhaltsgleich mit der in C. 1938 I. 2390 referierten Arbeit. (Труды Научно-Исследовательского Института Физиологии [Trav. Inst. Rech. physiol. Moscou] 3. 57—70. 1938.) ROHRBACH.

Mary Speirs, *Die Ausnutzung des Calciums bei verschiedenen Grünpflanzen*. Die Ca-Ausnutzung wurde in der Weise festgestellt, daß der Ca-Geh. des Organismus von Ratten vor (Vgl.-Tiere) u. nach einer Periode von 32 Tagen der Vers.-Fütterung bestimmt wurde, wobei die Hälfte des Ca durch Milch zugeführt wurde (Ausnutzungsfaktor = Ca gespeichert: Ca zugeführt). Bei den untersuchten Gemüsepflanzen war die Ca-Ausnutzung ebenso oder fast ebensogut wie diejenige bei Milch; nur das Ca von Neuseelandspinat wurde schlecht ausgenutzt; dazu wurde noch die Ausnutzung des Milch-Ca durch die Ggw. von Spinat verschlechtert. (J. Nutrit. 17. 557—64. 10/6. 1939. Georgia Exp. Station.) SCHWAIBOLD.

\* Alfred Bayer, *Unterernährung und Keimzellenschädigung*. Die früher (Msehr. Geburtsh. 1924. 68) vermuteten Beziehungen zwischen Unterernährung u. erhöhter Knabenziffer (Weltkrieg) wurde weiter nachgeprüft u. bestätigt. Als Ursache der Keimzellenschädigung wird Calorienmangel, Mangel an Protein, Vitamin A, dann auch Ca, P u. B, angenommen. Die vermutliche Art der Schädigung wird erörtert. (Arch. Gynäkol. 165. 591—623. 1938. München.) SCHWAIBOLD.

William H. Clark, *Der Wert bestrahlter Milch bei der Kinderernährung*. Neben einer Besprechung des Schrifttums berichtet Vf. über die eigenen Ergebnisse der Therapie mit bestrahlter Milch (350—1100 g täglich, enthaltend 60 STEENBOCK-Einheiten je 1,1 l). Von 32 Kindern mit Rachitis verschied. Grades wurden 81% geheilt oder gebessert; die besten Ergebnisse wurden bei den Kindern im Alter von <8 Monaten erzielt. Bestrahlte Milch ist demnach ein geeignetes Mittel zur Vorbeugung gegen u. Heilung von Rachitis. (Arch. Pediatrics 55. 178—84. März 1938. Pittsburgh, Roselia Foundling Hosp.) SCHWAIBOLD.

A. Hottinger, *Über Nutracid (Milchsäurevollmilchernährung)*. Kurze Kennzeichnung der günstigen Wirkungen der Milchsäurevollmilch, die in zahlreichen Fällen festgestellt werden konnte. (Schweiz. med. Wschr. 69. 814—15. 9/8. 1939. Basel.) SCHWAIBOLD.

Amiya Mukherji, *Vitamine in der neuzeitlichen Medizin*. Übersichtsbericht. (Sci. and Cult. 4. 647—50. Mai 1939.) SCHWAIBOLD.

Friedrich Hasselbach, *Vitamine und Tuberkulose*. Übersichtsbericht mit krit. Besprechung u. Schlußfolgerung. (Z. Vitaminforsch. 7. 152—73. 1938. Deutsches Haus Agra bei Lugano.) SCHWAIBOLD.

Paul Meunier und Yves Raoul, *Die Größe der Bedürfnisse der Tiere an Vitaminen in bezug auf ihre Größe*. Aus bis jetzt bekannt gewordenen Ergebnissen über den Bedarf des Menschen u. verschied. Tierarten an den einzelnen Vitaminen gelangen Vf. zu einer einfachen Formel zur Berechnung dieses Bedarfes:  $v = K \cdot M \alpha$ , wobei  $v$  den täglichen Vitaminbedarf bedeutet,  $K$  eine Konstante, die für jedes Vitamin verschied. ist,  $M$  das Körpergewicht u.  $\alpha$  einen Wert, der in allen Fällen annähernd  $\frac{2}{3}$  beträgt (in vorliegenden Unterss. 0,64—0,72). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 1078—80. 1939. Paris, Inst. Pasteur.) SCHWAIBOLD.

Osmo Järvi, *Über die Einwirkung verschiedener Vitaminmangelzustände auf die Speicheldrüsen des Meerschweinchens und der Ratte, und auf die Glandula orbitalis externa der Ratte, sowie Beobachtungen über den normalen Bau dieser Drüsen*. Die Unterss., die einen Beitrag zur Aufklärung der Totalwrkg. der Vitamine auf den Organismus liefern sollen, werden bzgl. der Vers.-Anordnung, der Technik u. der zahlreichen Beobachtungen ausführlich beschrieben. Es wurde gefunden, daß die Vitamine (A, B, C u. D) offenbar keine Allgemeinwrkg. auf die Zellkomponenten (Mitochondrien, Golgisubstanz u. Kerne) besitzen (Unterss. an Ratten u. Meerschweinchen). Die Ursache für die bei A-Mangel vorkommenden starken Veränderungen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß dieses Vitamin die Entstehung der Plattenepithelmetaplasie u. Keratini-

sierung, bes. beim Übergangsepithel verhindert. Weder bei B- u. D-Mangel, noch bei Unterernährung konnte ein bedeutender Einfl. auf die Speicheldrüsenzellen festgestellt werden, bei C-Mangel atroph. Erscheinungen in den Drüsenzellen. Bei A-Mangel zeigten die verschied. Drüsen eine verschied. große Resistenz. (Suomalaisen Tiedekate- mian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A 49. Nr. 3. 84 Seiten.) SCHWAIB.

**André Chevallier und Yvonne Choron**, *Über das Vorhandensein von zwei chemischen Formen des Vitamin A: Das Hämö- und das Hepato-Vitamin A*. Bei Bestrahlung von Vitamin-A-Präpp. aus Leber bildet sich ein Abbauprod., das bei  $\lambda$  3250 absorbiert; dies scheint zum Teil auf die Ggw. von  $\beta$ -Carotin zurückzuführen zu sein. Auch die Löslichkeit der beiden Vitamine ist verschied., das Prod. aus Leber löst sich in 80%<sub>ig</sub>. A., dasjenige aus Blut in 60%<sub>igem</sub>. In biol. Verss. an Meerschweinchen wurde gefunden, daß nach Eingabe von Hämovitamin bei Tieren ohne A-Reserve in der Leber nach 24 Stdn. in diesem Organ von dem abgelagerten Vitamin A 70% sich wie die Hämoverb. u. 30% wie die Hepatoverb. verhalten, nach 48 Stdn. 100% wie die Hepatoverbindung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 127. 1443—45. 1938. Marseille, Fac. méd., Labor. physique.) SCHWAIBOLD.

**Erich Bauereisen**, *Untersuchungen über den Einfluß des A-Vitamins auf den Glykogenhaushalt der Leber*. Durch A-Zulagen wird bei Kaninchen der Glykogengeh. der Leber erhöht, bes. bei gleichzeitiger Zuckerzufuhr. Bei A-Mangel tritt eine Abnahme des Glykogenbestandes ein, die durch A-Zufuhr wieder aufgehoben wird. Bei A-frei ernährten Tieren sinkt die Blutzuckerkurve nach Traubenzuckerbelastung langsamer als bei Tieren mit reichlicher A-Zufuhr (bei diesen raschere Glykogenfixierung). A-frei ernährte Tiere erwiesen sich als insulinempfindlicher als solche mit reichlicher A-Zufuhr. Vitamin A besitzt demnach einen tiefgreifenden Einfl. auf den Kohlenhydrathaushalt des Organismus. (Z. ges. exp. Med. 103. 145—52. 1938. München, Univ., I. Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

**Masao Amagasaki**, *Untersuchungen über den Calcium- und Kaliumgehalt von Blut und Haut, sowie die Hautempfindlichkeit bei experimenteller A-Hypervitaminose*. Die durch subcutane Injektion entsprechender A-Mengen auftretenden Veränderungen des K-Geh. der Haut von Kaninchen war geringfügig, der Ca-Geh. lag im allg. deutlich höher als bei den Vgl.-Tieren, die Hautempfindlichkeit (Prüfung durch Crotonöl) war in den meisten Fällen erheblich schwächer. (Jap. J. Dermatol. Urol. 44. 5—9. 1938. Tokyo, Univ., Dermatol-Urolog. Klinik. [Orig.: engl. Ref. des Autors.]) SCHWAIBOLD.

**Iwataro Ikegaki**, *Die Bedeutung der Leber bei der Überdosierung des A-Vitamins und des Carotins*. I. Mitt. Durch Injektion großer A-Mengen (Ratte) steigen die A-Gehh. der Organe, bes. der Leber, stark an; nach Erreichung eines Höchstwertes tritt auch bei fortdauernder Zufuhr wieder eine gewisse Abnahme ein. Durch reichliche Fütterung mit Karotten steigen bei Kaninchen die Carotin- u. A-Werte, bes. auch jene des ersteren in der Galle. Durch Injektion von A. sinkt bei Meerschweinchen der A-Geh. der Leber. Eine Schädigung durch Vitamin A (A-Hypervitaminose) wurde bei Ratten auch bei langdauernder starker A-Zufuhr nicht beobachtet. (Z. Vitaminforsch. 7. 113—18. 1938. Kyoto, Univ., Diätet. med. Inst.) SCHWAIBOLD.

**Iwataro Ikegaki**, *Die Bedeutung der Leber für die Überdosierung des A-Vitamins und des Carotins*. II. Mitt. *Die Funktion der Leber bei der Überdosierung des A-Vitamins*. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch Zufuhr von Vitamin A in nicht zu großen Mengen werden die verschied. Funktionen der Leber gefördert (Kaninchen, Meerschweinchen; Farbstoffausscheidung, Desaminierungs- u. Detoxifikationsfunktion, Kohlenhydratspeichungsvermögen). Bei Zufuhr überoptimaler Mengen während längerer Zeit steigt der A-Geh. der Leber auffallend u. die Funktion der Leber wird frühzeitig u. noch vor dem Eintritt von erkennbarer A-Hypervitaminose geschädigt. (Z. Vitaminforsch. 9. 1—8. 1939. Kyoto, Univ., Diätet. Inst.) SCHWAIBOLD.

**F. J. Gorter und J. P. Spruyt**, *Vitamin-A-Bestimmungen durch Rattenwachstumsversuche*. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 24. 122—32. Juli 1939. Batavia, School Med., Dep. Chem. — C. 1939. II. 449.) SCHWAIBOLD.

**D. J. Da Silva**, *Über wasserlösliche Vitamine*. In Fütterungsverss. an Ratten mit einer von dem B-Komplex nur B<sub>1</sub> u. Lactoflavin enthaltenden Nahrung, bei der das Wachstum nur 10—12 Tage anhielt, wurde durch Ersatz der Stärke durch gemahlene polierte Reis volles Wachstum erzielt. Ein Konzentrat der in Frage kommenden Faktoren wurde durch Extraktion des Reisprod. mit angesäuertem W., Fraktionierung mit KOH u. A., Adsorption an Supranorit u. Elution mit stark angesäuertem A. erhalten. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 8. 25—27. 1938. Amsterdam, Univ., Labor. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

**F. C. Schmelkes**, *Stereoisomere im Vitamin B-Komplex*. Thiazol-5-carboxylsäure, die mit Nicotinsäure stereoisomer ist, zeigte bei Dysenteriebacillen Wachstums-



wrkg. (0,1% der Wrkg. der Nicotinsäure); die biol. Wrkg. bei Hunden steht noch nicht sicher fest. Eine mit B<sub>1</sub>-HBr stereoisomere Verb. — 2-Methyl-3-β-oxäthyl-N-[(2-methyl-6-aminopyrimidyl-(5)-methyl)-pyridiniumhydrobromid] — zeigte bei Ratten eine B<sub>1</sub>-Wirkung. (Science [New York] [N. S.] 90. 113—14. 4/8. 1939. Belleville, N. J., Wallace a. Tiernan Prod., Inc.) SCHWAIBOLD.

**Curt P. Richter** und **Bruno Barelare jr.**, *Weitere Beobachtungen über das Verhalten von B-Mangelratten nach Kohlenhydrat, Fett und Protein.* (Vgl. C. 1939. I. 1791.) Bei B-Mangelratten (Einzelangebot der verschied. Nahrungsbestandteile nach der Meth. der Vff.) war die Überlebenszeit 106, 95, 85 oder 65 Tage, wenn den Tieren Riboflavin, Thiamin, Nicotinsäure oder keiner der B-Faktoren während der Vers.-Dauer angeboten worden war; die Thiamingruppe verzehrte n. Mengen Saccharose, aber kein Fett (Olivenöl) u. kein Protein (Casein), die Riboflavingruppe zeigte eine erhöhte Aufnahme von Casein, die Nicotinsäuregruppe verhielt sich fast ebenso wie die Gruppe ohne Angebot der B-Faktoren (hoher Fett-, niedriger Kohlenhydrat- u. kein Proteinverzehr). Tiere, denen Thiamin u. Riboflavin oder alle 4 untersuchten B-Faktoren (mit Faktor W) angeboten wurden, zeigten n. Verzehr von Kohlenhydrat u. Fett u. bes. auch eine Wiederherst. des Proteinverzhrs. (Amer. J. Physiol. 127. 199—210. 1/8. 1939. Baltimore, Johns Hopkins Hosp.) SCHWAIBOLD.

**J. C. Drummond**, **Audrey Z. Baker**, **Margaret D. Wright**, **Phyllis M. Marrian** und **Eleanor M. Singer**, *Die Wirkungen einer lebenslänglichen Ernährung mit unoptimalen Mengen des „Vitamin-B-Komplexes“ enthaltenden Futtermischungen.* Die Wrkg. einer an B-Komplex, wahrscheinlich bes. an B<sub>1</sub> armen Nahrung wurde an > 1000 Ratten eingehend untersucht, wobei ein Teil der Tiere eine entsprechende, in dieser Hinsicht vollständige Nahrung erhielt (auf Grund eines Geh. von 15% Weizenkeimen an Stelle von Weizenmehl). Bei den Mangeltieren wurde die Lebensdauer u. die Fortpflanzung ungünstig beeinflusst u. ein beträchtlich häufigeres Auftreten von Schädigungen des Magendarmkanals als bei den Vgl.-Tieren festgestellt. Im Auftreten aller sonstigen Störungen (Lungenerkrankungen, Tumoren u. a.) wurden keine Unterschiede beobachtet. (J. of Hyg. 38. 356—73. 1938. London, Univ. Coll., Biochem. Dep.) SCHWAIBOLD.

**E. G. van't Hoog**, *Der Vitamin-B<sub>1</sub>-Stoffwechsel bei Ratten nach Untersuchungen mit der Methode der sterilen Drosophilakultur.* (Vgl. C. 1936. I. 4455.) Der früher angegebene B<sub>1</sub>-freie Nährboden für die Aufzuchtverss. wurde etwas modifiziert; seine Zus. wird angegeben, ebenso die Verarbeitung der tier. Materialien zur Best. ihres B<sub>1</sub>-Gehaltes. Im Körper (150 g) von 3 Wochen lang B<sub>1</sub>-frei ernährten Ratten wurden etwa 50 γ B<sub>1</sub> nachgewiesen gegenüber 300 γ bei n. Tieren. Durch eine einzige große B<sub>1</sub>-Dosis (per os oder durch Injektion) wird bei Mangeltieren rasch der n. B<sub>1</sub>-Spiegel wieder hergestellt, während dieser bei n. Tieren durch eine solche Dosis nur wenig verändert wird. Bei n. ernährten Tieren enthält das Gehirn 2—3 γ B<sub>1</sub> je Gramm u. die Leber 18 γ; durch eine 3 Wochen dauernde Mangelernährung wird der Geh. des ersteren nicht, derjenige der letzteren stark vermindert. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 24. 1—24. Juli 1939. Amsterdam, Univ., Labor. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

**W. H. Schöpfer** und **A. Jung**, *Untersuchung der Organe normaler und B<sub>1</sub>-avitaminischer Tiere mittels der Phycomycesprobe. Ausarbeitung einer Mikromethode.* (Vgl. C. 1937. II. 4203 u. früher.) Indem statt eines Ansatzes von 25 ccm ein solcher von 3 oder 1 ccm hergestellt wird, können wesentlich kleinere Materialmengen untersucht werden, z. B. 0,1 ccm Blut, enthaltend 0,02—0,03 γ B<sub>1</sub>. Als biol. Einheit, begründet auf die Phycomyces-Rk., wird vorgeschlagen: 0,025 γ Aneurin entsprechen 100 Phycomyceseinheiten; 0,025 γ Aneurin bewirken die Bldg. von 5 mg Pilzmasse (trocken). Mit diesem Best.-Verf. konnte die Abnahme des B<sub>1</sub> in den Organen avitaminot. Ratten im Vgl. zu denjenigen n. Tiere festgestellt werden. (Z. Vitaminforsch. 7. 143—52. 1938. Bern, Univ., Botan. Inst.) SCHWAIBOLD.

**François Sciclounoff**, *Der klinische Wert der Bestimmung des Vitamin B<sub>1</sub> (Aneurin) in den Urinen.* In Beobachtungen an Gesunden u. Kranken stellte Vf. fest, daß weder die B<sub>1</sub>-Best. im Harn noch der B<sub>1</sub>-Belastungsvers. einen sicheren Anhalt für die Beurteilung der B<sub>1</sub>-Sättigung liefert. Zur Erkennung der Anwendbarkeit der B<sub>1</sub>-Therapie ist demnach nur der klin. Befund verwendbar. (Schweiz. med. Wschr. 69. 665—68. 22/7. 1939. Genf, Univ., Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

**Ume Tange** und **Tetsuko Kaneko**, *Untersuchungen über den Vitamin-B<sub>2</sub>-Komplex. II. Einige Beobachtungen über den Nährwert von Zuckern.* (Bull. agric. chem. Soc. Japan 15. 23—29. März 1939. Tokyo, Inst. Physic. and Chem. Res. [Orig.: engl.] — C. 1939. II. 452.) SCHWAIBOLD.

**Ume Tange**, *Untersuchungen über den Vitamin-B<sub>2</sub>-Komplex. III. Weitere Untersuchungen über den wachstumsfördernden Faktor im Leberextrakt.* (Vgl. C. 1939. II. 452.)

(J. agric. chem. Soc. Japan, Bull. 15. 65—70. April 1939 [nach engl. Ausz. ref.]) SCHWAIBOLD.

**Ume Tange**, *Untersuchungen über den Vitamin-B<sub>2</sub>-Komplex. IV. Die Wirkung von Kohlenhydrat auf Vitamin-B<sub>2</sub>-Mangelzustände.* (Vgl. C. 1939. II. 453.) (J. agric. chem. Soc. Japan, Bull. 15. 85—91. Mai 1939 [nach engl. Ausz. ref.]) SCHWAIBOLD.

**S. M. Ryss**, *Die Vitamin-B<sub>2</sub>-Gruppe und die Möglichkeit ihrer klinischen Anwendung.* Auf Grund klin. Verss. wird auf die Notwendigkeit der Vitamin B<sub>2</sub>-Herst. bes. für die parenterale Anwendung hingewiesen. (Советский Врачебный Журнал [Sowjetruss. ärztl. Z.] 42. 890—94. Dez. 1938. Leningrad.) ROHRBACH.

**K. L. Powolotzkaja**, *Über die Methoden zur Bestimmung von Flavin (Vitamin B<sub>2</sub>) in pflanzlichem Material.* Während nach der Meth. von WARBURG u. CHRISTIAN lediglich 50—60% Flavin (I) erfaßt werden konnten, ließ sich nach dem verbesserten Verf. (3-fache Adsorption u. Elution) von EMMERIE (C. 1937. I. 4835) 90—95% ermitteln. In Verss. mit Weizen, Gerste u. Hafer wurde gefunden, daß beim Reifen der Geh. an I abfällt, während beim Keimen wieder ein Anstieg zu beobachten ist. Gekeimter Weizen enthielt z. B. nach 12 Tagen 5—10 mal mehr I als die trocknen Samen; im Dunkeln scheint sich mehr I anzusammeln als im Licht. (Биохимия [Biochimia] 4. 327—35. 1939. Leningrad, Inst. f. Pflanzenzucht.) BERSIN.

**E. E. Snell und F. M. Strong**, *Eine mikrobiologische Prüfung auf Riboflavin.* Beschreibung einer Prüfung, beruhend auf Wachstum von Lactobacillus Casei, der Riboflavin zum Wachsen benötigt. Die Zuverlässigkeit der Meth. wird gestützt durch übereinstimmende Ergebnisse mit verschied. Riboflavinzusätzen, Bestimmungen in Ggw. von photolytierten Extrakten u. Strukturspezifität, wie sie zur Aktivität erforderlich ist. Auch mit Bioverss. anderer Art gute Übereinstimmung. Die Meth. ist schnell u. mit nur kleinen Stoffmengen ausführbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11. 346—50. Juni 1939. Madison, Univ. of Wisconsin.) GROSZFELD.

**N. F. Lavigne**, *Vitamin C-Gehalt von Florida-Citrus.* Bericht über neuere Literaturangaben. (Citrus Industry 20. Nr. 5. 18—19. Mai 1939.) GROSZFELD.

**A. A. Kolessnik**, *Vitamin C in Äpfeln.* (Vgl. C. 1939. II. 1098.) Die untersuchten Äpfel verschied. Sorten aus der Krim von relativ geringem Vitamin-C-Geh. enthielten in der Schale ca. doppelt soviel Vitamin C als im Fruchtfleisch. Während der Lagerzeit verminderte sich der Vitamin-C-Geh. innerhalb von 6 Monaten um 12,4—52,6%. Aus der Art der Respiration konnten stabile u. weniger stabile Fruchtsorten unterschieden werden. In gefrorenen Äpfeln findet eine bes. schnelle Vitamin-C-Zerstörung statt, was auf Oxydationswirkungen im Moment des Auftauens zurückgeführt wird. (Биохимия [Biochimia] 3. 673—83. 1938. Moskau, Inst. für Volkswirtschaft.) ROHRBACH.

**Arne Høygaard und Harald Waage Rasmussen**, *Vitamin C-Quellen in Lebensmitteln der Eskimo.* Eine Reihe von tier. u. pflanzlichen Prodd., die dem Eskimo (in Angmagassalik) als Nahrung dienen, erwies sich als mehr oder weniger reich an Vitamin C; die tägliche Nahrung des Erwachsenen enthält etwa 40 mg Ascorbinsäure. Skorbut kommt nicht vor. (Nature [London] 143. 943. 3/6. 1939. Oslo, Univ., Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

**Božidar Vajić**, *Der Vitamin-C-Gehalt der Paprikafrüchte und ihre Bedeutung als Schutznahrungsmittel für die Volksernährung.* (Архив Министарства Пољопривреде [Arch. Minist. Bodenkunde] 5. Nr. 13. 15—34. 1938. Beograd, Zentralinst. f. Hyg.) LINS.

—, *Rohkonservierung und Vitamin C.* Hinweis auf Unterss. schwed. Autoren, nach denen bei Früchten durch geeignetes Einkochen der C-Geh. meist besser erhalten bleibt als bei Rohkonservierung. (Umschau Wiss. Techn. 43. 675. 16/7. 1939.) SCHWAIBOLD.

**H. R. Kanitz und E. Dammann**, *Über den Schutz des C-Vitamins im Kochprozeß.* Durch Neutralsalze (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wird die Oxydation der Ascorbinsäure durch Luft-O<sub>2</sub> im kalten oder kochenden W., auch in Ggw. pflanzlicher Oxydasen, eher gefördert als gehemmt, in bestimmtem Gemisch mit NaHSO<sub>4</sub> u. CaSO<sub>4</sub> dagegen gehemmt. Durch Hygronährschutz (NaHSO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wird die Oxydation in allen Fällen gehemmt; durch NaCl-Zusatz wird diese Wrkg. erhöht. Für diese Schutzwrg. ist auch das Ionenverhältnis (Ca:Na:Cl) von Bedeutung. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 122. 16—23. 16/8. 1939. Berlin, Univ., Hygien. Inst.) SCHWAIBOLD.

**W. Tobler**, *Über den C-Vitaminbedarf des Kindes.* Auf Grund eigener früherer Unterss. u. der Ergebnisse anderer Autoren stellt Vf. fest, daß der C-Bedarf des Kindes offenbar nicht so groß ist, wie heute vielfach angenommen wird, daß aber die C-Versorgung wegen sehr verschied. individuellen Bedarfs nicht knapp gehalten werden soll. (Schweiz. med. Wschr. 69. 677—79. 29/7. 1939. Bern, Kanton bern. Säuglingsheim.) SCHWAIBOLD.

**Martin Heinemann**, *Die Bedürfnisse an Vitamin C beim Menschen.* (Vgl. C. 1937. I. 1971.) Bei n., an Vitamin C gesätt. Personen wurde ein täglicher C-Verbrauch von

mindestens 0,8 mg je kg Körpergewicht festgestellt; als Sättigung wird ein Zustand angesehen, bei dem ein beträchtlicher Teil einer mäßigen Belastungsdosis wieder im Harn ausgeschieden wird. Der tägliche Verbrauch wurde folgendermaßen festgestellt: Wenn eine vorher gesätt. Person nach einer C-Mangelernährung von bestimmter Zeitdauer wieder gesätt. wird, so entspricht die hierfür benötigte C-Dosis der während der Mangelperiode aus den Körperreserven verbrauchten C-Menge; diese Menge, dividiert durch die Zahl der Vers.-Tage, ergibt den Tagesverbrauch. Bei Patienten mit akt. Tuberkulose wurde ein erhöhter Bedarf beobachtet, der aber für diese Krankheit nicht spezif. ist. (J. clin. Invest. 17. 671—76. Sept. 1938. New Haven, Univ., Dep. Internal Med.)

SCHWAIBOLD.

M. van Eekelen, *Das Vitamin C in der Therapie*. Übersicht. (Nederl. Tijdschr. Genesekunde 83. 4015—21. 12/8. 1939. Utrecht, Rijks-Inst. v. d. Volksgezondheid.)

GROSZFIELD.

Sidney Raffel und R. R. Madison, *Der Einfluß von Ascorbinsäure auf die Anaphylaxie bei Meerschweinchen*. Eine sichere bzw. erhebliche diesbzgl. Wrkg. der Ascorbinsäure konnte in diesen Verss. nicht festgestellt werden. (J. infect. Diseases 63. 71—76. 1938. California, Univ., Dep. Bacteriol.)

SCHWAIBOLD.

G. Ungar und M. Bolgert, *Untersuchungen über die Verhinderung tödlicher Lungenschädigungen infolge Einatmung reizender Dämpfe durch Ascorbinsäure und Histaminase*. (Vgl. C. 1938. I. 3073.) Durch gleichzeitige Injektion von Ascorbinsäure in einer Mindestdosis von 0,50 g je kg Körpergewicht (Meerschweinchen) konnte die durch Inhalation schädlicher Dämpfe (HCl, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O u. a.) sonst verursachte Freisetzung von Histamin, die Bldg. von Lungenschädigungen u. das Verenden der Tiere verhindert werden; diese Wrkg. tritt nicht ein, wenn die Injektion > 15 Min. vor der Inhalation vorgenommen wird. Eine ähnliche Wrkg. zeigte Histaminase (intracardial), die aber auch noch bei Zufuhr nach der Inhalation wirksam war. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 1107—09. 1939. Clichy, Hôp. Beaujon.)

SCHWAIBOLD.

Giuseppe Bajardi und Martin Margulius, *Über die quantitative Bestimmung des Vitamins C im Blut*. Untersuchungen an normalen Personen. Aus den mit einer Modifikation der Meth. von LUND u. LIECK, die beschrieben wird, durchgeführten Unterss. ergab sich, daß Blut-C-Werte von 0,70 mg-% u. höher einem gesätt. Zustand entsprechen, während solche von 0,40 mg-% u. niedriger auf einen Mangelzustand hinweisen; die dazwischenliegenden Werte ermöglichen keine bestimmte Aussage. Die klin. Bedeutung der mit dieser Meth. zu erhaltenden Befunde wird besprochen. (Schweiz. med. Wschr. 69. 452—55. 20/5. 1939. Turin, Univ., Inst. f. klin. Med.)

SCHWAIBOLD.

N. S. Jarussowa und Je. S. Kramarowa, *Zur Methodik der chemischen Bestimmung des Vitamin C-Gehalts*. II. Mitt. Überprüfung des Vitaminbestimmungsverfahrens nach Bukin. (I. vgl. C. 1937. II. 4355.) Die Überprüfung des Best.-Verf. nach EMMERIE u. VAN ECKELEN (C. 1934. II. 3645) in der Abänderung von BUKIN (C. 1937. I. 2204) bei der Unters. von Rosenmarmelade sowie der Na-Salze von Ascorbin- u. Isoascorbinsäure ergab seine Brauchbarkeit bes. in bezug auf die Möglichkeit der Unters. gefärbter Lsgg., der Titrierbarkeit ohne CO<sub>2</sub>-Durchleitung u. der Deutlichkeit des Titrationsendes. Ungenauigkeiten erwachsen jedoch aus den zu geringen Werten des dabei herrschenden p<sub>H</sub>, wenn auch die Erhöhung der Konz. des Reagenses [20%ig. (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Hg] von 5 auf 10 ccm eine Steigerung des p<sub>H</sub> im Auszug bis über 4 ergibt. (Вопросы Питания [Problems Nutrit.] 7. Nr. 6. 89—97. 1938. Moskau, Nahrungswiss., Vitaminabt.)

POHL.

N. S. Jarussowa und Je. S. Kramarowa, *Zur chemischen Bestimmung des Vitamin C-Gehalts*. III. Mitt. Die Empfindlichkeit einiger Reagenzien gegen Schwefelwasserstoff. (II. vgl. vorst. Ref.) Zur Unters. der H<sub>2</sub>S-Freiheit von Vitaminlsgg. bei ihrer Titration verwendet man Papierstreifen, die in 5%ig. Pb-Acetat- bzw. 1%ig. Nitroprussidlsgg. getaucht u. in den zur H<sub>2</sub>S-Entfernung benutzten CO<sub>2</sub>-Strom gehalten werden. Vff. überprüften die Empfindlichkeit dieser Reagenzien u. fanden, daß sie bei 5%ig. Pb-Acetat eine ungenügende ist. Das genannte Reagens kann jedoch verwendet werden, wenn bei der Vitamintitration in saurer Lsg. mit Dichlorphenolindophenol die Indicatormenge 1 ccm überschreitet. (Вопросы Питания [Problems Nutrit.] 7. Nr. 6. 98—101. 1938. Moskau, Nahrungswiss., Vitaminabt.)

POHL.

N. S. Jarussowa und M. Ja. Jefimowa, *Zur Methodik der quantitativen Vitamin C-Bestimmung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. unterteilen die Rohstoffe in solche, die bei kalter u. heißer Extraktion gleiche Titrationszahlen ergeben (Tomatnpüree) u. solche, die bei heißer bzw. kalter Extraktion höhere Titrationszahlen liefern (Rosenmarmelade bzw. rohe Tomaten, grüne Erbsen, Spinatpüree usw.). Bei techn. Analysen ist es zulässig, die Titration ohne vorherige CO<sub>2</sub>-Durchleitung durch die Lsg. vorzunehmen. Bei stark gefärbten Lsgg. empfiehlt es sich, die Pb-Acetatkonz. von 5

auf 10, 15 u. 20 cm zu erhöhen. Dies führt zu keiner wesentlichen Beeinflussung der Analysenwerte, wobei bei einigen Stoffen, wie z. B. Moosbeeren-, Gartenerdbeeren- u. schwarzen Johannisbeerenauszügen eine Titration überhaupt nur bei dieser Arbeitsweise möglich ist. Schließlich vermerken Vff., daß selbst bei der Unters. reiner Ascorbinsäure das Titrationsende nicht scharf ist. (Вопросы Питания [Problems Nutrit.] 8. Nr. 3. 64—75. 1939. Moskau, Staatl. Vitamin-Überwachungsstelle.) POHL.

**Mary Mann Kirk und Donald K. Tressler**, *Bestimmung von Ascorbinsäure. Elektrometrische Titrationsmethode.* Die Farbänderung von 2,6-Dichlorphenolindolphenol ist von einer Abnahme des Redoxpotentials begleitet, das mittels eines elektrometr. Titrimeters gemessen wird. Die so erhaltenen Werte stimmen mit den durch visuelle Titration erhaltenen überein. Eine Pt-W-Elektrode als Rührer erwies sich zur Best. des Potentials empfindlicher als eine Pt-Pt-Elektrode. Neben Ascorbinsäure in Fruchtsäften vorkommende reduzierende Stoffe stören beim Endpunkt nicht. (Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 11. 322—23. Juni 1939. Geneva, New York State Agricult. Experiment Station.) GROSFELD.

**W. Kapuściński**, *Über die Anwendung des Pulfrich-Photometers zur quantitativen Bestimmung der Ascorbinsäure in pflanzlichen Geweben nach der Methode von Bensaïgnore und Martini.* Vff. hat die Meth. von MARTINI u. BONSIGNORE in der WAHRENSCHEN Modifikation dadurch zu einem für die Best. der Ascorbinsäure in Pflanzensäften brauchbaren Verf. gemacht, daß er die Eichung der Methylenblauslg. (Konz. 1:5000) in der zu messenden Fl. selbst vornimmt. Zu diesem Zweck bestimmt er  $\Delta E$  (Differenz der Extinktionen vor dem Belichten u. bei maximaler Entfärbung) der Unters.-Lsg. nach Zusatz verschied. bekannter Ascorbinsäuremengen u. ermittelt den in dem natürlichen Material vorhandenen Vitamin C-Geh. auf graph. Wege in bekannter Weise. (Acta polon. pharmac. 3. 109—16. 4/4. 1939. Warschau, Pilsudski-Univ.) NAFZIGER.

**L. Espil und G. Mandillon**, *Über die Bestimmung der Ascorbinsäure und der Keton- und Aldehydkörper des Blutes durch Reduktion und Fällung.* Die Isolierung dieser Stoffe geschieht in der Weise, daß nach einer geeigneten Extraktion die Hydrazone ausgefällt u. dann getrennt werden; aus  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg., in der alle diese Hydrazone lösl. sind, wird durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  das Hydrazon der Ascorbinsäure ausgefällt. Die Best. geschieht titrimetr. ( $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$ ). Die Mengen der Ascorbinsäure in verschied. Blutarten waren meist erheblich geringer als diejenigen der Keton- u. Aldehydkörper. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 1187—88. 1939. Bordeaux, Hôp. Tastet-Girard.) SCHWAIBOLD.

**Nobumitsu Baba**, *Ergänzende Untersuchungen über Vitamin D.* Durch wiederholte hypodermale Zufuhr großer D-Mengen tritt bei Kaninchen deutliche Hypertension auf, ferner bilden sich arteriosklerot. (wie bei Adrenalinbehandlung) u. fettige Veränderungen, sowie atroph. u. nekrot. Schädigungen. (Sei-i-kai med. J. 56. 5. 1937. Tokyo, Jikei Kwai Med. Coll., Dep. Pharmacol. [nach engl. Ausz. ref.]) SCHWAIBOLD.

**Kazuo Matsuura**, *Über den Einfluß des Vitamin D auf die Mengen der Gesamtfettsäuren und des Cholesterins im Blut.* Durch subcutane Zufuhr großer Dosen Vitamin D während 3 Wochen (Abmagerung der Tiere) tritt bei Kaninchen eine deutliche Erhöhung des Geh. der genannten Stoffe im Blut ein. (Sei-i-kai med. J. 56. 5—6. Tokyo, Jikei-kwai Med. Coll., Dep. Pharmacol. [nach engl. Ausz. ref.]) SCHWAIBOLD.

**J. Boer, Ph. Arons und M. P. J. v. d. Rijst**, *Hämorrhagien als Folge von Vitamin D-Mangel bei Ratten.* Bei einem großen Teil von D-Mangeltieren mit Rachitis wurde das Vork. von Hämorrhagien (Muskel, Rückenmark) beobachtet, bei deren Entstehung demnach offenbar das Vitamin eine Rolle spielte. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 8. 24—25. 1938. Amsterdam, Univ., Labor. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

**Shizuo Murao**, *Experimentelle Untersuchungen über das Auftreten der Rachitis. Über den Gehalt des Calciums und Phosphors des Knochens der mit rachitischem Futter verschiedener Art ernährten Versuchstiere, und die im Morusblatt enthaltene Menge des Vitamins D.* Ratten, die bei n. Salzkost vitamin-D-frei ernährt werden, zeigen deutliche rachitische Erscheinungen, die sich im schlechten Wachstum der Knochen u. im verminderten Ca- u. P-Geh. derselben zeigen. Eine  $10\%$ ig. Beimengung von Morusblatt verhindert diese Erscheinungen. Bei vitamin-D-freier u. phosphatfreier Ernährung sind die rachitischen Symptome zwar stärker, doch konnten sie nicht in allen Fällen durch Morusblatt vollkommen kompensiert werden. (J. Biochemistry 27. 175—89. März 1938. Kumamoto, Med. Fak., Bioch. Inst. u. Pädiatr. Klin.) HAVEMANN.

**R. Kuhn, K. Wallenfels, F. Weygand, Th. Moll und L. Hepding**, *Zur Spezifität des Vitamins K.* Vff. berichten über die Prüfung auf Vitamin-K-Wirksamkeit von p-Benzochinon u. Naphthochinon-1,4. Wirksame Tagesdosen:  $\alpha$ -Naphthochinon 10 mg, 1 mg nicht ausreichend, 0,1 u. 0,01 mg unwirksam; 2,3-Dimethylnaphthochinon-1,4

0,5 mg; 2-Oxynaphthochinon-1,4 10 mg; 2-Methylnaphthochinon-1,4 5 mg; 2-Oxy-3-dimethylallylnaphthochinon-1,4 5 mg; Juglon (5-Oxynaphthochinon-1,4) 10 mg nur geringe Wirksamkeit; Echinochrom A (3,5,6,7,8-Pentaoxy-2-äthyl-naphthochinon-1,4) 10 mg unwirksam;  $\alpha$ -Tocopherylchinon, das durch Oxydation des Vitamins E entsteht u. keine E-Wrkg. mehr zeigt, wirksam in 10 mg Tagesdosen. (Naturwiss. 27. 518—19. 28/7. 1939. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forsch., Inst. f. Physiologie; Darmstadt, Forsch.-Labor E. Merck.)

BIRKOFER.

S. A. Thayer, L. C. Cheney, S. B. Binkley, D. W. MacCorquodale und E. A. Doisy, *Vitamin K-Wirkung einiger Chinone*. Im Anschluß an ihre bedeutende Entdeckung, daß 1,4-Naphthochinone Vitamin K-Wrkg. zeigten u. zur Aufstellung der Struktur von Vitamin K führten, haben Vff. folgende Chinone zwecks Prüfung auf Vitamin K-Wrkg. hergestellt: Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure, Thymochinon, Tolu-p-chinon, Dihydroanthrachinondiäcetat, 1,2-Naphthochinon, Phenanthrenchinon, Diamylhydrochinon, p-Xylochinon u. 1,4-Benzochinon. Diese Verbb. waren bei einer Dosis von 5 mg unwirksam. 1,4-Naphthochinonderivv. mit Ausnahme von 2-Allyl-1,4-naphthochinon zeigen durchweg Vitamin K-Wirkung. Am stärksten wirkte 2-Methyl-1,4-naphthochinon, doch ist die Wrkg. unbedeutend im Vgl. mit den natürlichen Vitaminen K<sub>1</sub> u. K<sub>2</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 61. 1932. Juli 1939. S. Louis, Miss., Univ. Biochemistry Departm., School of Medicine.)

ROTHMANN.

Byron Riegel, Carl E. Schweitzer und Perrin G. Smith, *Die physikochemische Konzentrierung von Vitamin K*. Ausgehend von einem techn. K-Konzentrat mit 3300 K-Einheiten je Gramm konnte durch Anwendung der Mol.-Dest., Entfernung von Sterinen aus dem akt. Destillat (120—150°) durch Krystallisation u. durch Adsorption an Fullererde, Adsorption der wirksamen Substanz an schwach saure Fullererde u. Elution durch Ä. mit 5% Methanol eine weitgehende Reinigung erzielt werden. Das so erhaltene Konzentrat enthielt 40000 K-Einheiten je Gramm. Ein Teil der abgetrennten Sterine, die inakt. waren, wurden identifiziert. (J. biol. Chemistry 129. 495—504. Aug. 1939. Evanston, Univ., Chem. Labor.)

SCHWAIBOLD.

Hugh R. Butt, Albert M. Snell und Arnold E. Osterberg, *Die voroperative und nachoperative Anwendung von Vitamin K bei Patienten mit Gelbsucht*. Bei einer Anzahl von Fällen wurde der mit hämorrhag. Diathese verbundene Prothrombinmangel durch gewisse fettlös. Stoffe aus Alfalfa günstig beeinflusst. Die Wrkg. ist von der Zufuhr dieses antihämorrhag. Vitamins, von der Ggw. genügender Mengen von Gallensalzen im Darmkanal, von n. Resorption u. von dem Vorhandensein einer physiol. n. Leber abhängig. Die Technik der Behandlung wird beschrieben. (J. Amer. med. Assoc. 113. 383—89. 29/7. 1939. Rochester, Mayo Clinic.)

SCHWAIBOLD.

Attilio Canzanelli und David Rapport, *Der Sauerstoffverbrauch von Geweben von Meerschweinchen in verschiedenen Medien*. Die QO<sub>2</sub> von Meerschweinchengeweiben in phosphatgepuffertem NaCl u. RINGER-Lsg. u. in bicarbonatfreiem Pferdeserum, mit u. ohne Glucose u. mit wechselnden Konz. von PO<sub>4</sub>, wurde untersucht. Der QO<sub>2</sub> von Testis war in allen Medien derselbe, der von Niere, Herz u. Leber höher in Serum als in NaCl u. RINGER-Lsg. (bis zu 100%) . Der QO<sub>2</sub> von Gehirn war etwa 50% höher in den Salzmedien als in Serum. Dies deutet auf einen Unterschied der oxydativen Systeme von Gehirn u. anderem Gewebe. (Amer. J. Physiol. 127. 296—300. 1/9. 1939. Boston, Mass., Tufts Coll. Med. School.)

BEHRLE.

Peter Sykowski, Joseph F. Fazekas und Harold E. Himwich, *Die Bildung von Acetylcholin durch Rattengewebe*. Bei der Unters. der Bldg. von Acetylcholin (I) aus verschied. Geweben von Ratten ergab sich, daß Chinin die Bldg. vermehrt, daß I rasch schon in den ersten 5 Min. gebildet wird u. daß es im Gehirn der neugeborenen Ratte in höherem Maße entsteht als in dem der erwachsenen. (Amer. J. Physiol. 127. 381 bis 384. 1/9. 1939. Albany, N. Y., Union Univ.)

BEHRLE.

K. Lissák, *Freisetzung von Acetylcholin und Adrenalin durch Stimulierung isolierter Nerven*. Isolierte Nerven von Katzen u. Fröschen wurden in vitro in Physostigmin (1:100 000) enthaltender Ringerlsg. oder in einfacher Ringerlsg. stimuliert. Die Verss. führten zum Schluß, daß cholinerg. Nerven Acetylcholin u. adrenerg. Nerven Adrenalin während der Stimulierung freisetzen. (Amer. J. Physiol. 127. 263—71. 1/9. 1939. Harvard Med. School.)

BEHRLE.

Mary Adelia Bennett, *Der Stoffwechsel des Schwefels*. VII. *Eine quantitative Studie über die Ersetzbarkeit des l-Cystins durch verschiedene schwefelhaltige Aminosäuren in der Kost der Albinoratte*. (V. vgl. C. 1937. II. 2704.) Auf Grund von Fütterungsverss. mit einer von DYER u. DU VIGNEAUD (C. 1936. II. 3438) angegebenen cystinfreien u. einer arachinhaltigen methioninfreien Grundkost wurde ermittelt, welche minimalen Mengen von Cystin (I), l-Cystindisulfoxyd (II), l-Cystin (III), d,l-Methionin (IV) u. l-Methionin (V) zum n. Wachstum erforderlich sind. Die je Tag erforderliche Menge

von I betrug 1,8 mg. Weiter zeigte sich, daß: 1. aus 3 Moll. II 1 Mol. I verfügbar ist; 2. 1 Mol. I äquivalent ist 2 Moll. III oder V. IV wird nicht ganz so gut verwertet wie V. Die absol. Mengen von I u. IV bzw. V, welche zusammen je Tag ein n. Wachstum garantierten, betragen: 19,3 mg V + 8,5 mg I oder 12 mg IV + 8,2 mg V + 9,5 mg I oder 13,6 mg V + 8,8 mg I. (Biochemic. J. 33. 885—92. Juni 1939. Philadelphia, Lanckenau Hosp.)

BERSIN.

**Jakob A. Stekol**, *Untersuchungen zur Mercaptursäuresynthese bei Tieren. XI. Die Entgiftung von Benzylchlorid, Benzylalkohol, Benzaldehyd und S-Benzylhomocystein beim Kaninchen und bei der Ratte.* (X. vgl. C. 1939. II. 1100.) Da injiziertes Benzylchlorid (I) im Harn als *N-Acetyl-S-benzylcystein*, dagegen Benzylalkohol u. Benzaldehyd als Hippursäure ausgeschieden werden, können die letzteren nicht als Zwischenprodd. der Umwandlung von I im Organismus angesehen werden. Vielmehr ist im Hinblick auf die Ähnlichkeit zwischen der Entgiftung von I u. derjenigen halogenierter KW-stoffe anzunehmen, daß I direkt mit HS-Gruppen von Gewebsproteinen reagiert; die S-haltigen Aminosäuren der dann abgebauten Proteine werden aus der Nahrung ersetzt. Da I nach LANDSTEINER u. JACOBS (J. exp. Medicine 64 [1936]. 625) sensibilisierend wirkt, wird geschlossen, daß Gewebsproteine den gemeinsamen Faktor im Mechanismus der Sensibilisierung u. Entgiftung darstellen. — *d,l-S-Benzylhomocystein* wird im Harn als *N-Acetyl-S-benzylhomocystein*, u. zwar anscheinend in der *l*-Form ausgeschieden. *Homocystein* scheint nicht direkt an der Entgiftung von I beteiligt zu sein. (J. biol. Chemistry 128. 199—205. April 1939.)

BERSIN.

**Marian Wood Kies, Helen M. Dyer, John L. Wood und Vincent du Vigneaud**, *Eine Untersuchung über die Verwertung der optischen Isomeren des N,N'-Dimethylcystins.* Bekanntlich wird angenommen, daß in den Fällen, wo die „unnatürliche“ Form einer Aminosäure das Wachstum unterhalten kann, eine Umwandlung in die natürliche Form über die Ketosäure stattfindet. Da das unnatürliche Isomere des *Cystins* nicht wachstumsfördernd wirkt, könnte eine der Ursachen eine zu geringe Stabilität der Ketosäure sein. Die Frage ließ sich nur indirekt entscheiden, da die Dithiodibrenztraubensäure unbekannt ist. In Analogie zu dem Verf. von PATERSON, DYER u. DU VIGNEAUD (C. 1937. I. 4659) wurde gezeigt, daß *N,N'-Dimethyl-l-cystin* — nicht jedoch *N,N'-Dimethyl-d-cystin* — das *l-Cystin* in der Nahrung ersetzen kann; daraus wird geschlossen, daß die Ketosäure des *Cystins* wachstumsfördernd sein muß. — Es wird darauf hingewiesen, daß *l-Leucin*, *l-Isoleucin* u. die entsprechenden Ketosäuren — nicht jedoch die *d*-Formen — wachstumsfördernd sind. Die Methylierung scheint bei den *d*-Formen der Aminosäuren die oxydative Desaminierung unmöglich zu machen.

Versuche. *d*- u. *l*-*S-Benzyl-N-methylcystein*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 207—208° (Zers.), [α]<sub>D</sub> = +64,5 bzw. —65°. Durch Methylierung von *d*- bzw. *l*-*Dip-toluolsulfonyl-cystin*, F. 214°, reduktive Zers. mittels Na in fl. NH<sub>3</sub> u. Umsetzung mit Benzylchlorid. — *d*- u. *l*-*N,N'-Dimethylcystin*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 216—218° (korr.), [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +75,5 bzw. —75°. Aus dem vorigen durch Einw. von Jod auf das in fl. NH<sub>3</sub> hergestellte Na-Mercaptid. (J. biol. Chemistry 128. 207—15. April 1939. Washington, Washington Univ., u. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

BERSIN.

**Vincent du Vigneaud, John L. Wood und Oliver J. Irish**, *Die optische Inversion der Benzylderivate von d-Cystein und d-Homocystein in vivo.* In Fortsetzung von C. 1938. II. 2962 wurde gefunden, daß *d*(-)-*γ-Phenylaminobuttersäure* im Organismus der weißen Ratte u. des Hundes in *Acetyl-l-γ-phenylaminobuttersäure* verwandelt wird. In analoger Weise wird verfüttertes *S-Benzyl-d-cystein* als *N-Acetyl-S-benzyl-l-cystein* u. *S-Benzyl-d-homocystein* als *N-Acetyl-S-benzyl-l-homocystein* mit dem Harn ausgeschieden. Es wurden keine Anhaltspunkte für den Übergang eines Homocysteinderiv. in ein Cysteinderiv. gefunden. (J. biol. Chemistry 129. 171—77. Juli 1939. Washington u. New York.)

BERSIN.

**Benjamin F. Miller und Alexander W. Winkler**, *Die Ausscheidung des endogenen Kreatinins durch die Niere beim Menschen. Vergleich mit exogenem Kreatinin und Inulin.* Der Clearance des exogenen Kreatinins steigt unmittelbar nach der Injektion plötzlich zu einem viel höheren Wert an als der endogene Kreatinin-Clearance. Diese Vermehrung der Ausscheidung des exogenen Kreatinins über das endogene Kreatinin ist nicht mit irgendeiner Veränderung der Filtrationsgeschwindigkeit verbunden, die mit Hilfe der Inulin-Clearance bestimmbar ist. — Bei Personen mit darniederliegender Nierenfunktion ist der endogene Kreatinin-Clearance gewöhnlich höher als der Inulin-Clearance. Der Clearance des exogenen Kreatinins steigt nach Kreatinininjektion meist nicht über den Betrag des Clearance des endogenen Kreatinins. — Die Annahme, daß das exogene Kreatinin sowohl durch Filtration als auch Sekretion, das endogene Kreatinin aber nur durch Filtration ausgeschieden wird, erfährt also eine Stütze. (J. clin. Invest.

17. 31—40. 1938. New York, Hosp. of the Rockefeller Inst. f. Med. Res.; New Haven, Yale Univ. Dep. of Int. Med.) WADEHN.

**Frances F. Beck, C. Jelleff Carr und John C. Krantz**, *Zuckeralkohole*. XVI. *Das Schicksal von Erythrit und Erythritan im tierischen Organismus*. (Vgl. C. 1939. I. 2220.) Erythrit wird bei der Ratte nicht als Glykogen in der Leber abgelagert u. wirkt nicht erhöhend auf den Respirationsquotienten; durch die Bldg. des Anhydrids des Erythrits ( $-1\text{H}_2\text{O}$ ) werden diese Vorgänge nicht beeinflusst. Die akute Giftwrkg. der beiden Verbb. bei der Maus wurden festgestellt. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 234—39. April/Juni 1938. Baltimore, Univ., Dep. Pharmacol.) SCHWAIBOLD.

**P. A. Kometiani**, *Phosphorylierungsvorgänge in innervierten und nichtinnervierten Muskelteilen*. Suspensionen aus innervierten u. nichtinnervierten Teilen des M. sartorius von Fröschen wurden nach NaF-Vergiftung u. Versetzen mit Methylenblau u. Phosphatpuffer während 1—2 Stdn. mit  $\text{O}_2$  durchströmt. Analysen ergaben einen Anstieg des schwerhydrolysierbaren P-Anteils im innervierten Muskelteil um 30—60%. Die erhöhte Intensität des Phosphorylierungsprozesses wird auf die günstigen Bedingungen für die Redoxwrkg. im innervierten Muskelteil zurückgeführt, was durch Vers. mit Jodessigsäure vergifteten Froschmuskeln in Ggw. von Methylenblau u. durch das schnellere Absinken von GSH im nichtinnervierten Muskel bestätigt wird. (Биохимия [Biochimia] 3. 663—72. 1938. Tbilissi, Biochem. Labor.) ROHRBACH.

**Phillip Hallock**, *Milchsäurebildung während Ruhe und nach Arbeit bei Personen mit verschiedenen Arten von Herzkrankheiten mit besonderer Berücksichtigung erblicher Herzkrankheiten*. Bei gesunden Personen hat mäßige Arbeit nur eine Steigerung des Milchsäurespiegels im Blut um etwa 2 mg-% über den Ruhewert zur Folge. Der höchste gemessene Wert betrug 21 mg-%. Herzkrankte Personen, auch solche mit Cyanose, weisen in der Ruhe einen n. Milchsäurespiegel im Blut auf. Nach mäßiger Arbeit steigt aber der Milchsäuregeh. des Blutes sehr stark an, ein Zeichen des  $\text{O}_2$ -Defizits in den Geweben (J. clin. Invest. 18. 385—400. Juli 1939. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Div. of Int. Med.) WADEHN.

**A. W. Martin und J. Field**, *Aktive Form des 2,4-Dinitrophenols als Anreiz oder Verhinderung der  $\text{O}_2$ -Aufnahme von herausgeschnittenen Kaninchenmuskeln*. Das undissoziierte Dinitrophenol erhöht die Sauerstoffaufnahme bei Kaninchenmuskeln in einer bestimmten optimalen Konzentration. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 36. 375—77. Stanford, Univ., Abt. f. Physiol.) LEINER.

[russ.] **A. M. Utawski**, Die Biochemie des Adrenalins. Charkow: Ukr. in-t experim. mediziny. 1939. (302 S.) 8 Rbl.

### E<sub>8</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

**D. Sandys Wunsch**, *Spurenelemente bei Tierkrankheiten*. Besprochen werden vor allen Kobalt u. Jod u. ihr Einfl. auf die Heilung von Mangelseuchen. (Chem. and Ind. 58. 531—33. 3/6. 1939.) GRIMME.

**N. S. Drapkin**, *Die Wirksamkeit der Behandlung verschiedener Hautkrankheiten mit Schlackenbädern*. Über günstige Ergebnisse bei der Behandlung von Psoriasis u. Neurodermitis mit Hochfenschlackenbädern (Ca-Hydrosulfid u. -thiosulfathaltiges W.) eventuell kombiniert mit UV-Bestrahlung wird berichtet. (Вестник Вenerологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1939. Nr. 6. 17—21.) ROHRBACH.

**W. W. Gromow**, *Über den Einfluß von therapeutischen Chlordosen auf den Blutdruck*. Die Beobachtungen an 120 Vers.-Personen zeigten, daß bei Einatmung von therapeut. Chlordosen (1: 200 000) sich bei der Behandlung der Atmungsorgane ein wesentlicher Einfl. auf den Blutdruck nicht ergab. (Казанский Медицинский Журнал [Kasan. med. J.] 35. Nr. 1. 17—19. 1939. Moskau, 2. Medizin. Inst.) KLEVER.

**Sante Gajatto**, *Pharmakologische Untersuchungen über Natriumlactat*. Bei intravenöser Zufuhr von Na-Lactat lassen sich am Kaninchen keine Reizerscheinungen feststellen. Der Tod tritt beim Übergang einer Phase der Lähmung zur allg. Paralyse ein. Die kleinste tödl. Dosis wurde zu 5,0978 g/kg ermittelt. In hohen Konz. bringen Lactatlgg. das isolierte Krötenherz zum Stillstand, doch kann man es durch Auswaschen mit RINGER-Lsg. wieder zum Schlagen bringen. In geringer Konz. wirkt Lactat am LÄWEN-TRENDELENBURG-Präp. leicht gefäßerweiternd, in hohen Dosen verengend. Am Kaninchen wirkt Na-Lactat auf die Atmung reizend. Blutdruck u. Herzfähigkeit sind gegen die Wrkg. des Lactats weniger empfindlich, doch bemerkt man schließlich eine Blutdrucksenkung u. Senkung der Herzfähigkeit während der Reizwrkg. des Salzes auf die Atmung. (Arch. Pharmacol. sperim. Sci. affini 68 (38). 34—52. 1939. Pisa, Univ., Pharmakol. Inst.) GEHRKE.

**Karl H. Beyer und W. J. Meek**, *Die Wirkung von Benzdrinsulfat auf die Entleerung des Magens und die Aktivität des Darms*. An Studenten untersucht Vf. die Wrkg. von 30 mg Benzdrinsulfat oral auf die Tätigkeit des Magens u. stellt im Durchschnitt eine 42<sup>o</sup>/<sub>o</sub>ig. Beschleunigung der Entleerung zu Anfang fest. Diese Wrkg. resultiert durch eine Steigerung des Tonus im Magen u. eine Erhöhung der Peristaltik. Auch scheint der Druck, der die Nahrung durch den Pylorus schiebt, verstärkt zu sein. Die Darmwirkungen werden teils röntgenolog. nach Bariumsulfateinnahme, teils im Hundever. durchgeführt. Es zeigt sich, daß Benzdrin die Peristaltik des Darmes erhöht. (Arch. intern. Med. 63. 752—59. April 1939. Madison.) OESTERLIN.

**E. Hassencamp**, *Die Wirkung des Nicotins auf den Kreislauf*. (Münchener med. Wschr. 86. 1381—83. 8/9. 1939. Konstanz, Dr. Büdingens Kuranstalt.) PFLÜCKE.

**H. B. Cafes und J. G. Giovanaszi**, *Die Wirkung des Rauchens auf den Blutzucker und die peripheren Temperaturen von Rekonvaleszenten*. Rekonvaleszenten reagieren auf Tabakgenuß weniger als gesunde, junge Erwachsene. Durch Rauchen wird der Zuckergeh. des Capillarblutes nicht erhöht. Eine klare Beziehung zwischen dem Blutzuckerspiegel u. der peripheren Temp. wurde nicht gefunden. Patienten mit hohem Blutdruck zeigen nach Rauchen keine stärkere Gefäßrk. als solche mit n. Blutdruck. (J. Lab. clin. Med. 24. 729—34. April 1939. Los Angeles, Cal.) GEHRKE.

**Je. P. Ssokolowa und Je. E. Ben**, *Schmerzfremde Geburten*. Zusammenfassende Übersicht. (Советский Врачебный Журнал [Sowjetruss. ärztl. Z.] 42. Sonderheft. 1127—50. 1938. Leningrad.) ROHRBACH.

**S. Karass**, *Weitere Beobachtungen mit Hexenal beim Schmerzfreimachen der Geburten*. Bericht über die Erfahrungen bei 102 Geburten mit dem russ. Präp. Hexenal (Evipan-Na). Es wird empfohlen, das Hexenal mit Thymophysin zu kombinieren. (Казанский Медицинский Журнал [Kasan. med. J.] 35. Nr. 1. 63—69. 1939.) KLEVER.

**N. Lagutina**, *Die Korrelation zwischen nervösen und chemischen Faktoren bei der Wirkung von Schlafmitteln*. Untersucht wurde der Einfl. einiger Hypnotica u. Narkotica (A., Chloralhydrat, Morphin, Luminal) auf den Schlaf eines Hundes, der durch Weckreize am Einschlafen gehindert wurde. Die theoret. Schlußfolgerungen aus den Vers.-Ergebnissen werden ausführlich besprochen. (Физиологический Журнал СССР. [J. Physiol. USSR] 24. 1005—09. 1938. Rostow, Med. Inst.) ROHRBACH.

**Nevinny**, *Die Wirkung der Analeptica auf den Uterus während der Geburt*. Cardiazol u. ähnlich auch Coramin beeinflusst den n. tätigen Uterus nicht, hemmt aber die übermäßige Erregung der Gebärmuttermuskulatur. Es wird weiter die Einw. von Digitalispräpp., Adrenalin, Sympatol, Lobesgen u. Veritol auf den schwangeren Uterus auf Grund eigener u. fremder Unterss. kurz geschildert. (Arch. Gynäkol. 166. 107—09. 1938. Königsberg.) WADEHN.

**S. L. Kaplun**, *Mercusal in der Klinik innerer Erkrankungen*. Mercusal, ein russ. Hg-Präp., wurde vom Vf. in zahlreichen Fällen als Diuretikum angewandt. Der therapeut. Effekt, die Indikationen u. Gegenindikationen werden ausführlich besprochen. (Терапевтический Архив [Therap. Arch.] 17. 173—86. 1939. Moskau, 3. Med. Inst.) ROHRBACH.

**Hans Wojahn**, *Die Entwicklung der Chemotherapie bei Bakterien- und Protozoenkrankheiten*. Übersicht über die Infektionserreger u. ihre Bekämpfung durch chemotherapeut. Mittel. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 79. 563—66. 572—75. 1939. Kiel.) ROTHMANN.

**E. Zurhelle**, *Über die Behandlung von Pemphigus im höheren Lebensalter mit Germanin*. Bericht über günstige Ergebnisse an 4 Kranken. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 83. 3982—87. 12/8. 1939. Groningen.) GROSZFELD.

**A. E. Faun**, *Behandlung von nichtgonorrhöischer Urethritis und von Trichomonadenvaginitis mit „Chloracid“*. Die Anwendung einer 1—2<sup>o</sup>/<sub>o</sub>ig. Chloracidlg. wird auf Grund klin. Verss. empfohlen. (Советский Врачебный Журнал [Sowjetruss. ärztl. Z.] 42. 925—31. Dez. 1938. Saratow, Venerol. Inst.) ROHRBACH.

**A. M. Kritschewski und S. M. Ssinelnikow**, *Theoretische und experimentelle Basis der Behandlung von Gonorrhöe mit weißem Streptocid*. Das weiße Streptocid russ. Herst. entspricht dem französ. Präp. 1162 F. In vitro weist dasselbe nur geringe baktericide Eigg. auf, die nicht mit den therapeut. u. prophylakt. Eigg. in vivo verglichen werden können. Die Gonotoxine werden nicht durch dasselbe gebunden, es übt aller Wahrscheinlichkeit nach einen direkten Einfl. auf die Virulenz u. die Toxinbildg. der Mikroben, sowie auf die Dissoziationsgeschwindigkeit aus. Charakterist. bei der Einführung von weißem Streptocid ist die Rk. der adventitiales Elemente der Leber, sowie die Vermehrung der Megacariocyten des Knochenmarkes u. der Milz. Die therapeut. Wirksamkeit hängt vom Zustand des akt. Mesenchyms ab. Weiter wird durch das Streptocid die Reaktivität des Organismus beeinflusst, es wirkt als desensibilisierender



Faktor. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1939. Nr. 1. 60—74. Ukrain. Inst. f. Dermatologie.) KLEVER.

**W. W. Herbst (Gerbst)**, *Erfahrung mit Streptocidbehandlung bei Scharlach*. Eine Kupierung des Scharlachs mit Streptocid gelang im Gegensatz zu anderen Streptokokkenkrankungen nicht, die aktivierende u. desensibilisierende Eig. des Streptocids beeinflusste aber bei längerer Anwendung günstig den weiteren Verlauf der Erkrankung. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 17. Nr. 4. 85—88. 1939. Leningrad, Krankenhaus.) ROHRBACH.

**N. M. Borissowa**, *Behandlung von gynäkologischen Kranken mit Albichtholinjektionen*. 281 Kranke mit verschied. Affektionen der weiblichen Genitalsphäre wurden mit gutem Erfolg, zum größten Teil ambulant, mit 10—12 Albichtholinjektionen behandelt. (Казанский Медицинский Журнал [Kasan. med. J.] 35. Nr. 4. 57—59. 1939. Elabuk, Poliklinik.) ROHRBACH.

**B. M. Paschkow**, *Myarsenolbehandlung bei Kindern mit congenitaler und erworbener Syphilis*. Intramuskuläre Myarsenolinjektionen wurden mit gutem Erfolg bei der Behandlung der Lues in verschied. Stadien angewandt. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1939. Nr. 6. 22—29.) ROHRBACH.

**I. N. Agapkin und W. P. Wyssotzki**, *Über den therapeutischen Wert von Bismoverol*. Die Unters. der Wirksamkeit des russ. Präp. Bismoverol (weinsaures Bi-Präp.) an 171 Kranken zeigte, daß es ein sehr akt. antisypilit. Mittel, das gut von den Patienten vertragen wird, darstellt. Es wird zuweilen eine leichte Nierenreizung u. leichte Gingivitis beobachtet, die jedoch nicht eine Unterbrechung der Kur erforderlich machen. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1939. Nr. 5. 35—40.) KLEVER.

**O. Graf**, *Über den Einfluß von Pervitin auf einige psychische und psychomotorische Funktionen*. (Arbeitsphysiol. 10. 692—705. 24/8. 1939. Dortmund-Münster, K.W.-Inst. f. Arbeitsphysiologie.) PFLÜCKE.

**G. Lehmann, H. Straub und A. Szakáll**, *Pervitin als leistungssteigerndes Mittel*. Pervitin bedeutet für den Schwerarbeiter u. für den bis an die Grenzen der Leistungsfähigkeit beanspruchten Sportmann eine Gefahr, da er zu einem Verbrauch der Leistungsreserven führt. (Arbeitsphysiol. 10. 680—91. 24/8. 1939. Dortmund-Münster, K.W.-Inst. f. Arbeitsphysiologie.) PFLÜCKE.

**Giuseppe Castrovilli und Uberto Iberti**, *Das Blutgas bei akuten, experimentellen Vergiftungen mit Kohlenoxyd. Die Wirkung von Methylenblauinjektionen und von Inhalationen von Sauerstoff mit 5% Kohlendioxid*. Vers. an Hunden, die mit einem 1% CO enthaltenden Luftgemisch behandelt wurden. Blutentnahme aus der Femoralis. Blutgasbest. im App. nach VAN SLYKE. Bestimmt wurden CO, CO<sub>2</sub> u. Gesamt-O<sub>2</sub>. Methylenblau wurde in Dosen von 0,1 g/kg in 1%ig. Lsg. intravenös injiziert. Das zur Inhalation verwendete Gemisch von 95% O<sub>2</sub> u. 5% CO<sub>2</sub> war durch Durchleiten durch W. angefeuchtet. Die während der Vergiftungsperiode im Blut vorhandene CO-Menge vermindert entsprechend die Menge an Gesamt-O<sub>2</sub>. Im venösen Blut ist die CO-Menge nur wenig geringer als im arteriellen. Injektionen von Methylenblau beschleunigen am vergifteten Hund die Ausscheidung des CO-Geh. des arteriellen Blutes. Schneller wirkt in diesem Sinne die Inhalation des O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Gemisches, welches gleichzeitig den O<sub>2</sub>-Geh. stark steigert u. so entgiftend wirkt. (Arch. Ist. biochim. ital. 11. 53—70. März 1939. Mailand, Univ., Klin. d. Arbeit.) GERKE.

**Lars Rambe**, *Chronische Kochsalzvergiftung als ätiologischer Faktor bei Iunitionenskrankheiten des Rindes*. Die Gefahren, die einer übermäßigen Verfütterung von Kochsalz an Rinder — über 20 g täglich — anhaften, werden an Hand eigener Unters. u. eines großen Literaturmaterials eingehend besprochen. (Skand. Arch. Physiol. 78. Suppl. 13. 1—157. 1938.) WADEHN.

**I. S. Alexandrow**, *Die Veränderungen der Speichelabsonderungen bei chronischer Bleivergiftung*. Es wurde an bleivergifteten Hunden mit chron. Speichelfisteln die reflektor. Speichelabsonderung beobachtet; nach einer Dosis von 1 mg Pb/kg täglich stieg zunächst bis zum 5. Tage die Speichelquantität nach Pilocarpininjektion, um dann plötzlich abzusinken, während die natürliche Speichelsekretion als Reflex auf Nahrungsreize unter denselben Bedingungen vollständig verschwand. (Физиологический Журнал СССР. [J. Physiol. USSR] 24. 996—1004. 1938. Leningrad, Inst. f. Arbeitshygiene.) ROHRB.

**Filippo Neri und Alfredo Miceli**, *Vergiftungen und immunitäre Abwehr. I. Experimentaluntersuchung über den Einfluß der Bleivergiftung auf die Immunität gegen Bacillus anthracis*. Erwachsene Kaninchen wurden gegen Bac. anthracis geimpft, dann durch perorale oder intravenöse Zufuhr kleiner Mengen neutralen Pb-Acetats einer subchron. Pb-Vergiftung unterworfen. Hierauf wurden die Tiere mit großen Mengen des Bacillus gespritzt. Die natürliche Immunität der Tiere gegen das Anthracistoxin wird durch

die Pb-Vergiftung nur wenig beeinträchtigt, die erworbene Immunität überhaupt nicht. (Giorn. Batteriol. Immunol. 23. 186—97. 1939. Bologna, Univ., Hyg. Inst.) GEHRKE.

**Desiderio Cavallazzi**, *Das Butylacetat und seine toxische Wirkung*. Meer-schweinchen mittlerer Größe können in Luft, die etwa 22 mg/l Butylacetat enthält, ohne Störung leben. Es läßt sich also auf diese Weise die kleinste tödliche Dosis nicht ermitteln. Bei der patholog. Unters. der Tiere konnten makroskop. paremchymatöse Änderungen nicht aufgefunden werden. Mkr. dagegen fanden sich Schädigungen einzelner Zonen der Lungen, Schwellungen der Nierentubuli. Änderungen im Blutbild waren nicht nachweisbar. (Rass. Med. appl. Lavoro ind. 9. 272—82. 1938. Mailand, Univ., Inst. f. gerichtl. Med.) GEHRKE.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Herbert Schindler**, *Nordamerikanische Heilpflanzen des deutschen Homöopathischen Arzneibuches*. Besprochen werden *Abies nigra*, *Abies canadensis*. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 54. 769—71. 15/7. 1939. Radebeul b. Dresden.) H. ERBE.

**S. N. Bal**, *Über Cinchona*. (Vgl. C. 1939. II. 906.) (Sci. and Cult. 4. 617—19. Mai 1939. Calcutta, Ind. Mus.) THIES.

**A. Leulier und L. Tuarze**, *Analytische Ergebnisse über die jahreszeitlichen Veränderungen des Preßsaftes von Kirschlorbeerblättern*. In zentrifugierten Preßsäften wurden die Mengen verschied. Stoffe zu verschied. Jahreszeiten bestimmt u. in g/l ausgedrückt. D. u. Trockensubstanz erreichten ein Minimum im Mai, ein Maximum im Februar, ebenso der Gefrierpunkt, der Geh. an organ. Substanz, an Ca, S, Gesamt-N sowie der reduzierenden Substanzen (nach Hydrolyse). Der Na-Geh. hatte sein Minimum ebenfalls im Mai, dagegen Maxima im Juli u. November, der K-Geh. ein Minimum im Mai, ein Maximum im Oktober. Der Mg-Geh. zeigte zwei Minima im Juli u. im Mai, ebenso der Phosphatgehalt. Die Menge der reduzierenden Substanzen (vor Hydrolyse) war am geringsten im Juli u. im Mai, am höchsten im Dezember u. im Februar. Die Gesamtmenge an Preßsaft war im Februar am kleinsten, im Mai am größten. (J. Pharmac. Chim. [8] 29 (131). 544—49. 1/6. 1939.) LINSER.

**M. M. Meijers**, *Betrachtungen über die Bereitung wässriger Auszüge einiger vielgebrauchter Grundstoffe*. Krit. Bemerkungen zu Niederländ. Pharmakopoe V u. Nachprüfungen. Behandelt werden: Carrhagen, Radix Althaeae, Folia Uvae Ursi, Folia Digitalis, Folia Sennae, Cortex Chinae, Radix Ipecacuanhae u. Radix Senegal. Einzelheiten im Original. (Pharmac. Weekbl. 76. 1099—1128. 19/8. 1939. Middelburg, Apotheke van de Garde.) GROSZFIELD.

**L. M. Ohmart und E. T. Morgan**, *Weitere Untersuchung der Cantharidentinktur*. (Vgl. C. 1938. I. 2916.) Für die Bereitung von Cantharidentinktur ist neben A. 1%ig. HCl oder 3%ig. Milchsäure am geeignetsten. Das Perkolationsverf. ergibt bei Mischung der Droge mit der fünffachen Menge Sand besseren Auszug als Maceration. (J. Amer. pharmac. Assoc. 28. 385—87. Juni 1939. Boston, Mass., College of Pharmacy.) MANZ.

**J. G. Marchal**, *Die Hydrolate. Einige Versuche über ihre Bakteriologie und die Veränderungen, die sie unter der Einwirkung von Mikroorganismen erleiden*. Neben allg. Ausführungen über Hydrolate teilt Vf. Unters. an einer Reihe von Hydrolatproben (Orangen, Pfefferminze, Lindenblüten, Baldrian, Lattich) über deren Geh. an Keimen, Bakterien, Pilzen u. Hefen mit. Weitere Mitt. über Fluorescenz, pH, Permanganat- u. Jodindex der Hydrolate folgen. (Bull. Sci. pharmacol. 45 (40). 59—65. Febr. 1938. Nancy, Hospital.) MAHN.

**Kurt Handke**, *Über die neuen Arzneimittel des Jahres 1938*. Vortrag. (Südttsch. Apotheker-Ztg. 79. 638—41. 647—49. 16/8. 1939.) H. ERBE.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel*. Opacin (MAY u. BAKER, Dagenham, London) ist Jodophthalein zur radiol. Haltbarmachung der Gallenwege. — Aqiolax (Dr. MADAUS u. Co., Radebeul-Dresden) besteht aus Leinsamen u. Weizenkeimlingen, gegen chron. Verstopfung. — Cysthion, neue Bezeichnung für Cystein „Henning“ (vgl. C. 1936. II. 3326). — Exvomit (SÄCHS. SERUMWERK, A.-G., Dresden) enthält Cersalz mit Valeriana, gegen Erbrechen, bes. Schwangerschaftserbrechen. — Comprimés Bismudale „Van Melckebeke“ enthalten Bismutum carbonicum, Magnes. carbon., Pepsin, Carbonis Ligni pulv. u. anderes. — Comprimés Cabilac „Van Melckebeke“ enthalten Pepsin, Pankreatin, Carbonis Ligni pulv., Cac. phospholactic. — Gastra Therapa „Van Melckebeke“ enthält Pepsin, Bismut. subnitric., Carbonis Ligni pulv., Magnes. hydroxyd., Ammon bromat., Tinct. Colombo, Extr. Rhei fluid., Extr. Condurango fluid., Tinct. Boldo, Tinct. Zingiberis, Spiritus Anisi, Glycerin, Aqua. — Pastilles Eucalyptoux

„Van Melckebeke“ enthält Natr. benzoic., Mentholi, Eucalyptol. — *Amandacide* „Kawijk“: Acidum amygdalicum racemic., Calcium carbonic., Ol. Citri. — *Antagonyl* „Fournier“: Ampullen mit Extractum Testis (= Testis recens 750 mg), Acidum hydrochlor. vestig. oder Tabletten mit Testis gland. pulv. sicc. 150 mg, Insterstitial. pulv. sicc. 180 mg. — *Biolactyl* „Fournier“: Tabletten mit Ferment. Lactis ca. 50 Millionen. — *Pluriglandulaires F.* „Fournier“: Tabletten mit Thyroideum sicc. 3 mg, Gland. Suprarenalis pulv. sicc. 5 mg, Hypophysis tot. pulv. sicc. 10 mg, Gland. Ovarii pulv. sicc. 10 mg, Mannae pulv. sicc. 25 mg, Medullae ossis pulv. sicc. 25 mg, Gland. Thymi pulv. sicc. 50 mg — *Crino-Tensyl* „Fournier“: Tabletten mit Extr. Pancreatis sine Insulin, Pancreat. recens 150 mg, Extr. Renum, Renes recent. 100 mg, Extr. Gland. Ovarii = Gland. rec. 150 mg, Extr. Testis = Test. rec. 150 mg, Pepton jodat. 10 mg, Papaperin hydrochlor. 3 mg, Phenobarbital 5 mg, Theophyllin. aethylen-diamin. 20 mg. — *Ovaire* „Fournier“: Tabletten mit Gland. Ovarii pulv. sicc. 100 mg. — *Surrénale* „Fournier“: Tabletten mit Gland. suprarenalis pulv. sicc. 100 mg. — *Thyroide* „Fournier“: Tabletten mit Thyroideum sicc. — *Biléyl* „Fournier“ Tabletten mit Extr. Bilis 200 mg. — *Crino-Menstryl* „Fournier“, Tabletten mit Gland. Ovarii sine corpore luteo pulv. sicc. 100 mg, Hypophys. part. anter. pulv. sicc. 20 mg, Dihydrofolliculin 200 unit. intern. — *Crinostényl* „Fournier“: Tabletten mit Gland. suprarenalis pulv. sicc. 80 mg, Hypophys. tot. pulv. sicc. 80 mg, Testis pulv. sicc. 80 mg, Hepatis pulv. sicc. 80 mg, Gland. Parathyreoid. pulv. sicc. 0,7 mg, Thyroid. sicc. 0,03 mg oder entsprechende Ampullen. — *Pluriglandulaires M.* „Fournier“: Tabletten mit Thyroideum sicc. 3 mg, Suprarenalis pulv. sicc. 5 mg, Hypophysis tot. pulv. sicc. 10 mg, Testis pulv. sicc. 25 mg, Medullae oss. pulv. sicc. 25 mg, Gland. Thymi pulv. sicc. 50 mg. — *Fixulin* (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., Berlin): Protamin-Zink-Insulin mit Depotwirkung. — *Asméine épedrinée* enthält Kal. jodat., Coffein 125 mg pro cochl. cafeti, Codein. phosphoric. 15 mg pro cem, Ephedrin. hydrochloric. 10 mg pro cem. Natr. benzoic., Tinct. Lobel. 150 mg pro cem, Tinct. Droserae, Tinct. cort. Aurant., Tinct. Vanilla, *Asméine simple*, die vorigen Bestandteile ohne Ephedrin. hydrochloric. — *Avortyl* „L. Sandront“: Ampullen (4 cem) mit Brucellae abort. 3000 Millionen, Bacill. pyrogen. Bovis 400 Mill., Streptococci pyrogen. 300 Mill., Colibacilli uterin. 300 Mill., NaCl 9 mg, Benzophenol. 5 mg, auf Aqua ad 1 g. — *Essad* „L. Sandront“: Ampullen mit Pasteurellae bovis septicae 10000 Mill., Benzophenol. 5 mg, NaCl 9 mg, Aqua ad 1 cem. — *Juvortyl* „L. Sandront“: Ampullen mit Bac. Abortus equinus 1500 Mill., Bac. viscos. equinus 1000 Mill., Streptococcus equinus 500 Mill., NaCl 9 mg, Benzophenol. 5 mg, auf Aqua ad 1 cem. — *Mammil* „L. Sandront“ enthält Streptococcus Nocardii 2000 Mill., Staphylococcus albus 100 Mill., Bac. Mastidis 800 Mill., Bacter. Coli 100 Mill., NaCl 9 mg, Benzophenol. 5 mg, auf Aqua ad 1 cem. — *Dilantin* (PARKE, DAVIS & CO., London u. Sidney) ist das Na-Salz des 5,5-Diphenylhydantoin, gegen epilept. Krämpfe, verhältnismäßig geringe hypnot. Wirkung. — *Neo-Oestranol-Crookes* (CROOKES' Laboratories, London) ist 4,4'-Dioxydiäthylstilben; in Tabletten oder Ampullen; angewendet bei Menopause, beim verspäteten Eintreten der Pubertät u. allg. als Stimulans für den weiblichen Organismus. — *Neophoturon* (N. V. Organichemia, Oss) ist das Na-Salz der o-Jodhippursäure (F. 171—174<sup>o</sup>), anwendbar in der Pyelographie. — *Nitsab* „L. Sandront“: Tabletten mit Pasteurellae bovis septicae steril. 1500 Mill., Bovis almonellae ster. 1200 Mill., Bovis Colibacill. ster. 1200 Mill., Pneumococci ster. 1500 Mill., Streptococci pyrogen. 1200 Millionen. — *Pneumo* „L. Sandrou“ enthält im cem Pasteurella subseptica 1000 Mill., Bac. paratyphos. B 1000 Mill., Streptococci 1000 Mill., Bac. pseudodysentericus 1000 Mill., NaCl 9 mg, Benzophenol. 5 mg. — *Neurinase* (A. GENEVRIER, Neuilly-Paris) enthält sterilisierte frische Valeriana mit einer kleinen Menge von Diäthylbarbitursäure, gegen Schlaflosigkeit oder nervöse Störungen. — *Photobiline* (N. V. Organichemia, Oss), Kontrastsubstanz für die Gallenwege, enthält das Na-Salz des Tetraiodphenolphthaleins. (Wiener pharmaz. Wschr. 72. 418—19. 8/7. 1939.)

H. ERBE.

**Kurt Gehrenbock**, *Desinfektion und Sterilisation im Krankenhaus.* (Gesundheits-ing. 62. 463—68. 12/8. 1939.)

**H. Barkworth**, *Sterilisation im Heißluftofen.* Exakte Verss. ergaben bei 2½-std. Erhitzen auf 145° vollständige Sterilität. Testmaterial B. subtilis. Für die Praxis wird eine Erhitzungsdauer von 3 Stdn. vorgeschlagen. (J. Southeastern agric. Coll., Wye, Kent 1939. 100—02. Juli. Wye, Kent.)

GRIMME.

**R. L. Datta, S. C. Sen und N. N. Bose**, *Auswahl von Seife für emulgierte Kreosot-desinfektionsmittel.* Exakte Verss. ergaben die besten Werte bei Seifen mit einer Härtezahl zwischen 125 u. 140 mit einem Ansatz von 50 Teilen Ricinusöl u. 10—15 Teilen Harz. (Soap, Perfum. Cosmet. 12. 583—85. Juli 1939.)

GRIMME.

**Charles F. Mason**, *Formulierung von Hausdesinfektionsmitteln*. Rezepte für bewährte Desinfektionsmittel. (Chem. Industries 44. 652—53. Juni 1939.) GRIMME.

**B. Bleyer, G. Nagel und J. Schwaibold**, *Die Untersuchung homöopathischer Zubereitungen mit Dithizon*. Es wird eine einfache, im Apothekenlabor. schnell auszuführende Meth. angegeben, um homöopath. Schwermetaltpotenzen bis D 6 u. höher mit Dithizon qualitativ u. quantitativ zu prüfen. Die quantitative Best. geschieht titrimetr. nach der Mischfarbenmethode. Im einzelnen wird die Best. folgender Elemente beschrieben: *Cu, Ag, Hg, Zn u. Pb*. Für die Metalle *Cd, Bi, Au u. Co* werden nur kurze Angaben über den qualitativen Nachw. gemacht. — Die Ergebnisse der Unters. einiger Präpp. des Handels werden mitgeteilt. Es wird festgestellt, daß bei der Lagerung von höheren Dilutionen vielfach ein Absinken u. unter Umständen ein gänzliches Verschwinden des Geh. an wirksamer Substanz stattfindet. (Scientia pharmac. 10. 121—24. 1939. München, Univ., Inst. f. pharmazeut. u. Lebensmittelchemie.) SKALIKS.

**Rudolf Seifert**, *Zur Jodbestimmung in Fucus vesiculosus*. Vf. berichtet über Jodbest.-Methoden: Die Verbrennung im Rohr am Pt-Kontakt ist zeitraubend, schneller arbeitet die nasse Veraschung nach LEIPERT (C. 1934. I. 3090), für die Vf. einen einfacheren App. beschreibt (Abb.). Näherungswerte können auch bei in bes. Weise durchgeführter Veraschung im Tiegel mit Alkali u.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  erreicht werden. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 79. 555—58. 8/7. 1939. Halle a. S., Caesar & Loretz.) HOTZEL.

**J. Detrie und Jeanne Lelievre**, *Beitrag zum Studium der Bestimmungsmethoden des Morphins in Mohnkapseln*. Vf. empfehlen folgende Meth.: 150 g Droge werden mit 1000 g Methylalkohol, der 5 cem HCl enthält, 3 Stdn. warm ausgezogen, der Auszug eingedampft, mit  $\text{NH}_3$  versetzt u. mit 200 cem Chf.-Isopropylalkohol (3:1) aufgenommen. Die Lsg. wird angesäuert u. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 20 cem W. u. 3 g CaO versetzt, nach Lsg. werden 15 cem unter Zugabe von 1,5 cem A., 10 cem Ä. u. 0,6 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zur Krystallisation gebracht. Das ausgeschiedene Morphin wird abgetrennt u. acidimetr. bestimmt. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. I. 95—97. 1938.) HOTZEL.

**V. Madis**, *Bromatometrische Bestimmung des Antipyrins*. Nach eingehender Besprechung der für die Best. von Antipyrin angewendeten Meth. beschreibt Vf. das von ihm ausgearbeitete Verf.: eine auf 40 cem verd., neutrale Antipyrinlsg. wird mit 10 cem 2-n. HCl u. 1 g KBr versetzt, 1 cem 0,1%ig.  $\text{AuCl}_3$ -Lsg. als Indicator zugefügt, auf 40—45° erwärmt u. mit 0,1-n.  $\text{KBrO}_3$ -Lsg. bis zur bleibenden Gelbfärbung titriert. Die Best. beruht darauf, daß das entstehende Brom von der Doppelbindung des Antipyrins angelagert wird. Das als Indicator zugegebene  $\text{AuCl}_3$  bildet in der Lsg. zunächst stark gelb gefärbtes Kaliumtetrabromauriat,  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ , das sofort vom Antipyrin zum farblosen Kaliumdibromaurat,  $\text{K}[\text{AuBr}_2]$ , red. wird. Durch einen geringen Überschuß von Brom wird dieses jedoch wieder zu dem dreiwertigen Goldkomplex oxydiert, der durch seine gelbe Farbe den Endpunkt der Titration angibt. Die Meth. weist die gleiche Genauigkeit auf wie die jodometr. von KOLTHOFF, besitzt aber den Vorzug der einfacheren u. schnelleren Durchführung. Einige Verss. ergaben, daß das bromatometr. Verf. auch für die Mikroanalyse anwendbar ist. Schließlich untersuchte Vf. die Best. von Antipyrin in Ggw. der Salze, mit denen es gewöhnlich verordnet wird. Es wurde festgestellt, daß Antifebrin, Coffein, Coffeinsalze, Phenacetin u. Salicylsäure nicht stören, daß dagegen die Best. in Ggw. von Pyramidon, Chinin u. Codeinnsalzen nicht durchführbar ist. (Österr. Chemiker-Ztg. 42. 290—93. 20/7. 1939. Tallinn, Estland, Analyt. Labor.) WEEDEN.

**Eugen Sander**, München, *Wundpflaster mit Abdeckung*, das aus *Polyvinyl*-(I) oder *Polyacrylprodd.* (II) besteht. Die Abdeckung der Klebstoffschicht ist mit glätten-dem Material, z. B. I oder II imprägniert u. liegt mit ihrer ganzen Oberfläche auf dem Plaster. (D. R. P. 679 267 Kl. 30d vom 11/1. 1935, ausg. 1/8. 1939.) HEINZE.

**Davis & Geck, Inc.**, übert. von: **Allen Rogers**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Resorbierbares chirurgisches Nähmaterial* aus tier. „Submucosa“-Gewebe. Das Gewebe wird zu Streifen verarbeitet, gereinigt u. in mehreren Lagen übereinander fest zusammengedrückt u. dann bei 20° getrocknet. Es kann noch eine *Chromgerbung* einschaltet werden. Der Nähfaden kann mit Hitze sterilisiert werden. (A. P. 2 167 251 vom 20/8. 1938, ausg. 25/7. 1939.) HEINZE.

**Merz & Co. Chemische Fabrik**, Frankfurt a. M., *Sterilisieren von chirurgischem Nähmaterial* dadurch, daß den Fäden durch vorsichtiges Vortrocknen z. B. mit  $\text{CaCl}_2$  oder im Vakuum W. entzogen wird u. daß dann die Fäden auf 140° erhitzt werden, worauf sie unter asept. Bedingungen wieder befeuchtet werden. (D. R. P. 680 109 Kl. 30i vom 31/3. 1936, ausg. 22/8. 1939.) HEINZE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Stöwener**, Ludwigshafen a. Rh., und **Walter Ziese**, Mannheim), *Kolloide Kieselsäurelösungen* durch Umsetzen von *Siliciumhalogeniden*, vorzugsweise  $SiCl_4$  (I) oder  $SiBr_4$  (II) mit *Alkylenoxyden*, wie *Äthylenoxyd* (III) oder *Propylenoxyd*, in Ggw. von *Wasser*. Aus dem Rk.-Prod. werden die organ. Stoffe entfernt. Z. B. 17 (Teile) I werden unter Kühlung in eine Lsg. von 25 III in 400 W. eingerührt, nach 3 Stdn. werden im Vakuum die flüchtigen organ. Stoffe abdest. oder es wird mit A., Bzl oder *Äthylenchlorid* ausgeschüttelt oder die 17 I im vorigen Beispiel werden durch 34,8 II ersetzt. Die Aufarbeitung geschieht in diesem Fall durch Dialyse gegen  $\frac{1}{1000}$ -n. HCl. Verwendung u. a. als Arzneimittel. (D. R. P. 679 418 Kl. 12i vom 19/10. 1935, ausg. 4/8. 1939.) HEINZE.

**Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies Établissements Kuhlmann**, Paris, übert. von: **Hans Eduard Fierz-David** und **Willy Gerhard Stoll**, Zürich, *Diazoaminoverbindungen*. Man diazotiert eine *Aminobenzolarsinsäure* (I) u. läßt die Diazoverb. auf eine *Aminobenzolsulfocarbonsäure* (II) bzw. *Aminobenzoldisulfonsäure* (III) einwirken oder man diazotiert II bzw. III u. läßt die Diazoverb. auf I einwirken. Auf diese Weise sind z. B. *Diazoaminobenzol-2-carbonsäure-4-sulfonsäure-4'-arsinsäure*, *-2-carbonsäure-5-sulfonsäure-3'-arsinsäure* u. *-2,5-disulfonsäure-4'-arsinsäure* erhältlich. *Pharmazeutica*. (A. P. 2 166 681 vom 18/11. 1937, ausg. 18/7. 1939. D. Prior. 5/12. 1936.) NOUVEL.

**E. R. Squibb & Sons**, New York, N. Y., übert. von: **Walter G. Christiansen**, Glen Ridge, N. J., V. St. A., *Acetoxymercuriphenole*. Nach dem Verf. des A. P. 2 137 236; C. 1939. I. 5008 (Einw. von Hg-Acetat auf Alkylphenole) werden *Acetoxymercuri-1,3-dioxy-6-chlor-4-butylbenzol*, *-4-amylobenzol* u. *-4-hexylbenzol* hergestellt. *Germiticide*. (A. P. 2 163 745 vom 13/9. 1934, ausg. 27/6. 1939.) NOUVEL.

**Temmler-Werke Vereinigte Chemische Fabriken Hermann Temmler**, Deutschland (Erfinder: **Werner Dobke** und **Friedrich Keil**),  *$\beta$ -Aralkylamine*. Man red.  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylpropan mit  $H_2$  in Ggw. eines Amins mit Hilfe von Pt bei gewöhnlicher Temp. unter 3 at mit Druck. Es entstehen  *$\beta$ -Äthylamino- $\alpha$ -phenylpropan* (Kp.<sub>25</sub> 103°),  *$\beta$ -Benzylamino- $\alpha$ -phenylpropan* (F. des Hydrochlorids 92—94°) u.  *$\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -phenylpropan* (Kp.<sub>18</sub> 82°) aus Äthyl-, Benzyl- u. Dimethylamin. (F. P. 844 226 vom 2/8. 1938, ausg. 20/7. 1939. D. Prior. 2/10. 1937.) NOUVEL.

**Temmler-Werke Vereinigte Chemische Fabriken Hermann Temmler**, Berlin-Johannisthal, übert. von: **Werner Dobke** und **Friedrich Keil**, Berlin-Karlshorst, *Amine*. Die katalyt. Red. von Estern des 1-Phenyl-2-aminopropanol-1 mit  $H_2$  wird in einem nichtwss. Medium (A.) unter Druck (3 at) bei gewöhnlicher Temp. vorgenommen. Auf diese Weise werden z. B. *1-Phenyl-2-methylaminopropan* (Kp.<sub>20</sub> 92—94°, F. des Hydrochlorids 172°), *1-Phenyl-2-dimethylaminopropan* (Kp.<sub>25</sub> 110°), *1-Phenyl-2-butylaminopropan* (F. des Hydrochlorids 163—165°) u. *1-p-Aminophenyl-2-methylaminopropan* (Kp.<sub>16</sub> 160°) aus den entsprechenden HCl-, HBr-,  $H_2SO_4$ - oder Phenylglykokollestern der Alkohole hergestellt. Als Katalysatoren benutzt man Pt, Pd oder Ni. (F. P. 844 227 vom 2/8. 1938, ausg. 20/7. 1939. E. P. 509 661 vom 3/10. 1938, ausg. 17/8. 1939. Beide D. Prior. 30/10. 1937.) NOUVEL.

**Temmler-Werke Vereinigte Chemische Fabriken Hermann Temmler**, Berlin-Johannisthal (Erfinder: **Werner Dobke** und **Friedrich Keil**), *Aliphatisch-aromatische Amine*. Aliphat.-araliphat. Ketone werden innerhalb eines Lösungsm. mit  $H_2$  in Ggw. eines Amins mit Hilfe von akt. Al bei gewöhnlicher Temp. unter Druck (3 at) reduziert. Auf diese Weise werden z. B.  *$\beta$ -Phenyl-N-methylisopropylamin* (Kp.<sub>30</sub> 105°),  *$\beta$ -Phenyl-N-allylisopropylamin* (Kp.<sub>18</sub> 115—118°) u.  *$\beta$ -Phenyl-N-benzylisopropylamin* (Kp.<sub>10</sub> 170 bis 172°, F. des Sulfats 137—138°) aus Phenylacetone u. Methylamin (I), Allyl- bzw. Benzylamin hergestellt. Pseudojonon wird mit I in *10-Methylamino-2,6-dimethylundecatrien-(2,6,8)* (Kp.<sub>15</sub> 180°) u. *N-Dimethylundecatrienyl-N-methyl-2,6-dimethylundecatrien-(2,6,8)* (Kp.<sub>15</sub> 247—248°), Cyclohexanon mit I in *Methylcyclohexylamin* (Kp. 144—146°) übergeführt. (F. P. 844 228 vom 2/8. 1938, ausg. 20/7. 1939. E. P. 508 756 vom 3/10. 1938, ausg. 3/8. 1939. Beide D. Prior. 30/3. 1938.) NOUVEL.

**Temmler-Werke Vereinigte Chemische Fabriken Hermann Temmler**, Deutschland (Erfinder: **Werner Dobke** und **Friedrich Keil**), *Amine*. Bei der katalyt. Red. von Estern des 1-Phenyl-2-aminopropanol-1 mit  $H_2$  in wss. Lsg. werden als Katalysatoren Pt oder Ni benutzt, die auf akt. Kohle niedergeschlagen sind. Auf diese Weise lassen sich z. B. *1-Phenyl-2-methylaminopropan* (Kp.<sub>20</sub> 95°, F. des Hydrochlorids 171—172°), *1-Phenyl-2-dimethylaminopropan* (Kp.<sub>22</sub> 108°), *N-Methyl- $\beta$ -phenylisopropylamin* (F. des Hydrochlorids 172—173°) u.  *$\beta$ -Phenylisopropyl-dimethylamin* (F. des Hydrochlorids 184—186°) aus den HCl- oder HBr-Estern der entsprechenden Alkohole

herstellen. (F. P. 844 229 vom 2/8. 1938, ausg. 20/7. 1939. D. Priorr. 4/5. u. 1/6. 1938.)

NOUVEL.

**Temmler-Werke Vereinigte Chemische Fabriken Hermann Temmler**, Deutschland (Erfinder: **Werner Dobke** und **Friedrich Keil**), *N-Methyl-β-phenyläthylamine*. Man läßt  $\text{CH}_2\text{O}$  auf  $\beta$ -Phenyläthylamine einwirken. Z. B. erhitzt man 136 g 1-Phenylisopropylamin mehrere Stdn. mit 350 g einer 1 Mol  $\text{CH}_2\text{O}$  enthaltenden alkoh. Lsg. in Ggw. von akt. Al. Man erhält *N-Methyl-1-phenylisopropylamin* (Kp.<sub>20</sub> 95°, F. des Hydrochlorids 140°, F. des Phosphats 197°). (F. P. 844 230 vom 2/8. 1938, ausg. 20/7. 1939. D. Prior. 24/5. 1938.)

NOUVEL.

**Temmler-Werke Vereinigte Chemische Fabriken Hermann Temmler**, Berlin-Johannisthal (Erfinder: **Werner Dobke** und **Friedrich Keil**), *Optisch-aktives Phenylisopropylamin*. Rac. *N-Methyl-β-phenylisopropylamin* (I) wird mit einer methylalkoh. Lsg. von d-Weinsäure behandelt. Das d-Tartrat des rechtsdrehenden I ist leicht, das des linksdrehenden I schwer lösl. in A. sowie in Methanol, so daß beide leicht voneinander getrennt werden können. (F. P. 844 231 vom 2/8. 1938, ausg. 20/7. 1939. E. P. 508 757 vom 3/10. 1938, ausg. 3/8. 1939. Beide D. Prior. 1/6. 1938.) NOUVEL.

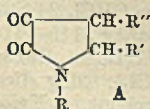
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Bockmühl**, **Gustav Ehrhard**, **Bernhard Stein**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Abkömmlinge des 3,4-Dioxyphenylaminopropanols*. Verb. der allg. nebenst. Zus., worin X einen aliph. KW-stoffrest mit mindestens 2 C-Atomen oder einen cycloaliph. KW-stoffrest bedeutet, besitzen eine dem 3,4-Dioxyphenylmethylaminoäthanol gleichartige Herzwirkung, aber kaum noch Blutdruckwirkung. Man erhält sie nach an sich bekannten Methoden aus 3,4-Dioxypropiofenon. — 104 (g) 3,4-Dibenzyl-oxypropiofenon in 300 ccm Methylenchlorid werden tropfenweise mit 48 Brom versetzt. Nach Einengen der Fl. im Vakuum wird der Rückstand mit 200 ccm einer 15%ig. Äthylaminlsg. versetzt, nach mehrstd. Einw. wird Ä. zugegeben u. das  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , HBr ausgefällt u. abgesaugt. Beim Schütteln des Filtrats mit 10%ig. HCl setzt sich 3,4-Dibenzyl-oxyäthylaminopropiofenonhydrochlorid ab. Es wird nach Aufnahme mit 400 ccm A. mit Pd u.  $\text{H}_2$  hydriert. Der nach Absaugen u. Einengen im Vakuum verbleibende Rückstand wird mit 200 ccm W. aufgenommen u. aus der salzsauren Lsg. durch  $\text{NH}_3$  das 3,4-Dioxyäthylaminopropiofenon in kryst. Form ausgefällt; F. 169—170° (Zers.). In der berechneten Menge Salzsäure gelöst, mit W. verd. u. erneut mit Pd u.  $\text{H}_2$  hydriert, erhält man nach Absaugen u. Einengen im Vakuum verbleibende Rückstand u. Umlösen des Rückstandes aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  unter Zusatz von Ä. 3,4-Dioxyphenyläthylaminopropanolhydrochlorid. F. 211° (Zers.). — Auf entsprechende Weise erhält man 3,4-Dioxyphenylpropylaminopropanolhydrochlorid, zers. sich bei 210°; 3,4-Dioxyphenylcyclopentylaminopropanolhydrochlorid, F. 215° (Zers.); 3,4-Dioxyphenylcyclohexylaminopropanolhydrochlorid, F. 242° (Zers.). (D. R. P. 677 127 Kl. 12 q vom 15/7. 1934, ausg. 19/6. 1939. A. P. 2 151 459 vom 27/6. 1936, ausg. 21/3. 1939. D. Prior. 14/7. 1935.) GANZL.

**Jonas Kamlet**, Brooklyn, N. Y., V. St. A.,  $\alpha$ -Alkylaminooxylophenone der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{NHR}'$ , worin R gleich H oder Alkyl u. R' Alkyl, werden durch Rk. eines Acylophenons mit einem Alkyl-N-halogenamin in Ggw. eines alkal. Mittels gewonnen, gemäß:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R} + \text{R}' \cdot \text{NH} \cdot \text{X} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{NHR}' + \text{HX}$  (X gleich Halogen). — Zu einer gekühlten Lsg. von 35 g Methylamin u. 40 g NaOH in 1195%ig. A. werden bei —5° allmählich 160 g Br<sub>2</sub> gegeben, dann fügt man 135 g Propiofenon (I) zu u. versetzt unter Rühren mit einer kalten Lsg. von 40 g NaOH in 50 ccm W.; nach 2 Stdn. wird der A. abdest. u. der Rückstand in 2-n. HCl gelöst, unverändertes I mit Ä. extrahiert, die Restlsg. neutralisiert. Sie enthält  $\alpha$ -Methylaminopropanolhydrochlorid bzw. die freie Base u. kann unmittelbar zu d,l-Ephedrin (1-Phenyl-2-methylaminopropanol) katalyt. red. werden. Es wurden noch folgende Ketone hergestellt, in denen R bzw. R' bedeuten: H bzw. Methyl; H bzw. Äthyl; Methyl bzw. Methyl; Methyl bzw. Äthyl; Methyl bzw. n-Propyl; Methyl bzw. Isopropyl; Methyl bzw. n-Butyl; Methyl bzw. n-Amyl; Äthyl bzw. Methyl; Äthyl bzw. Äthyl; n-Propyl bzw. Methyl. — Zwischenprodd. für die Herst. von Heilmitteln. (A. P. 2 155 194 vom 27/10. 1938, ausg. 18/4. 1939.)

GANZL.

**Schering A.-G.** (Erfinder: **Max Dohrn** und **Hans Nahme**), Berlin, 4,5-Diketopyrrolidine der allg. Formel A, worin R einen cycl. Rest, R' einen Oxyphenylrest, der in der OH-Gruppe durch einen abspaltbaren Rest substituiert sein kann, u. R'' eine Acyl- oder Carbalkylgruppe bedeuten, erhält man dadurch, daß man ein prim. aromat., alicycl. oder heterocycl. Amin mit einem Benzaldehyd, der eine durch einen leicht abspaltbaren Rest substituierte OH-Gruppe enthält, u.

DONLE.



leicht abspaltbaren Rest substituierte OH-Gruppe enthält, u.

einem  $\alpha$ -Ketocarbonsäureester, wie Oxalessigester oder Acylbrenztraubensäureester, kondensiert u. gegebenenfalls die freie OH-Gruppe im Rest R' wiederherstellt. — 13 (Teile) *Anilin* (I), 180 *p*-*Carbomethoxybenzaldehyd* (II) u. 158 *Acetyl*brenztraubensäureäthylester (III) werden in 500 Bzl. vereinigt. Nach einiger Zeit haben sich Kristalle, bestehend aus *1-Phenyl-2-(4'-carbomethoxy)-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. 205°, gebildet; hieraus durch Verseifung *1-Phenyl-2-(4'-oxyphenyl)-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. 244—246° (IV). — Aus *p*-*Aminobenzoesäureäthylester*, II u. III *1-(4'-Carboxäthyl)-phenyl-2-(4'-carbomethoxy)-phenyl* bzw. *1-(4'-Carboxy)-phenyl-2-(4'-oxy)-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, FF. 223 bzw. 265° (Zers.). — Aus *asymm. Dimethyl-p-phenylendiamin*, II u. III *1-(4'-Dimethylamino)-phenyl-2-(4'-carbomethoxy)-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*; hieraus die freie *Oxyverb.*, F. 243°. — Aus *p*-*Jodanilin*, II u. III *1-(4'-Jod)-phenyl-2-(4'-carbomethoxy)-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. 225°; freie *Oxyverb.*, F. 255°. — Aus *3,4,5-Trijodanilin*, II u. III *1-(3',4',5'-Trijod)-phenyl-2-(4'-oxy)-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. 263° (Zers.); *Carbomethoxyverb.*, F. 230° (Zers.). — Aus *2-Butoxy-5-aminopyridin*, II u. III *1-(2'-Butoxy)-pyridyl-(5')-2-(4'-carbomethoxy)-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. 100°; *Oxyverb.*, F. 220°. — Aus *6-Aminochinolin*, II u. III *1-[Chinolyl-(6')] -2-(4'-carbomethoxy)-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, Zers. oberhalb 270°; *Oxyverb.*, F. > 260° (Zers.). — Aus *Cyclohexylamin*, II u. III *1-Cyclohexyl-2-(4'-carbomethoxy)-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. 195—196°; *Oxyverb.*, F. 239°. — Aus *2-Carboäthoxybenzaldehyd*, I u. III *1-Phenyl-2-(2'-carboäthoxy)-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. 171°; *Oxyverb.*, F. 198—200°. Ähnlich die *3'-Carbomethoxyverb.*, F. 191°, u. die zugehörige *Oxyverb.*, F. 183°. — Aus *p*-*Acetoxybenzaldehyd*, I u. III *1-Phenyl-2-(4'-acetoxy)-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. 205—206°; hieraus durch Verseifung IV. — Aus I, II u. *Benzoylbrenztraubensäureäthylester 1-Phenyl-2-(4'-carbomethoxy)-phenyl-3-benzoyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. 238°; *Oxyverb.*, F. 248°. — Aus I, II u. *Oxalessigsäureäthylester 1-Phenyl-2-(4'-carbomethoxy)-phenyl-3-carboxäthyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. 168 bis 170°, hieraus mit alkoh. KOH *1-Phenyl-2-(4'-oxy)-phenyl-4,5-diketopyrrolidin-3-carbonsäure*, Zers. oberhalb 240°. — Physiolog. wirksame Verb. bzw. Ausgangsstoffe für die Herst. von Heilmitteln. (D. R. P. 678 152 Kl. 12 p vom 19/11. 1937, ausg. 11/7. 1939.)

DONLE.

J. D. Riedel-E. de Haën A.-G., Berlin, *C,C-Propylmethylcarbinyllallyl-N-methylbarbitursäure*, Kp.<sub>2</sub> 172—176°, wird in an sich üblicher Weise hergestellt, z. B. durch Einw. von *Allylbromid* auf *Propylmethylcarbinyllallyl-N-methylbarbitursäure*; oder von *Propylmethylcarbinyllallylmalonester* auf *Methylacetyltharnstoff*; oder von *Dimethylsulfat* auf *Propylmethylcarbinyllallylbarbitursäure*, F. 94—96°. Na-, Ca-Salz. (F. P. 844 669 vom 13/10. 1938, ausg. 31/7. 1939. D. Prior. 28/10. 1937.)

DONLE.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel (Erfinder: Tadeus Reichstein, Zürich, Schweiz, und Roger Prince, London, England), *Darstellung von Methylätherderivaten der d-Xylosonsäure, deren Salzen und Estern*, dad. gek., daß man Monomethylenätherderiv. der d-Xyloketose in alkal. Lsg. bei möglichst tiefer Temp. mit der ca. 2 O-Atomäquivalenten entsprechenden Menge eines Oxydationsmittels behandelt, dessen Oxydationspotential geeignet ist, eine prim. Hydroxylgruppe in eine Carboxylgruppe umzuwandeln, u. aus den so gewonnenen Salzen gegebenenfalls die freien Säuren oder deren Ester in üblicher Weise gewinnt, wobei die gleichzeitige Anwendung stark saurer Rk. u. erhöhter Temp. zu vermeiden ist. — 7,9 (Teile) *Monoceton-d-xyloketose* werden in einer Mischung von 4,3 KOH u. 105 W. gelöst, dann läßt man bei 0° eine Lsg. von 8,9 KMnO<sub>4</sub> in 200 W. zutropfen; nach Entfärbung wird 15 Min. auf 50° erwärmt, MnO<sub>2</sub> abgetrennt, die Lsg. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert, im Vakuum bei 40° zum Sirup eingedampft, dieser in Methanol gelöst, filtriert, das Filtrat eingedampft, mit absol. A. ausgekocht, die alkoh. Lsgg. mit Kohle geklärt, im Vakuum eingedampft. *K-Salz der 2,3-Monoceton-d-xylosonsäure*, F. 264—265° (Zers.). Man löst 1 Teil des Salzes in der genau erforderlichen Menge wss. n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. versetzt mit 200 Aceton. Nach Aufarbeitung erhält man die freie *2,3-Monoceton-d-xylosonsäure*, F. 174—175°,  $[\alpha]_D^{10} = -12^\circ$  ( $c = 1,2$  in Aceton). *Methylester*, F. 79°. — Zwischenprodd. für die Herst. therapeut. wichtiger Verbindungen. (D. R. P. 679 975 Kl. 12 q vom 14/3. 1937, ausg. 18/8. 1939.)

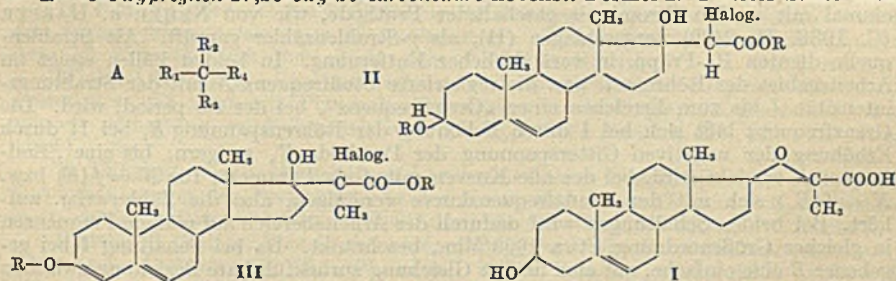
DONLE.

\* Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., übert. von: Randolph T. Major, Plainfield, N. J., und Elmer W. Cook, New York, N. Y., V. St. A., *Xyloseabkömmlinge*. 50 g *d-Xylose* werden mit 190 cem *Benzoylchlorid*, 200 cem Pyridin u. 380 cem CHCl<sub>3</sub> 24 Stdn. stehen gelassen; nach Aufarbeitung erhält man  $\alpha$ -*d-Xylosetetraacetat*, F. 115—116°,  $[\alpha]_D^{20} = +115^\circ$  ( $c = 2$  in CHCl<sub>3</sub>). Hieraus durch Behandlung mit HBr in Eisessig *Benzobrom-d-xylose* (I), F. 134—135°,  $[\alpha]_D^{20} = +117^\circ$  ( $c = 2$  in CHCl<sub>3</sub>). 20 g dieser Verb. u. 8,7 cem Diäthylamin werden in Bzl. gelöst u. 3 Stdn. auf 55° erwärmt. *d-Xylose-*

*en*-(1,2)-tribenzoat, F. 126—128°,  $[\alpha]_D^{20} = -280^\circ$  ( $c = 0,5$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — In entsprechender Weise gewinnt man aus *l*-Xylose das  $\alpha$ -*l*-Xylosetetribenzoat, F. 115—116°,  $[\alpha]_D^{20} = -115^\circ$  ( $c = 2$  in  $\text{CHCl}_3$ ); beim Umkrystallisieren des Rk.-Prod. aus absol. A., der 10% Pyridin enthält, fällt das  $\beta$ -Isomere, F. 173—174°,  $[\alpha]_D^{20} = +44,5^\circ$ , an. Aus beiden Isomeren wird die gleiche *Benzobrom-l*-xylose, F. 134—135°,  $[\alpha]_D^{20} = -116^\circ$ , gewonnen. Sie wird in *l*-Xylose-*en*-(1,2)-tribenzoat, F. 126—128°,  $[\alpha]_D^{20} = +280^\circ$  ( $c = 2$  in  $\text{CHCl}_3$ ), übergeführt. Hieraus mit  $\text{Cl}_2$  *l*-Xylose-*en*-(1,2)-tribenzoatdichlorid. — Aus I mittels  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in Aceton u. W. *d*-Xylosetribenzoat, F. 188—189°,  $[\alpha]_D^{20} = +39,5^\circ$  ( $c = 2$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — Die Verb. stehen in Beziehung zur Synth. der Ascorbinsäure. (A. P. 2 157 137 vom 24/12. 1936, ausg. 9/5. 1939.) DONLE.

E. Merck bzw. Karl Merck, Louis Merck, Wilhelm Merck und Fritz Merck, Darmstadt, *Vitamin B<sub>1</sub>*. Zu D. R. P. 669 187; C. 1939. I. 1602 ist nachzutragen, daß man anstatt von 2-Methyl-6-amino-5-oxymethylpyrimidinhydrochlorid auch von den Hydrochloriden der entsprechenden 5-Alkoxymethylpyrimidinverb., also z. B. von 2-Methyl-6-amino-5-methyl- bzw. -äthylloxymethylpyrimidin, ausgehen kann. (Schwz. P. 203 259 vom 24/1. 1938, ausg. 1/6. 1939. E. P. 507 918 vom 22/12. 1937, ausg. 20/7. 1939. Beide D. Priorr. 22/2. u. 4/3. 1937.) DONLE.

\* Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Derivate der Cyclopentanopolhydrophenanthrene* durch Behandeln von gesätt. u. ungesätt. 17-Ketonen der Cyclopentanopolhydrophenanthrenreihe in Ggw. von Mg oder einem ähnlichen zweiwertigen Metall mit einem Deriv. einer  $\alpha, \alpha$ -Dihalogen-carbonsäure der Formel A, in der  $R_1$  u.  $R_2$  Halogen,  $R_3$  H oder einen substituierten oder nichtsubstituierten KW-stoff- bzw. Carbonsäurerest bedeuten, während  $R_4$  eine Nitril- oder Säureamidgruppe darstellt. 2,5 (Teile) Mg werden z. B. mit 250 Hg amalgamiert u. allmählich unter Kühlung u. Rühren zu 6,6 *trans*-Dehydroandrosteronacetat u. 17,5  $\alpha, \alpha$ -Dichlorpropionsäureäthylester in 125 absol. Ä. hinzugegeben. Das Amalgam wird unter Bldg. eines weißen Nd. zersetzt. Nachdem die Rk. beendet ist, wird verseift u. aufgearbeitet. —  $\Delta^{5,6}$ -3-Oxypregnen-17,20-oxo-20-carbonsäure nebenst. Formel I. 1 dieser Säure wird



in 5 Chinolin bei 180—200° decarboxyliert. —  $\Delta^5$ -3-Oxypregnen-20-on ein Isomeres des bekannten  $\Delta^5$ -Pregnenolons, F. 193—194°. Hieraus das Acetat, F. 144°. Aus dem Dichlorpropionsäureester u. dem Dichlor- bzw. Dibromessigester u. dem 3-Acetat der  $\Delta^5$ -Androsten-3-17-diol-20-chlor-20-carbonsäure Prod. der Formel II, F. 170—175°. Hieraus durch Verseifen u. Decarboxylieren  $\Delta^5$ -Pregnen-3-ol-20-aldehyd. Aus  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion-3-enolbenzoat u. dem  $\alpha, \alpha$ -Dibrompropionsäureäthylester Prod. der Formel III. Hieraus durch Decarboxylieren  $\Delta^4$ -Pregnen-3,20-dion, F. 196—197°. Aus  $\alpha, \alpha$ -Dibromphenyllessigsäureäthylester mit *trans*-Androsteronbenzoat 3-Oxyandrostan-yl-27-phenylketon. (It. P. 362 454 vom 30/5. 1938. Holl. Prior. 29/5. 1937.) JÜRGENS.

## G. Analyse. Laboratorium.

R. H. Field, *Bemerkung über die Beständigkeit von Längenstandards*. Während sich nach verschied. Messungen die offiziellen Längenstandards nicht geändert haben, wurde festgestellt, daß Längenstandards aus Ni-Fe-Legierungen in dem National Research Labor. in Ottawa sich innerhalb der letzten 20 Jahre dauernd verkürzt haben. (Canad. J. Res., Sect. A 17. 71—76. Mai 1939. Ottawa, Division of Physics, Nat. Res. Labor.) GOTTFRIED.

Frederic E. Holmes, *Doppelpipetten*. Es werden 2 Pipetten beschrieben, die mit 2 Ausbauchungen u. 3 Marken versehen sind. Sie dienen zum Abmessen von 2 gleichen Fl.-Mengen nach einmaligem Füllen der Pipette. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11. 188. Apr. 1939. Cincinnati [O.], Childrens Hospital.) SKALIKS.

B. L. Browning, *Ein Mikroextraktionsapparat und Scheidetrichter*. Der Extraktionsapp. eignet sich bes. für die bei der Analyse von Papier notwendigen



Extraktionen u. ähnelt dem von TITUS u. MELOCHE (C. 1933. II. 2295) angegebenen Apparat. Nur bzgl. der Aufnahmebehälter für die Extraktionsfl. u. das zu extrahierende Material wurden dem bes. Zweck angepaßte Änderungen vorgenommen. Der hahnlose Mikroscheidetrichter gestattet die scharfe Trennung von zwei nicht mischbaren Fl. mit Hilfe einer S-förmigen Capillare, an deren aufsteigendem Schenkel sich eine kugelförmige, in ein Saugrohr endende Erweiterung befindet. Nachdem in dieser die Trennung der durch die Capillare eingesaugten Fl. stattgefunden hat, wird die schwerere durch die Capillare bis zur Trennungslinie herausgeblasen. (Mikrochemie 26. 54—55. 14/2. 1939. Appleton, Wis., USA, Inst. of Paper Chem.)

WOCKEL.

**Harold G. Cassidy**, *Reduktionsröhren grober Ausführung*. (J. chem. Educat. 16. 343. Juli 1939. New Haven, Conn., Yale Univ.)

BOMMER.

**T. C. Chadwick** und **S. Palkin**, *Ein vereinfachter Präzisionsölmanometer*. Die Einrichtung des vollständig aus Glas hergestellten App. ergibt zwanglos die Abb. des Originals. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10. 399—400. 15/7. 1938. Washington, D. C.)

GRIMME.

**Harold Jackson**, *Ein genauer Hydrierungsapparat für die allgemeine Laboratoriumspraxis*. Beschreibung eines App. für die quantitative Mikrohydrierung organ. Substanzen (vgl. C. 1939. II. 366). (J. Soc. chem. Ind. 57. 96—98. März 1938. Manchester, Univ.)

OSTERTAG.

**Choh Hao Li**, *Ein verbesserter Typus eines Ketengenerators*. Beschreibung eines App. (Zeichnung) zur Darst. von Keten aus Aceton. (Science [New York] [N. S.] 90. 143. 11/8. 1939. Berkeley, Univ. of Cal.)

BEERLE.

**A. Nunn May**, *Der Mechanismus des Geiger-Zählers*. Fortschrittsbericht. (Rep. Progr. Physics 5. 390—401. 18/8. 1939.)

H. ERBE.

**G. Valle** und **G. Dascola**, *Über die Wirkungsweise der Glimmlichtzähler*. (Vgl. C. 1936. I. 2703.) Eine mit 25% He u. 75% Ne bei 13 Tor gefüllte Röhre wurde einmal im einfachen Stromkreis mit Widerstand u. parallel geschalteter Kapazität (I), einmal mit in den Stromkreis geschalteter Penthode, wie von NEHER u. HARPER (C. 1936. II. 2409) vorgeschlagen (II), als  $\gamma$ -Strahlenszähler geprüft. Als Strahlenquelle dienten Ra-Präpp. in veränderlicher Entfernung. In beiden Fällen steigt im Arbeitsgebiet der Röhre cet. par. die registrierte Stoßfrequenz  $N$  mit der Strahlungsintensität  $J$  bis zum Erreichen einer „Grenzfrequenz“, bei der sie period. wird. Die Grenzfrequenz läßt sich bei I durch Erhöhung der Röhrenspannung  $E$ , bei II durch Erhöhung der negativen Gitterspannung der Penthode  $E_g$  steigern, bis eine „Endfrequenz“ erreicht wird, bei der alle Kurven mit  $J$  als Parameter für  $N = f(E)$  bzw.  $N = f(E_g)$  sich mit der Grenzfrequenzkurve vereinigen, also die Zählerwrkg. aufhört. Bei beiden Schaltungen wird dadurch der Arbeitsbereich aufmäßige Frequenzen in gleicher Größenordnung, etwa 1000/Min., beschränkt. Da bei Schaltung I bei gegebener  $E$  eine einfache, auf eine lineare Gleichung zurückführbare Beziehung zwischen  $J$  u.  $N$  besteht, bei II nicht, ist der Schaltung I beim Vgl. radioakt. Strahlungsquellen u. dgl., wofür sich die Glimmlichtzähler noch am besten eignen, der Vorzug zu geben. (Nuovo Cimento [N. S.] 16. 59—77. Febr. 1939. Parma, Univ., Physikal. Inst.)

DES.

**Herman F. Kaiser**, *Tragbares Meßgerät ohne Hochspannungsbatterie für radioaktive Arbeiten*. Bei dem beschriebenen Gerät handelt es sich um ein GEIGER-MÜLLER-Zählrohr in loser Stöpselverb. mit einem Aggregat, bestehend aus Hochspannungserzeuger (Zweiröhrenschaltung) u. einem Impulsverstärker. Der Vorzug der App. besteht in der Vermeidung einer Hochspannungsbatterie. (Rev. sci. Instruments 10. 218—19. Juli 1939. Washington, Naval Research Labor.)

REUSSE.

**Leon F. Curtiss**, *Die Untersuchung radioaktiver Verunreinigungen mit Geiger-Müller-Zählern*. Ein großes, in Glas eingeschmolzenes Zählrohr wird mit einem Verstärker verbunden, der das Löschen der Zählrohrrentladungen übernimmt u. daher eine Teilchenzahl bis zu 10000 pro Min. zuläßt. Die Impulse laden einen Kondensator auf, dessen Ladung über einen Widerstand abfließt. Die jeweilige Spannung des Kondensators steuert eine Röhre, deren Anodenstrom damit ein Maß für die Teilchenzahl des Zählrohres ist. — Verstärker u. Hochspannungsgenerator wurden als tragbares Netzanschlußgerät gebaut u. dienen zur Unters. radioakt. verseuchter Räume. (J. Res. nat. Bur. Standards 23. 137—43. Juli 1939. Washington.)

STUHLINGER.

**A. Bigalke**, *Elektronenstrahloszillograph. Geschichtliche Entwicklung*. Zusammenfassender Bericht über die geschichtliche Entw. der BRAUNschen Röhre. (Arch. techn. Mess. 96. T 79. 2 Seiten [J 834—26]. Juni 1939.)

REUSSE.

**B. N. Ghosh**, *Das Übermikroskop — eine neue Hilfe zum Sichtbarmachen*. Die Grundlagen der Elektronenmikroskopie u. ihr Anwendungsbereich wird beschrieben. (Sci. and Cult. 4. 691—97. Juni 1939.)

GOTTFRIED.

**E. G. Ramberg**, *Eine vereinfachte Ableitung der allgemeinen Eigenschaften eines elektronenoptischen Bildes*. Mathemat. Ableitung. (J. opt. Soc. America 29. 79—83. Febr. 1939. Camden, N. J., RCA Manufacturing Company.) GOTTFRIED.

**F. Simeon**, *Physikalisch-optische Instrumente und Materialien*. Fortschrittsbericht. (Rep. Progr. Physics 4. 283—94. 18/8. 1939.) H. ERBE.

**L. C. Martin**, *Optische Instrumente und die Theorie der Optik*. Fortschrittsbericht. (Rep. Progr. Physics 5. 182—85. 18/8. 1939.) H. ERBE.

**Robley C. Williams**, *Ein Überblick über die Dauerhaftigkeit von mit Aluminium überzogenen Spiegeln bei astronomischem Gebrauch*. Vf. schließt aus den Ergebnissen einer Rundfrage bei 16 Instituten, daß die Haupteinflüsse bei der Schädigung bei mit Aluminium u. Aluminium-Chromüberzügen versehenen Spiegeln die Ablagerungen chem. akt. Materials u. Feuchtigkeit sind. Bei völliger Trockenhaltung oder Reinhaltung des Spiegels wird seine Lebensdauer, die sonst  $2\frac{1}{2}$ —5 Jahre beträgt, bedeutend verlängert. (Astrophysic. J. 89. 611—22. Juni 1939. Michigan, Univ., Observatory.) LINKE.

**R. O. Redman**, *Ein neuer Mikromeßprojektor für stellare Spektrogramme*. Es wird ein Projektor beschrieben, der Spektrogramme von kleinster Plattengröße bis zum Format  $18 \times 15$  mittels Mikrometerschraube u. Projektionsmikroskop so auszumessen gestattet, daß Plattenausschnitte von 2,5 mm 40-fach vergrößert auf eine ebene Fläche projiziert werden, so daß der Beobachter Bild u. Ablesung nebeneinander sieht. Meßgenauigkeit  $1 \mu$  ohne Benutzung von Nonien. (Monthly Notices Roy. astronom. Soc. 99. 686—91. Juni 1939. Pretoria, Radcliffe Observatory.) WULFF.

**H. A. Brück**, *Ein registrierendes, photoelektrisches Photometer für das Sonnenspektrum*. (Monthly Notices Roy. astronom. Soc. 99. 607—15. Juni 1939. Cambridge, Solar Physics Observatory.) WULFF.

**Pierre Dubouloz und Henri Roux**, *Ein neuer Typ eines Monochromators für das Ultraviolett*. Es wird ein Monochromator für UV, bes. für photometr. Zwecke konstruiert. (Rev. Opt. théor. instrument. 18. 146—49. April 1939. Marseille, Faculté de Médecine Labor de Phys.) LINKE.

**H. König**, *Über die bei subjektiven Präzisionsmessungen an Natriumlicht nach dem Filterverfahren notwendigen Meßbedingungen*. Theoret. Diskussion. (Helv. physica Acta 12. 229—48. 1939. Bern, Eidg. Amt. f. Maß u. Gewicht.) GOTTFRIED.

**Michael Kniazuk**, *Eine lichtelektrische Nullmethode zum Vergleich von Lichtintensitäten*. Es wird mit Photozelle, Verstärker u. Oscillographen gearbeitet. Die spezielle Schaltung wird beschrieben. (J. opt. Soc. America 29. 223—25. Juni 1939.) BRUNKE.

**E. Nährung**, *Über die Entwicklung der colorimetrischen Meßgeräte seit dem Jahre 1935*. Zusammenfassung der Fortschritte in der Konstruktion von Colorimetern auf Grund in- u. ausländ. Patentschriften. (Meßtechn. 15. 153—56. 15/8. 1939.) WULFF.

**Charles G. Miller**, *Eine Registrieranordnung für ein Shook und Scrivenercolorimeter*. (Rev. sci. Instruments 10. 195. Juni 1939. Berkeley, Cal., 2306 Ellsworth Street.) GOTTFRIED.

**F. S. Nowik**, *Neue Konstruktion eines Dreifarben-colorimeters*. Beschreibung des russ. Dreifarben-colorimeters TK-1 zur Best. der Farbcharakteristik von durchsichtigen u. undurchsichtigen farbigen Objekten. (Кинифотохим Промышленность [Kinophotochem. Ind.] 5. Nr. 4., 11—12. April 1939.) KLEVER.

**Edgar Lederer**, *Die chromatographische Adsorption*. Zusammenfassender Vortrag über die chromatograph. Technik u. ihre Anwendungen, bes. in der Chemie der organ. Naturstoffe. Ausführliche Literaturzusammenstellung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 6. 897—929. Juni 1939.) H. ERBE.

**A. Boutaric**, *Eine neue Analysenmethode: die Chromatographie*. Kurze Übersicht. (Génie civil 115 (59). 178—81. 26/8. 1939. Dijon, Fac. des Sciences.) SKALIS.

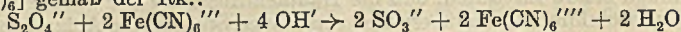
**Léon Giraut-Erler**, *Theorie der differentiellen, potentiometrischen Titration schwacher Säuren und Basen*. Vf. stellt hier in der gleichen Weise wie in einer vorangehenden Arbeit (vgl. C. 1939. II. 1536) 5 Formeln für die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base bzw. einer schwachen Base mit einer starken Säure auf. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 1399—1401. 1/5. 1939.) BRUNS.

**G. Charlot**, *Neue Oxydations-Reduktionsindikatoren*. Am Beispiel des Eisen-2-dimethylglyoxims werden die für einen Oxydations-Red.-Indicator erforderlichen Eigg. in bezug auf Umkehrbarkeit u. Empfindlichkeit festgelegt u. der Potentialverlauf bei der Oxydation mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $K_2S_2O_8$  gemessen. Die Messungen, die bei wechselnden Konz.-Verhältnissen von Dimethylglyoxim (I) u.  $FeCl_3$  in einer mit  $NH_4OH$  u.  $NH_4Cl$  gepufferten Lsg. vom  $pH = 9,4$  durchgeführt wurden, ergeben, daß die Entfärbung unabhängig vom Mischungsverhältnis bei +0,25 V, bezogen auf die  $H_2$ -Elektrode, eintritt, so daß sich der Indicator als sehr geeignet erweist. Für den Mechanismus

der Oxydationsrk. werden verschied. Hypothesen aufgestellt; sehr wahrscheinlich ist als reversibles Syst.  $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$  anzusehen, da eine Oxydation des I nicht nachzuweisen ist. Weiter werden folgende Fe-Ionenindicators untersucht: *Thioglykolsäure, Formaldoxim, Sulfosalicylsäure, Brenzcatechin, 8-Oxychinolin, Pyramidon*. Die Empfindlichkeiten sowie Art u. Potential des Farbumschlages werden für diese Indicators angegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 6. 970—77. Juni 1939. École de Phys. et de Chim. Ind. Labor. de Chim. Analyt.)

BERNSTORFF.

G. Charlot, *Eisen-Dimethylglyoxim als Oxydations-Reduktionsindicator bei der Titration der Hydrosulfite mittels Ferricyanid*. Die Titration von Hydrosulfit mit  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  gemäß der Rk.:



in einer ammoniakal. Lsg. mit Eisen-2-dimethylglyoxim als Indicator (vgl. vorst. Ref.) wird potentiomet. verfolgt. Auch hierbei beweisen die Ergebnisse die Brauchbarkeit des untersuchten Oxydations-Red.-Indicators. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 6. 977—79. Juni 1939.)

BERNSTORFF.

Bertram Lambert und Douglas John Borgars, *Die genaue Analyse von Gasgemischen*. Das Gasgemisch (etwa 10 ccm) wird zuerst mit einer Genauigkeit auf 0,001 ccm abgemessen. Das ausführlich beschriebene u. abgebildete Gasmeßgerät gestattet die weitere Abmessung der einzelnen Gasbestandteile unter Berücksichtigung von Druck, Temp. u. W.-Dampf ebenfalls auf 0,001 ccm Genauigkeit. Ferner werden das Absorptionssystem, die Explosionspipette, Gassammler u. der „Distributor“ an Hand von Abb. ausführlich beschrieben. Beispiele:  $\text{O}_2$ -Best. in Gasgemischen, in  $\text{CO}-\text{O}_2$ , Mikroluftanalyse,  $\text{O}_2$  in  $\text{H}_2-\text{O}_2$ -Gemischen, von  $\text{H}_2$  u. Ar oder  $\text{N}_2$  u. CO in Luft. Hierbei wurde festgestellt, daß eine vollkommene Oxydation des CO zu  $\text{CO}_2$  nur nach 3-maliger Verbrennung über einer rotglühenden Pt-Spirale zu erreichen ist, wenn das entstandene  $\text{CO}_2$  sofort entfernt u. die Pt-Spirale nach jeder Verbrennung entgast wird. Weitere Einzelheiten im Original. Die Genauigkeit der Verf. beträgt  $\pm 0,02\%$  bei Verwendung von 10 ccm u.  $\pm 0,1\%$  bei Verwendung von 1—2 ccm des Gasgemisches. (Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 237. 541—65. 20/1. 1939. Imp. Chem. Ind.) ECKST.

R. Podhorsky, *Einfaches Verfahren zur Berechnung des Ostwaldschen Abgas-Diagrammes*. Die bekannten Berechnungen werden an 2 Beispielen erläutert. (Arch. Hemiju Tehnol. [Arch. Chim. Technol.] 13. 41—49. Nr. 2. 1939.)

ROTTER.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

S. M. Tritton, *Die Bestimmung von Wasserstoffperoxyd*. Es werden die Titrationen von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das durch verschied. organ. u. anorgan. Substanzen bei verschieb. pH stabilisiert worden war, mit  $\text{KMnO}_4$ , Thiosulfat u.  $\text{TiCl}_3$  untersucht. Die Resultate der  $\text{TiCl}_3$ -Titration stimmten gut mit denen der  $\text{KMnO}_4$ - u.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Titration für Präpp. überein, die nicht stabilisiert worden waren, waren aber in Ggw. von Stabilisatoren niedriger. Es gelingt, eine stabilisierte, mit  $\text{TiCl}_3$  titrierte Lsg. bis zum Endpunkte mit  $\text{KMnO}_4$  weiter zu titrieren. Vf. nimmt an, daß der Stabilisator mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  einen Komplex zu bilden vermag, der durch  $\text{TiCl}_3$  nicht reduzierbar, wohl aber durch  $\text{KMnO}_4$  oxydierbar ist. — Es wurde weiter die Zers. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Katalase bei den verschied.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Präpp. untersucht. (Analyst 64. 469—74. Juli 1939. Essex, Exeter Gardens Ilford.)

BRUNS.

C. Morris Johnson, *Perchlorsäure*. III. (II. vgl. C. 1939. I. 2650.) Die Anwendung von  $\text{HClO}_4$  zur Best. von S in Stahl, Kohlen u. Koks wird beschrieben. Die Genauigkeit der Analysen mit  $\text{HClO}_4$  wird in tabellar. mitgeteilten Ergebnissen gezeigt, die mit solchen nach den älteren Methoden erhaltenen verglichen werden. (Iron Age 143. Nr. 7. 33—35. 16/2. 1939. Crucible Steel Co. of America, Park Works.)

SKALIKS.

C. Morris Johnson, *Perchlorsäure*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Zur  $\text{N}_2$ -Best. in Stahl, Ferrochrom, hochlegierten Cr-Ni-Mo-Stählen, Kohle u. Koks wird der Aufschluß der fein gepulverten Probe mit  $\text{HClO}_4$  vorgenommen. Die eigentliche Best. geschieht wie üblich nach Überdestillieren des  $\text{NH}_3$  aus einer alkal. Zn enthaltenden Lsg. durch Titration. (Iron Age 143. Nr. 24. 32—35. 68. 1939.)

VOIGT.

Herman A. Liebhafsky und Earl H. Winslow, *Spektrophotometrische Bestimmung von Nitril und Stickoxyd in Feuerungsgasen*. Als Reagens dient ein Gemisch von Sulfanilsäure u.  $\alpha$ -Naphthylamin in essigsaurer Lsg. (GRIESS). Durch spektrophotometr. Vgl.-Messungen an Lsgg. von bekanntem u. unbekanntem  $\text{NO}_2$ -Geh. lassen sich damit noch wenige  $\gamma$   $\text{KNO}_3$  mit großer Genauigkeit bestimmen. In gleicher Weise läßt sich NO in einer Verdünnung von 1:10000000 feststellen. Ausführliche Beschreibung des Arbeitsganges, des Rk.-Verlaufes u. der Auswertung der Ergebnisse im Original. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11. 189—90. April 1939. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

ECKSTEIN.

**E. Stengel**, *Ein Beitrag zur Phosphorbestimmung in Vanadinschlacken*. Die im neueren Schrifttum angeführten Verff. zur Best. des P in Ggw. von V wurden auf ihre Anwendbarkeit für V-Schlacken untersucht. Die bei den meisten Verff. aufgetretenen Unsicherheiten vermeidet ein abgeändertes Verf., dessen Arbeitsgang mitgeteilt wird. (Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 2. 95—97. Juli 1939.) GÖTZE.

**G. Charlot**, *Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Cer mit Hilfe von o-Phenanthrolin-Fe<sup>+</sup>*. 1. Ce<sup>3+</sup> wird mit Na-Wismutat zu Ce<sup>4+</sup> oxydiert. Die an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etwa n. Lsg. wird mit etwas (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Na-Wismutat bis zur lebhaften Gasentw. erhitzt u. filtriert. Auf Zusatz von 1 Tropfen der Reagenslsg. (0,25 g/l) färbt sich die Lsg. in Ggw. von Ce hellblau, in Abwesenheit von Ce rot. MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> u. VO<sub>3</sub><sup>-</sup> stören; Cl<sup>-</sup> kann durch Kochen mit einem Überschuß Wismutatlg. unschädlich gemacht werden. Erfassungsgrenze 2—3 mg Ce/l. — 2. In Abwesenheit von Mn, Cr u. V läßt sich die Rk. zur Ce-Best. verwenden, indem man die n. schwefelsaure Ce<sup>4+</sup>-Lsg. mit eingestellter o-Phenanthrolin-Fe<sup>+</sup>-Lsg. bis zur Rosafärbung titriert. Blindvers. erforderlich. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 6. 1126—27. Juni 1939. Paris, École de Physique et de Chimie Industrielles.) ECKSTEIN.

**A. Claassen**, *Die maßanalytische und gewichtsanalytische Bestimmung von Zirkon und Hafnium, einzeln und auch nebeneinander, mit seleniger Säure*. Zr u. Hf liefern aus höchstens 0,6-n. schwefel- oder salzsaurer oder 0,38-n. salpetersaurer Lsg. nach längerem Digerieren bei 80—100° mit überschüssiger H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> weiße krystallin. Ndd. von der Zus. Zr(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. Hf(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die maßanalyt. Best. erfolgt nach Lösen des Nd. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NaF durch jodometr. Best. der entstandenen H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>. Beim Zr werden theoret. Werte erhalten, beim Hf liegen die Werte um 1—1,4% zu hoch. Die gewichtsanalyt. Best. erfolgt durch Wägen des bei 120—200° getrockneten Niederschlags. Durch Abscheidung kleiner Mengen Se sind die Resultate meist etwas zu hoch. — Durch Überführung einer bekannten Menge ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> in das Selenit u. maßanalyt. Best. des H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>-Restes läßt sich der Hf-Geh. auf 1% genau ermitteln. Weitere Einzelheiten der Arbeitsvorschrift im Original. (Z. analyt. Chem. 117. 252—61. 1939. Eindhoven, Holland, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) ECKSTEIN.

**C. Mayr und A. Gebauer**, *Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure*. (Vgl. C. 1938. II. 2309.) Es wird der Nachw. geführt, daß in schwach saurer Lsg. bei der Einw. von FeCl<sub>3</sub> auf Thioglykolsäure, HS·CH<sub>2</sub>·COOH, eine kornblumenblaue Verb. von Ferrithioglykolsäure, Fe(SCH<sub>2</sub>·COOH)<sub>3</sub>, entsteht, die schnell unter Bldg. von FeCl<sub>2</sub> u. Dithioglykolsäure, (SCH<sub>2</sub>·COOH)<sub>2</sub>, zerfällt. Das ferrothioglykolsaure Alkali, Fe(SCH<sub>2</sub>·COOK)<sub>2</sub>, ist in stark verd. Lsgg., bei denen weitgehende Ionisation anzunehmen ist, farblos, während die Lsg. in Konz. über 0,2% gelb bis rot gefärbt ist. Zurückdrängung der Dissoziation, z. B. durch Methylalkoholzusatz, führt gelbe Ferrothioglykolsaltlg. in rote über. Das außerdem existierende intensiv rot gefärbte Ferrikaliumferrothioglykolat, Fe<sup>II</sup>(SCH<sub>2</sub>·COO)<sub>2</sub>KFe<sup>III</sup>, das durch Einw. von FeCl<sub>3</sub> auf Fe(SCH<sub>2</sub>·COOK)<sub>2</sub> entsteht, beeinflusst als Sauerstoffüberträger katalyt. die Oxydation von Thioglykolsäure zu Dithioglykolsäure. (Z. analyt. Chem. 116. 225 bis 239. 1939.) STRÜBING.

**Gustav Nilsson**, *Eine charakteristische Reaktion von Dithiooxamid mit dem Ferroion*. Die Rk. von Ferrosalzen mit einem Überschuß kalter alkal. Dithiooxamidlg. gibt eine tiefblaue Farbe; diese Farbe wird auch von Fe<sup>3+</sup>-Salzen gegeben, wenn die Rk. in Ggw. reduzierender Substanzen vorgenommen wird. Ein elektrolyt. Eisendraht ruft keine Veränderung hervor; wird er aber kathod. behandelt oder mit Zn- oder Al-Draht berührt, tritt sofort die blaue Färbung auf. Die Rk. wird auf Bldg. eines lösl. Komplexes des Fe<sup>2+</sup>-Ions mit Dithiooxamid in Ggw. von Alkali zurückgeführt. Er ist nicht sehr stabil. (Analyst 64. 501. Juli 1939.) BRUNS.

**Sasaburo Bobayasi und Kumataro Kimura**, *Bestimmung der in geschmolzenem Stahl enthaltenen Gase*. Es wird ein Gefäß aus durchsichtigem Quarz von 10—20 ccm Inhalt beschrieben, das nach Evakuieren u. Verschließen mit einem Cu-Blech in den geschmolzenen Stahl eingetaucht wird. Dabei wird das Cu-Blech durchgeschmolzen u. der Stahl dringt in den Kolben ein, wobei zugleich eine gewisse Gasmenge in Freiheit gesetzt wird. Das Gefäß wird dann sofort in einem Hg-Bad abgeschreckt u. die darin enthaltenen Gase nach dem Heißextraktionsverf. untersucht, wobei zunächst durch Evakuieren bei 800° eine Best. des vorhandenen H vorgenommen wird. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] 25. 202—06. 25/3. 1939 [nach engl. Ausz. ref.]) WERNER.

**Ichi Tajiri und Zen-ichi Shibata**, *Ein Apparat für die genaue Analyse von Gasen im Stahl*. An Stelle des bisher zur Analyse der im Stahl enthaltenen Gase verwendeten ORSAT-App. wird eine neue App. beschrieben, bei der die Vol.-Best. unter vermindertem Druck vorgenommen wird. Die Genauigkeit der Vol.-Best. soll durch diese Maßnahme

erhöht werden. Es werden die Ergebnisse der Best. von  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$  u.  $N_2$  in Stählen erörtert. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] 25. 198—201. 25/3. 1939 [nach engl. Ausz. ref.] WERNER.)

**Kuniiti Tawara**, *Eine Methode zur Bestimmung von Wasserstoff in Eisen und Stahl durch Heftextraktion im Vakuum.* (Vgl. C. 1938. II. 3126.) Die Best. erfolgt nach der Meth. von KOBAYASI u. SOMIYA. Dabei werden Probenmengen von 50—100 g 1 bis 2 Stdn. bei 800° im Hochvakuum ( $0,1 \cdot 10^{-5}$  mm Hg) erhitzt u. extrahiert. Die Gasanalyse erfolgt in einem ORSAT-Mikrogasanalytator. Es können mit Sicherheit noch 0,01 cem  $H_2$  bestimmt werden. Es wird ferner über die Best. von  $CH_4$  u.  $CO_2$  berichtet. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] 25. 413—16. 25/5. 1939 [nach engl. Ausz. ref.] WERNER.)

**E. B. Sandell und R. W. Perlich**, *Die Bestimmung des Nickels und Kobalts in silicathaltigen Erzen.* 1. Ni. Das Verf. beruht auf der Extraktion des Ni-Dimethylglyoximid. mit Chlf. aus der ammoniakal. Citratlsg. des mit  $HClO_4$  u. HF aufgeschlossenen Erzes. Beim Ausschütteln des Chlf.-Extraktes mit verd. HCl wird das Ni-Dimethylglyoxim zers. u. Ni geht in die wss. Phase, in der es nach ROLLET (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 183 [1926]. 212) colorimetr. bestimmt wird. Nach dem Verf. können noch 0,0001% Ni festgestellt werden. Die Ggw. von viel Cu u. Co führt zu höheren Werten. — 2. Co wird aus der ammoniakal. Citratlsg. der Erzprobe mit *Dithizon* in  $CCl_4$  extrahiert. Der Extrakt, der außer Co auch Cu u. andere Schwermetalle enthalten kann, wird trocken gedampft, geglüht u. die Oxyde in Königswasser gelöst. Die Lsg. wird zur Red. des Cu mit  $SnCl_2$  versetzt u. Co nach Zusatz von  $NH_4CNS$  u. Amylalkohol colorimetr. nach TOMULA (Z. analyt. Chem. 83 [1931]. 6) bestimmt. Auch hier können bei 1 g Einwaage noch 0,0001% Co ermittelt werden. Ni stört nicht, auch wenn es in der 10-fachen Co-Menge zugegen ist. Einzelheiten der Arbeitsvorschriften im Original. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11. 309—11. Juni 1939. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) ECKSTEIN.

**E. Stengel**, *Die Bestimmung des Kupfers durch Fällung mit Salicylaldoxim.* Die Best. des Cu durch Fällung mit Salicylaldoxim wurde in reinen Lsgg. u. im Stahl, bes. in Ggw. von Legierungselementen überprüft. Von den zur Unters. herangezogenen Elementen bewirken nur höhere Ni-Gehh. Störungen, die aber durch Anwendung stärkerer Essigsäurekonz. behoben werden konnten. Allg. anwendbare Arbeitsverf. zur Unters. von Fe u. legierten Stählen werden angeführt. (Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 2. 87—92. Juli 1939.) GÖTZE.

**E. Heyman und Lucy F. Kerley**, *Ein einfacher Mikrottest für Kupfer.* Ein Tropfen reiner Ölsäure gibt mit einer  $Cu^{2+}$ -Salzlsg. geringer Konz. bei einem pH von 5—8 eine Blaufärbung, wahrscheinlich durch Bldg. von Cu-Oleat. Es ist ratsam, zu schütteln oder zu kochen. Co, Ni, Cr u. wenig Mn geben keine Färbung.  $Fe^{3+}$  in größerer Menge stört, läßt sich durch Na-Tartratlsg. maskieren. Es gelingt, Cu in einer Konz. von  $1 \cdot 10^{-6}$  zu erfassen. (Analyst 64. 502—03. Juli 1939.) BRUNS.

#### b) Organische Verbindungen.

**J. Erdős und B. László**, *Organisch-chemische Operationen mit geringen Materialmengen.* Sammelreferat. (Mikrochem. 27. 211—15. 11/8. 1939. Budapest, Forsch.-Labor. d. chem.-pharmazeut. Fabrik Dr. Leo Egger u. J. Egger.) GOTTFIED.

**Arnold Lassieur**, *Apparatur zur Mikrokohlenstoffbestimmung in Hüttenprodukten.* Die beschriebene Meth. gestattet eine genaue C-Best. im Gußeisen u. Stahl bei einem C-Geh. von mindestens 0,5%, wenn man eine 10 mg-Probe unter Benutzung einer Waage mit einer Empfindlichkeit von 0,1 mg oder eine 1 mg-Probe bei Verwendung einer 100-mal empfindlicheren Mikrowaage zugrunde legt. Bei einem unter 0,5% liegenden C-Geh. erhöht man zweckmäßig das Gewicht der Probe auf 2—10 mg je nach dem C-Geh. u. benutzt eine Mikrowaage. Die Verbrennung erfolgt bei 1200° im  $O_2$ -Strom. Das gebildete  $CO_2$  wird in einer eingestellten Barytlsg. aufgefangen, deren Überschuß mit einer Lsg. von saurem K-Phthalat in Ggw. von Phenolphthalein zurücktitriert wird. Das Vol. der App. wurde möglichst klein gehalten (20 cem). Die Probe wird in das erhitzte, mit  $O_2$  gefüllte Verbrennungsrohr eingeführt, so daß Störungen durch das  $CO_2$  der Luft ausgeschaltet sind. Das Absorptionsgefäß wurde so gestaltet, daß darin auch die Titration ausgeführt werden kann. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 731 bis 732. 24/10. 1938.) WOECKEL.

**A. Sreenivasan und V. Sadasivan**, *Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Die Natur der Einwirkung des Selen.* (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11. 314—15. Juni 1939. Bangalore, Indian Inst. of Science. — C. 1939. II. 2123.) ECKSTEIN.

**P. E. Lindahl**, *Ein Zusatzgerät zum Vermeiden des Übersaugens bei dem Mikro-Kjeldahl-Apparat von Parnas-Wagner.* Es wird ein Zusatzgerät zu dem Mikro-

KJELDAHL-App. von PARNAS u. WAGNER (Biochem. Z. 125 [1921]. 253) beschrieben. Mit Hilfe des Gerätes, das einen Druckausgleich während der W.-Dampfdest. ermöglicht, läßt sich das schädliche Zurücksteigen der Probefl. während des Destillierens vermeiden. (Mikrochem. 27. 195—96. 11/8. 1939. Stockholm, Wenner-Gren'sches Inst.)

GOTTFRIED.

**Adrien Albert**, *Der Nachweis von meta-Orientierung bei Diamino-, Dinitro- und Aminonitroverbindungen.* m-Diamine reagieren glatt mit Oxalsäure, Glycerin u. ZnCl<sub>2</sub> unter Bldg. fluorescierender Diaminoacridine (ALBERT u. LARGE, C. 1938. II. 3541). Diese Rk. läßt sich zum Nachw. der m-Stellung in Diaminen verwenden; man erhitzt die Substanz mit 5 g einer Lsg. von 15 g ZnCl<sub>2</sub> u. 10 g Oxalsäure in 125 g Glycerin, auf 160°; m-Diamine geben nach 10 Min. eine gelbgrüne Fluorescenz; für die Rk. reichen Mengen von 0,4—1,0 mg im allg. aus. Ersetzt man die Hälfte des ZnCl<sub>2</sub> durch 14 g SnCl<sub>2</sub>-Hydrat, so entstehen auch bei Anwendung von m-Nitroaminen (0,2—2,0 mg) fluorescierende Diaminoacridine; auch für m-Dinitroverb. ist das so modifizierte Reagens geeignet. Phenol. OH-Gruppen stören die Reaktion. — Der Mechanismus der Rk. wird untersucht; man erhält aus m-Phenylendiamin 2,8-Diaminoacridin, aus 2,4-Toluylendiamin 2,8-Diamino-3,7-dimethylacridin, aus 1-Chlor-2,4-diaminobenzol 3,7-Dichlor-2,8-diaminoacridin u. ein Isomeres, aus m-Aminodimethylanilin 2,8-Bisdimethylaminoacridin. (J. chem. Soc. [London] 1939. 920—21. Mai. Sydney, Univ.) OSTERTAG.

### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Jan Wolf**, *Über die Herstellung mikroskopischer Präparate der Oberflächen verschiedener Objekte mit Hilfe der Adhäsionsmethode.* Beschreibung der Meth., Anwendung auf die Unters. biol. Objekte. (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. 56. 181—201. Juni 1939. Prag, Karls-Univ., Histol.-Embryol. Inst.)

H. ERBE.

**Gäbor von Gelei**, *Neue Silbermethoden im Dienste der Protistenforschung (Komplexsilberverbindungen).* (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. 56. 148—79. Juni 1939.)

H. ERBE.

**Vladimir Rypáček**, *Eine neue histologische Methode: Nachweis von Oxalsäureidioblasten mittels Reduktion von Silbernitrat.* Abgespülte Schnitte von *Begonia rex* überziehen sich in einer 0,1-n. Lsg. von AgNO<sub>3</sub> mit einem weißen Nd. von Silberoxalat, der nach einiger Zeit verschwindet, wobei die innerhalb 1—1½ Stdn. bei 30—35° vollkommen beendete Silberred. die Oxalsäureidioblasten auch bei schwacher Vergrößerung auffallend sichtbar macht. Während sich das Silber in den übrigen Zellen in den Vakuolen ausscheidet, bildet es in den Idioblasten eine dünne, zusammenhängende Schicht auf der Zelloberfläche. (Planta 29. 617—20. 21/6. 1939. Brünn, Masaryk-Univ.) LINSER.

**Wilton R. Earle**, *Eisenhämatoxylinfarbstoff mit hoher Ferroeisenkonzentration.* Vf. empfiehlt zum Anfärben von Gewebeschnitten eine Lsg., welche enthält je 20 g Ferrosulfat u. Ferrisulfat in 100 cem W., 1 g Hämatoxylin in 25 cem absol. Methylalkohol u. 25 cem Glycerin. (Science [New York] [N. S.] 89. 323—24. 7/4. 1939. Washington, National Cancer Inst., U. S. Public Health Service.)

GOTTFRIED.

**A. L. Sundara Rao**, *Quantitative spektroskopische Analyse von Pflanzenprodukten.* Durch Vgl. von Linienintensitäten werden quantitative spektroskop. Analysen von getrockneten u. versetzten Proben von *Amaranthus* (I) u. Erbsen (II) auf Zn- u. Mo-Geh. vorgenommen. I enthält weniger als 1 mg Mo u. 25—30 mg Zn im kg, II 8 bis 11 mg Mo u. 40,2 mg Zn. (Sci and Cult. 4. 362. Dez. 1938. Bangalore, Ind., Inst. of Sci., Dep. of Biochem.)

H. ERBE.

**E. M. Emmert**, *Die Bestimmung von Ammoniak und Amidstickstoff in Verbindung mit der Chloratmethode für Stickstoffbestimmungen in pflanzlichen Geweben.* (Plant Physiol. 14. 341—49. April 1939. Lexington, Kent., Univ.)

LINSER.

**C. G. Barr**, *Die Anwendung der Cersulfatmethode bei der Untersuchung der Kohlenhydrate in den Wurzeln von *Lepidium* und *Convolvulus*.* Die Kupferred.-Meth. befriedigte bei der Zuckerbest. in *Lepidium*wurzeln nicht, weshalb mit Cersulfat gearbeitet wurde. Die mit dieser Meth. erhaltenen Werte lagen um 1—5% höher als die nach der Meth. von MUNSON-WALKER (J. Amer. chem. Soc. 28 [1906]. 663), zeigen damit im allg. aber gute Übereinstimmung. (Plant Physiol. 14. 285—96. April 1939. Colorado Agric. Exp. Station.)

LINSER.

**Everett G. Weir**, *Bestimmung des Gesamtchloridgehalts von Tieren nach Gabe von Natriumbromid.* Ein Verf. zur Best. des Gesamtchloridgeh. von Tieren durch intravenöse Injektion von NaBr wird mitgeteilt. Der Chloridgeh. von Hunden, Katzen u. Kaninchen, ausgedrückt als g Chlorid per kg Körpergewicht, wurde zu 1,18, 1,22 bzw. 1,07 gefunden. (Amer. J. Physiol. 127. 338—42. 1/9. 1939. Washington, Howard Univ.)

BEHRLE.

**R. Nordbö,** *Bestimmung der Calciumionkonzentration im Ultrafiltrat von biologischen Flüssigkeiten.* Die vom Vf. ausgearbeitete Meth. zur Best. des Ca im Ultrafiltrat biol. Fil. mittels Pikrolonsäure wurde durch Best. des Löslichkeitsprod. von Ca-Pikrolonat ergänzt u. Formeln zur Errechnung der  $\text{Ca}^{++}$ -Konz. in den Ultrafiltraten angegeben. Für Blut u. Liquor gilt  $[\text{Ca}]'' = 5,20 \cdot 10^{-10} / [\text{Pikr}]^2$ , für Milch ist 4,15 einzusetzen. Davon ist der Wert des gelösten Ca-Pikrolonats abzuziehen, der  $[\text{Pikr}]/2$  beträgt, wenn alles Ca ionisiert ist. (Biochem. Z. **301.** 58—60. 23/5. 1939. Oslo, Univ., Physiol. Inst.)

**Ray L. Shirley** und **A. H. Van Landingham,** *Bestimmung von Harnsäure in den Vögelexkrementen. Eine Abänderung der Differentialmethode nach Fritz.* Vf. ändern die Meth. von FRITZ (1935), die darauf beruht, daß man zur Extraktion an Stelle von Pyridin angesäuertes W. nimmt, das sämtlichen organ. gebundenen Stickstoff aufnehmen soll, mit Ausnahme des Harnsäurestickstoffs, ab, indem sie an Stelle von 2-g-Proben nur solche von 1 g verwenden, u. an Stelle der Filtration die Zentrifuge einschalten. Als Extraktionsmittel werden n-HCl u. Triäthanolamin empfohlen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11.** 381—83. 15/7. 1939. Morgantown, West Virginia, Agricult. Exp. Station.)

**Stuart Sturges** und **Arthur Knudson,** *Anwendung der Schoenheimer-Sperry-Methode zur Bestimmung von Cholesterin und Cholesterinestern aus Geweben.* Ausgehend von der Meth. von SCHÖNHEIMER u. SPERRY zur Best. von Cholesterin wurde eine mikrocolorimetr. Meth. zur Best. von Cholesterin aus Geweben ausgearbeitet. Es wurde festgestellt, daß vollständige Fällung des Cholesterins aus einem alkoh.-aceton. Gewebeextrakt in Ggw. von HCl bei einem W.-Geh. von 6—20% erreicht wird; die Ggw. von Säure begünstigt die Digitonidbdg., mit dest. W. allein wurden verschied. Ergebnisse erhalten. Tabelle der gefundenen Werte für Gesamtcholesterin u. freies Cholesterin aus verschied. Gewebearten der Ratte s. Original. (J. biol. Chemistry **126.** 543—50. 1938. Albany, Albany Medical College, Medical Dep. of Union Univ., Dep. of Biochemistry.)

**G. H. Guest** und **W. D. McFarlane,** *Über die colorimetrische Pyrrolbestimmung mit Isatin und ihre Anwendung auf biologische Stoffe.* Die Pyrrolblaumeth. von FROMM (vgl. C. **1935.** II. 2558) wurde in Einzelheiten verbessert. Erhöhung der HCl-Konz. auf 5—6-n. HCl gibt die stärkste Blaufärbung. Dabei braucht nicht erwärmt zu werden; 5 Min. langes Stehen bei Raumtemp. genügt. Das Isatinreagens wird am besten in 0,05%ig. Konz. in Eisessig angewendet. Verdünnen des Rk.-Gemisches mit 95%ig. A. macht die Färbung stärker u. beständiger. Zur Ausführung der Best. wird 1 ccm einer 5—30 mg Pyrrol enthaltenden Lsg. mit 0,2 ccm Isatinlsg. u. 1 ccm konz. HCl versetzt. Nach 5 Min. wird mit 95%ig. A. auf 10 ccm aufgefüllt u. colorimetriert. Die Rk. wird von Pyrrol u. 1-Carbäthoxypyrrol gegeben, nicht aber von anderen Pyrrol-, Pyrrolidin- u. Prolinderivv. u. Tryptophan. Aus biol. Material wird das Pyrrol mit  $\text{HgCl}_2$  gefällt, der Nd. mit W. gewaschen u. in HCl gelöst; statt dessen kann das Pyrrol auch mit Ä. extrahiert werden. Nach diesem Verf. wurde das bei der trockenen Dest. von Eiweißstoffen entstandene Pyrrol bestimmt. Das Pyrrol aus Gelatine entstammt dabei ganz dem Prolin u. Oxyprolin. Durch Enzyme, Säuren oder Alkalien hydrolysierte Gelatine, Gliadin u. Glutenin enthalten kein freies Pyrrol.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  erhöht die Pyrrolausbeute aus Gelatine bei der trockenen Destillation.  $\text{CuSO}_4$  katalysiert die Oxydation von Prolin zu Pyrrol durch  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . (Canad. J. Res., Sect. B **17.** 133—38. April 1939. Quebec, Macdonald College.)

**W. D. McFarlane** und **G. H. Guest,** *Eine neue colorimetrische Oxyprolinbestimmung und ihre Anwendung auf Gelatinehydrolysate.* Bei der Oxydation von Oxyprolin mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in Ggw. von Cu- oder Co-Salz entsteht ein unbeständiger roter Farbstoff, der sich in saurer Lsg. mit Isatin zu einer beständigen roten Verb. kondensiert. Mit  $\text{CuSO}_4$  wird die Färbung 3 mal so stark wie mit Co-Salz. Fe-, Mn- u. Ni-Sulfat geben keinen Farbstoff. Die Rk. ist spezif. für Oxyprolin u. wird zur quantitativen Best. wie folgt ausgeführt: 1 ccm einer 0,2—1,6 mg Oxyprolin enthaltenden Lsg. wird mit 1 ccm 0,01-mol.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg., 1 ccm 10%ig. NaOH u. 1 ccm 6%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt. Nach 5 Min. wird für weitere 5 Min. in sd. W. erwärmt, abgekühlt, mit 1,5 ccm 2-n. HCl neutralisiert u. mit W. auf 10 ccm aufgefüllt; 1 ccm dieser Lsg. wird mit 1 ccm 0,01%ig. Isatinlsg. u. 1 ccm 2-n. HCl 3 Min. in sd. W. erwärmt. Nach 5 Min. Stehen außerhalb des W.-Bades wird abgekühlt, mit W. auf 10 ccm aufgefüllt u. colorimetriert. Mit 3-n. HCl 6 Stdn. bei 150° hydrolysierte Gelatine zeigte einen Oxyprolingeh. von 14,65%. (Canad. J. Res., Sect. B **17.** 139—42. April 1939. Quebec, Macdonald College.)

**G. H. Guest,** *Notiz über die colorimetrische Bestimmung von Prolin.* Prolin (u. Oxyprolin) werden in schwach alkal. Lsg. durch  $\text{PbO}_2$  zu wasserdampfächtigen Prodd.

oxydiert, die mit p-Dimethylaminobenzaldehyd eine Rotfärbung geben. 5 ccm eines 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub>ig. Caseinhydrolysates werden mit 5 ccm W., 10 ccm Phosphatpuffer (pH = 8,7) u. 1 g PbO<sub>2</sub> 30 Min. unter Rückfluß gekocht u. mit W. auf 200 ccm aufgefüllt. 5 ccm dieser Lsg. werden mit 5 ccm W., 1 ccm 4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>ig. p-Dimethylaminobenzaldehydsg. in 95<sup>o</sup>/<sub>o</sub>ig. A. u. 1 ccm 2-n. HCl 1 Min. auf dem W.-Bad erhitzt, 5 Min. an der Luft, dann in W. abgekühlt u. colorimetriert. Die untersuchte Caseinprobe zeigte 7,94% Prolin. Oxyprolin stört die Bestimmung. (Canad. J. Res., Sect. B 17. 143—44. April 1939. Quebec, Macdonald College.)

NEUMANN.

\* A. A. Grigorjewa, *Beitrag zur Methode einer quantitativen Sterinbestimmung. II. Digitonin-Mikromethode von Rappaport und Klapholz.* (I. vgl. C. 1938. II. 4105.) Die Digitoninmeth. erwies sich unter Einhaltung folgender Bedingungen als brauchbar: Die frisch bereitete Digitoninlsg. wurde im Verhältnis 10:1 zu den zu fällenden Sterinen zugegeben u. nach der Hydrolyse genau neutralisiert. Auf diese Weise wurden die Cholesterin- u. Ergosterinlsgg. mit einer Genauigkeit von -3,5 bis +5,0 bestimmt, wobei die Zeit für die Digitoninfällung auf 2 Stdn. verkürzt werden konnte. Die Meth. wird bes. für die chem. Kontrollbest. der Vitamin-D-Bldg. aus UV-bestrahltem Ergosterin empfohlen. (Биохимия [Biochimia] 3. 654—62. 1938. Leningrad, Vitaminforschungsinstitut.)

ROHRBACH.

Carl Zeiß (Erfinder: Walter Loos), Jena, *Herstellung von Immersionsöl für mikroskopische Zwecke* aus einem KW-stoff, in dem zwecks Erhöhung der Brechzahl ein Stoff von höherer Brechzahl aufgelöst ist, dad. gek., daß dem KW-stoff chloriertes Diphenyl zugesetzt wird. Ein geeignetes Immersionsöl besteht z. B. aus einer Mischung aus 2 Teilen eines KW-stoffes, dessen Brechzahl  $n_D = 1,47$  u. dessen Dispersion  $\nu = 55$  ist, u. 1 Teil eines chlorierten Diphenyls, dessen Brechzahl  $n_D = 1,64$  u. dessen Dispersion  $\nu = 27$  ist. (D. R. P. 677 870 Kl. 42h vom 1/10. 1937, ausg. 4/7. 1939.)

M. F. MÜLLER.

International Polaroid Corp., V. St. A., *Polarisationsfilter*, bestehend aus opt. orientierten, doppeltbrechenden Kristallen mit zwei verschied. Brechungsindices, die in einer lichtdurchlässigen Schicht eingebettet sind, die ihrerseits einen Brechungsindex aufweist, der mit einem der Brechungsindices der Kristalle übereinstimmt. Als lichtdurchlässige Schicht kann z. B. Celluloseacetat, Cellulosenitrat, synthet. Harze, wie Vinylacetat, natürliche Harze u. Gummi u. dgl., als Kristalle HgCy<sub>2</sub>, Harnstoff, 4-Jodantipyrin, 4-Bromantipyrin, Calciumphenolat, Diacydiamid, KNO<sub>3</sub>, p-Dinitrotoluol, pikrinsaures Kalium oder Ammonium u. dgl. verwendet werden. (F. P. 838 439 vom 25/5. 1938, ausg. 6/3. 1939.)

ERICH WOLFF.

[russ.] I. E. Gadasskina, *Bestimmung von anorganischen gewerblichen Giften im Organismus.* Leningrad: In-t gigijeny truda i profsabolowanii Lengersdrawotdela. 1939. (186 S.) 10 Rbl.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

Gilbert T. Morgan, *Entwicklung der britischen chemischen Industrie in den letzten 25 Jahren.* (J. Roy. Soc. Arts 87. 991—1008. 1011—29. 18/8. 1939.) H. ERBE.

E. W. Comings, *Thermodynamik für Chemieingenieure.* Krit. Betrachtung mit Literaturangabe. (J. chem. Educat. 16. 312—14. Juli 1939. Urbana, Ill., Univ.) BOMM.

—, *Der Ingenieur und die Temperaturmessung.* Besprechung der Messung von Fl.- u. Gastemp. im Betrieb. (Power Works Engr. 34. 377—80. Sept. 1939.) SKALIKS.

Bruno Waeser, *Fortschritte auf dem Gebiete der großtechnischen Betriebsapparaturen.*

I. *Rührvorrichtungen.* II. *Mischen und Kneten.* III. *Das Fördern von Flüssigkeiten.*

IV. *Das Fördern von Gasen.* V. *Fillervorrichtungen (und Pressen).* Bericht über Arbeiten u. Patentschriften aus der Zeit zwischen 1933 u. Ende 1938, zum Teil Anfang 1939) unter Einbeziehung einiger Beiträge aus dem Jahre 1932. (Chem. Fabrik 12. 25—30. 153—57. 218—21. 241—43. 353—57. 1939. Strausberg b. Berlin.) SKALIKS.

Eric H. Brittain, *Lösungsmittel und Weichmacher, die der Industrie zur Verfügung stehen.* Kurzer Überblick über allg. Eigg. u. über einige wichtigere Vertreter. (Chem. Age 40. 470—72. 24/6. 1939.)

W. WOLFF.

Ch. Picard, *Untersuchung der für gelöstes Acetylen verwendeten porösen Massen.* Überblick über die zur Füllung von Acetylenflaschen geeigneten Massen, die Ermittlung des zweckmäßigen Füllungsgrades, die Bemessung der Acetonmenge u. die Größe des freien Raumes. (Spawanie Ciecie Metali 12. 22—24. 45—48. März 1939. Paris.) R. K. MÜ.

Ezer Griffiths, *Kältetechnik.* Fortschrittsbericht. (Rep. Progr. Physics 4. 124 bis 133. 18/8. 1939.)

H. ERBE.



—, *Schaum, Schaumbildung, Schaumverhütung, Schaumverhütungsmittel*. Es werden die Ursachen der Schaumbldg. besprochen u. an Hand der Literatur Art u. Wrkg.-Weise verschied. Schaumverhütungsmittel beschrieben. (Teer u. Bitumen 37. 237—39. 20/7. 1939.)  
CONSOLATI.

„Semperit“ *Oesterreichisch-Amerikanische Gummiwerke Akt.-Ges.*, Deutschland, *Konzentrieren, Zerlegen und Reinigen von Kolloiden im elektrischen Feld*. Die Koll. sollen in durch Membranen abgegrenzten Zellen geschichtet werden. Die an der Membran gebildete konz. koll. Schicht soll unmittelbar nach der Entstehung aus der Mittelzelle in ein damit durch eine Öffnung verbundenes Gefäß abgeleitet werden. Das Verf. soll bes. zum Konzentrieren verd. koll. Lsgg. dienen, welche sich sonst bei höherer Elektrolytkonz. schwer konz. lassen. (F. P. 840 878 vom 20/7. 1938, ausg. 5/5. 1939. Oe. Prior. 27/7. 1937.)  
HORN.

*Friedr. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges.*, Magdeburg-Buckau (Erfinder: *Walter Vogel*, Essen, Ruhr), *Aufbereitung von körnigem Gut durch Schwerflüssigkeit mit fein vermahlenem, magnetisch beeinflussbarem Schwebemittel*. Die Wiederherst. der Suspension aus dem von dem behandelten Gut abgetrennten zusammengeballten Schwebemittel durch Entmagnetisierung geschieht durch ein Wechselstromfeld, dessen Stärke in der Bewegungsrichtung des Gutes allmählich abnimmt. Die gleichmäßige Verteilung des Schwebemittels in W. soll verbessert werden. (D. R. P. 679 429 Kl. 40 b vom 27/3. 1938, ausg. 5/8. 1939. Zus. zu D. R. P. 663 151; C. 1938. II. 3456.)  
GEISZLER.

*Armour & Co.*, übert. von: *Anderson W. Ralston* und *William O. Pool*, Chicago, Ill., V. St. A., *Schwimmaufbereitung von Erzen und Nichterzen*, bes. Phosphaten. Als Flotiermittel dienen aliph. sek. Amine der Formel RR'NH oder ihre wasserlösl. Salze. R u. R' sind aliph. KW-stoffradikale, von denen wenigstens eines 6—16 C-Atome enthält. Die in Säure unlösl. Bestandteile der Ausgangsstoffe, z. B. SiO<sub>2</sub>, treten in den Schaum. Als Zusätze kommen z. B. Dioctylaminhydrochlorid, Dihexylamin (für Phosphate) oder Propylododecylaminhydrochlorid (für ein Erz mit 3,21% Cu, 17,8% Fe u. 41,2% SiO<sub>2</sub>) in Betracht. (A. P. 2 168 849 vom 23/5. 1938, ausg. 8/8. 1939.)  
GEISZLER.

*Visura Treuhand-Ges.*, Zürich, Schweiz, *Konzentration nutzbarer Mineralien durch Schwimmaufbereitung*, dad. gek., daß als sammelndes Mittel die wss. Emulsion eines wasserunlösl. unpolaren KW-stoffes mit einem organ., mindestens 5 C-Atome enthaltenden Sulfonierungsprod. als Emulgator verwendet wird. — Es kommen z. B. gesätt. u. ungesätt. Sulfonsäuren oder ihre Alkalisalze in Frage. Das Verf. ist bes. zur Aufbereitung oxyd. Erze u. polarer Nichterze geeignet. (Schwz. P. 203 184 vom 12/10. 1937, ausg. 1/6. 1939.)  
GEISZLER.

*Stevens, Langner, Parry & Rollinson*, London, *Filtermaterial zum Filtrieren von Flüssigkeiten* zwecks Entfernung der darin suspendierten feinen Verunreinigungen, wie sie z. B. in Schmierölen enthalten sind. Es besteht z. B. aus *Papier*, das mit einer alkoh. *Phenol-Formaldehyd*lsg. getränkt u. dann gehärtet wird. Zur Verhinderung des Zusetzens des Filters durch den gebildeten Filterkuchen wird während des Filterns von der Gegenseite her ein Luft- oder Gasstrom durch das Filtermaterial geleitet, damit der Filterkuchen locker u. durchlässig bleibt. An Stelle von Papier kann auch Asbestfasermasse mit der Harzlsg. behandelt werden. — Zeichnung. (E. P. 508 514 vom 1/1. 1938, ausg. 27/7. 1939.)  
M. F. MÜLLER.

*Ruhrchemie A.-G.*, Oberhausen-Holten, *Katalysator*. Um den Katalysator gegen Luftinflüsse unempfindlich zu machen, behandelt man ihn mit CO<sub>2</sub> bei Temp. unter 30°. (Belg. P. 430 870 vom 29/10. 1938, Auszug veröff. 18/4. 1939. D. Prior. 26/11. 1937.)  
HORN.

*Ruhrchemie Akt.-Ges.*, Oberhausen-Holten, *Kobaltkatalysatoren*. Verbrauchte Co-Katalysatoren werden mit HNO<sub>3</sub> behandelt, die nicht mehr als 20% freie Säure enthält. (Belg. P. 429 795 vom 19/8. 1938, Auszug veröff. 22/2. 1939. D. Prior. 25/9. 1937.)  
HORN.

[russ.] G. O. Jertschikowski, Die Bildung von Flotations-schäumen. (Experimenteller Teil von S. P. Akulina) Moskau-Leningrad: Gonti. 1939. (168 S.) 4.25 Rbl.

## II. Feuerschutz. Rettungswesen.

*M. Konschak*, *Messung der Entzündungstemperaturen von Äthylenoxyd und T-Gas-Luftgemischen*. Aus den Vers. ergibt sich, daß die Gefahr der Entzündung von T-Gas-Luftgemischen in der Praxis wegen der verhältnismäßig hochliegenden Entzündungstemp. sehr gering ist. Die Entzündungstemp. von Äthylenoxyd liegen stets etwas niedriger als die von T-Gas in Luft. (Z. hyg. Zool. Schädlingsbekämpf. 30. 22—26. Jan. 1938. Berlin.)  
GRIMME.

**J. Wenzel**, *Gefahren beim Umgang mit organischen Lösemitteln und ihre Bekämpfung*. (Vgl. C. 1939. I. 2468.) Besprochen werden die wichtigsten in den verschied. Industrien verwendeten organ. Lösungsmittel, die Feuer- u. Explosionsgefahren, Gesundheitsschädigungen u. Schutzmaßnahmen. (Beih. Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhüt. 29. 1—95. 1939. Berlin.) GRIMME.

**Werner Gueffroy**, *Unfälle durch technisches Propan*. Sammelbericht. (Gasmasken 11. 69—72. Mai/Juni 1939. Berlin-Neukölln.) GRIMME.

**Karl Humperdinck**, *Verwendung bleihaltiger Spritzfarben in der Leder- und Kunstlederindustrie*. Die Verwendung von Chromgelb in Spritzfarben ist oftmals der Grund schwerer Vergiftungen der Arbeiter. Vf. fordert die Prüfung aller gelben bis braunen Spritzfarben auf schädliche Pb-Verbindungen. (Arbeitsschutz 1939. 270—71. 15/8.) GRIMME.

**Otto Schulz**, *Gesundheitliche Schäden durch gewerblichen Staub*. Die Staubarten der wichtigen Industrien, ihre Entstehung u. physiol. Wirkungen sowie Maßnahmen zur Verhinderung von Schädigungen werden besprochen. (Gasmasken 11. 57—66. Mai/Juni 1939. Berlin.) GRIMME.

**W. Gliwitzky**, *Über Naphthalinstaub- und Naphthalindampfluftexplosionen*. (Feuerschutz 19. 80—82. Juni 1939. — C. 1939. II. 1542.) GRIMME.

**H. S. Patterson**, *Gewisse durch Bergbauprozesse und auf andere Weise erzeugte Staube*. Vf. behandelt die Größenverteilung der Staube, die durch Bohren, Sprengen, Schaufeln verschied. Erze entstehen. (Bull. Instn. Min. Metallurgy Nr. 417. 14 Seiten. Juni 1939.) ERICH HOFFMANN.

**H. S. Patterson**, *Die Probenahme von Minenstaub mit dem Thermalpräzipitator*. Beschreibung der Arbeitsweise. (Bull. Instn. Min. Metallurgy Nr. 417. 7 Seiten. Juni 1939.) ERICH HOFFMANN.

**A. L. Godbert**, *Die Analyse von Bergwerkstäuben*. I. Die Bestimmung von Kohlendioxyd in carbonathaltigen Stäuben. II. Die Bestimmung von freiem und gebundenem Wasser in gipshaltigen Stäuben. Der Vgl. der gravimetr. u. volumetr. Meth. der CO<sub>2</sub>-Best. zeigt, daß die volumetr. genauer u. bequemer zu handhaben ist. Die Best. des freien W. erfolgt durch Ausziehen mit Methylalkohol mit anschließender W.-Messung. Das Hydratwasser wird aus dem CaSO<sub>4</sub>-Geh. errechnet. Die Messung dieser Größen ist deshalb wichtig, weil CO<sub>2</sub> u. gebundenes W. eine spezif. flammenlöschende u. explosionshemmende Wrkg. haben. (Safety Mines Res. Board, Pap. Nr. 101. 20 Seiten. 1938.) SCHOBER.

**H. H. Schrenk und Florence L. Feicht**, *Das Bureau of Mines-Kleinfilter*. Die Konstruktion eines leichten u. bequemen Sammlers für Staub, der nicht mehr als 10 Pfund wiegt, wird beschrieben. Vgl. mit dem großen Sammler gaben für Kieselsäure-, Jadeit-, Grünstein- u. Schieferstaub gute Resultate, ebenso für Pb-Staub, bestehend aus 72% PbO, 25% Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u. 3% RuB. Die Wirksamkeit beider Geräte gegen Pb-Rauch, aus Pb-Tetraäthyl hergestellt, ist im Vgl. zur elektr. Entstaubung gering. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Informat. Circ. 7076. 1—7. Juni 1939. Pittsburgh, Pa., Bureau of Mines.) SCHOBER.

**A. M. Cameron**, *Feuerlöschmethoden*. Besprochen wird die Verwendung von W., Carbonaten, Halogenderiv., CO<sub>2</sub>, Schaum u. Emulsionen bei der Feuerbekämpfung, die Wrkg. von selbsttätigen Sprinkleranlagen u. Alarmeinrichtungen. (Chem. and Ind. 58. 522—27. 3/6. 1939.) GRIMME.

**Gesellschaft für Nautische und Tiefbohrtechnische Instrumente m. b. H. und Oscar Martienssen**, Kiel, *Anzeigen von brennbaren Gasen in der Luft*, z. B. von schlagenden Wetter (Methan) in Grubenluft, unter Verwendung einer selbsttätigen elektr. gespeisten Lichteinrichtung nach Art der *Grubenlampe*, die einen elektr. beheizten Draht aus Pt oder einer Pt-Legierung besitzt, der mit seltenen Erdmetallsalzen imprägniert ist. Schon bei 1% CH<sub>4</sub>-Geh. in der Luft beginnt der Draht heller zu leuchten, bei 6% kommt der Draht in Weißglut, bei 8% in helle Weißglut u. bei 10 u. mehr % glüht der Draht ohne Stromdurchgang allein weiter. Zweckmäßig werden mehrere Drähte in der Lampe verwendet, die teils imprägniert u. teils nicht imprägniert sind. Sie werden bei steigendem CH<sub>4</sub>-Geh. so beeinflusst, daß der Strom teilweise unterbrochen wird u. die Lampe ein deutliches Flackern erkennen läßt. (E. P. 505 802 vom 23/4. 1938, ausg. 15/6. 1939. D. Prior. 8/6. 1937.) M. F. MÜLLER.

### III. Elektrotechnik.

**K. Illig**, *Die Elektrochemie im Rahmen des Vierjahresplanes*. Die Ziele werden aufgezeigt, die der Vierjahresplan der Elektrochemie gestellt hat, u. an Beispielen be-

spricht Vf. bereits erzielte Teilerfolge (z. B. Verhüttung armer Erze, Leichtmetalle, Regeneration von Beizlsgg., elektrolyt. Verzinnen u. Verzinken, Schrottwirtschaft, Hartverchromung). (Angew. Chem. 52. Suppl. 25—29. 8/7. 1939.) ADENSTEDT.

P. Perlick, *Feuchtigkeitseinwirkungen bei Freileitungen*. Die zerstörenden Einw. der Feuchtigkeit auf die Einzelglieder der Freileitungen u. ihre Ursachen werden untersucht, u. es wird gezeigt, wie durch geeignete Maßnahmen in der Fabrikation u. im Betrieb die Lebensdauer der einzelnen Teile wesentlich erhöht werden kann. Im besonderen werden besprochen: Seile (Al, Aldrey, Stahl-Al, Stahl, Al-Verbb., Al-Cu-Klemmen), Isolatoren, Eisenteile (bes. Eisengittermaste), Fundamente für Eisenmasten, Eisenbetonmaste, Holzmaste. (Elektrotechn. Z. 60. 1009—14. 24/8. 1939. Hannover.) SKALIKS.

Kenneth J. Germeshausen, *Eine neue Form des Bandzünders für Röhren mit flüssiger Quecksilberkathode*. Die Zündspannung in Röhren mit fl. Hg-Kathode wird wesentlich verkleinert, wenn der Zünder („Igniter“) mit einer dünnen Isolierschicht versehen wird. Vff. berichten über die Erfahrungen mit isolierenden Glasschichten von  $7-25 \cdot 10^{-3}$  mm Dicke. (Physic. Rev. [2] 55. 228. 15/1. 1939. Cambridge, USA, Massachusetts Inst. of Techn.) KOLLATH.

H. André, *Die Elektrolytkondensatoren*. Zusammenfassende Übersicht. (Bull. Soc. franç. Electriciens [5] 9. 647—75. Aug. 1939.) REUSSE.

Philip R. Coursey und S. N. Ray, *Elektrolytkondensatoren*. Zusammenfassender Bericht. (J. Instn. electr. Engr. 85. Nr. 511. 107—32. Juli 1939. London, Dukilier Condenser C. bzw. Borough Polytechnic.) REUSSE.

Societa Italiana Pirelli, Mailand, Italien, *Schutzüberzug für elektrische Kabel*, bestehend aus mit Bitumen oder Teer getränktem porösem Krepppapier, das auf den Bleimantel aufgewickelt wird. (E. P. 506 944 vom 15/3. 1938, ausg. 6/7. 1939. It. Prior. 15/3. 1937.) STREUBER.

Chicago Telephone Supply Co., übert. von: Newton C. Schellenger, Elkhart, Ind., V. St. A., *Elektrischer Widerstand*. Die Kleinwiderstände von hohem Widerstandswert, die bes. für Rundfunkzwecke Verwendung finden, müssen unter allen äußeren Bedingungen prakt. konstant sein. Im allg. steigt aber der Widerstandswert in feuchter Umgebung u. bei höherer Temperatur. Eine Reihe Salze [NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] u. schwache Säuren (Gerbsäure, Bor- u. Arsensäuren) zeigen das umgekehrte Verhalten. Wenn man diese Stoffe den Widerstandskörpern in entsprechenden Mengen einverleibt, erhält man Widerstände, die unter allen Bedingungen bis auf 1—2% konstant bleiben. (A. P. 2 163 067 vom 18/12. 1935, ausg. 20/6. 1939.) STREUBER.

Bertil Stalhane, Stockholm, Schweden, *Spannungsabhängiger elektrischer Widerstand*. Gekörntes CSI wird mit wenigstens zwei chem. Verb. gemischt, die beim Erhitzen unter Bldg. von Phosphaten oder Arsenaten des Al, Fe, Cr oder Zr miteinander reagieren, zu Widerstandskörpern geformt u. gebrannt. (Can. P. 381 656 vom 13/10. 1937, ausg. 30/5. 1939. Schwed. Prior. 17/10. 1936.) STREUBER.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Stabförmiger elektrischer Widerstandsheizleiter* aus Kohle, Graphit oder CSI u. einem diesen umgebenden gasdichten u. an den Heizstäben vakuumdicht verschlossenen keram. Schutzrohr. In den Heizstäben findet während des Betriebes eine ständige Gasabgabe statt, die zur Ausldg. eines inneren Überdruckes u. zur Sprengung des keram. Körpers führen kann. Man kann die Gasabgabe prakt. völlig zum Stillstand bringen, wenn man die Stäbe vor der Ingebrauchnahme in einem neutralen oder reduzierenden Gas oder im Vakuum längere Zeit auf mindestens 1400° erhitzt u. die Berührung zwischen dem Heizstab u. dem keram. Rohr auf größerer Fläche verhindert. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 156 472 Kl. 40c vom 15/4. 1938, ausg. 10/7. 1939. D. Prior. 15/4. 1937.) STREUBER.

Joseph Barry Brennan, V. St. A., *Elektrode für elektrolytische Zellen*. Auf einen biegsamen porösen Träger, z. B. aus Al-Geflecht, Filtrierpapier oder Gewebe (z. B. Gaze) wird Al von sehr hoher Reinheit in fein verteiltem Zustand aufgespritzt. Man erhält dadurch Elektroden, deren wirksame Oberfläche ein Vielfaches der Abmessungen des porösen Grundkörpers beträgt. (F. P. 841 949 vom 9/8. 1938, ausg. 1/6. 1939. A. Prior. 9/8. 1937.) STREUBER.

Canadian General Electric Co. Ltd., Toronto, Can., übert. von: Wilhelm Dunkel, Berlin, *Elektrische Glühlampe* mit einem Glühdraht mit positivem Temp.-Koeff. (K.). In Reihe mit dem Glühdraht ist ein Oxydwiderstand, z. B. aus UO<sub>2</sub>, geschaltet, der bei n. Temp. leitend ist u. einen hohen negativen K. aufweist. (Can. P. 381 669 vom 26/2. 1936, ausg. 30/5. 1939.) ROEDER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken** (Erfinder: **Willem Elenbaas**), Eindhoven, Holland, *Hochdruckmetallampfleuchtröhre*. Bei der Leuchtröhre nach Oe. P. 142 853; C. 1936. I. 1071 kann das Cd ganz oder zum Teil durch Zn ersetzt werden, u. zwar im Verhältnis 1 (Gewichtsteil) Zn: 2 Cd. — Die Farbe des Lichts wird vorteilhafter. (Aust. P. 105 955 vom 16/6. 1938, ausg. 22/12. 1938. D. Prior. 21/6. 1937. Zus. zu Aust. P. 20 534/1934; C. 1939. I. 5116.) ROEDER.

**International General Electric Co. Ltd.**, London, *Leuchtröhre* mit Metalldampf-füllung u. Lumineszenzstoff (I). Der I besteht aus Cd-Borat mit Mn als Aktivator, entsprechend der Formel  $(\text{CdO})_2\text{B}_2\text{O}_3$ , oder aus 41,5 (Gewichtsteilen) CdO u. 11,1  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit 0,4  $\text{MnO}_2$ . Die Herst. des I erfolgt durch Mischung von 100 (Teilen)  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ; 20  $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ; 0,4 Mn-Nitrat u. 0,4 LiCl. Die Mischung wird bei 200° getrocknet, die Nitrate bei 400—500° zers. u. der Stoff dann bei 790—800° 3 Stdn. geglüht. Das LiCl wirkt hierbei als Flußmittel. — Der I hat eine tiefrote Fluoreszenz von hoher Ergiebigkeit u. langer Lebensdauer. (Ind. P. 25 743 vom 11/10. 1938, ausg. 25/2. 1939.) ROEDER.

**Siegmund Loewe**, Berlin, *Indirekt geheizte Kathode*. Der Heizdraht befindet sich in einem Isolierröhrchen (I.), welches von einer Äquipotentialauflage (A.), z. B. aus Ni oder W, umgeben ist. Auf der A. befindet sich die durch Zerstäuben aufgebrachte Emissionsschicht. Um zu verhindern, daß sich das zerstäubte Material auf den freien, von der A. nicht bedeckten Enden des I. absetzt, werden diese Enden mit Graphit bestrichen. (Holl. P. 45 884 vom 30/1. 1933, ausg. 15/6. 1939. D. Prior. 2/2. 1932.) ROEDER.

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Selenleichrichter*. Auf der Se-Schicht wird eine sehr dünne Schicht einer nichtleitenden Se-Verb. angeordnet. (Belg. P. 429 722 vom 16/8. 1938, Auszug veröff. 22/2. 1939.) STREUBER.

**P. R. Mallory & Co., Inc.**, Indianapolis, übert. von: **Charles Marvin Blackburn**, Morgantown, Ind., V. St. A., *Elektrolytkondensator*. Der App. ist in einem Metallbecher untergebracht, der durch drei übereinander angeordnete Deckscheiben abgeschlossen ist, von denen die beiden äußeren aus Phenolformaldehydharz u. die dazwischenliegende aus Weichgummi besteht. (Can. P. 381 894 vom 15/9. 1938, ausg. 6/6. 1939. A. Prior. 24/9. 1937.) STREUBER.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**Karl Stundl**, *Untersuchungen zur Hygiene und Biologie des Wassers von Talsperren*. Talsperren des Ruhrgebietes zeigten bei therm. bedingter Sommerschichtung Abnahme des  $\text{O}_2$  u. Zunahme von  $\text{CO}_2$ , Mn, Fe in den tieferen Schichten. Best. von Keimzahl u. B. coli ergibt im Sommer sehr starke Keimminderung u. völliges Verschwinden von Coli aus dem Zulauf; im Winter gelangt bei gleicher Temp. von Zulauf u. Sperrenwasser der Zulauf bis an die Sperre, so daß bei der zufolge der Temp. geringeren Keimminderung auch dort Coli auftritt. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 122. 103—19. 16/8. 1939. Gelsenkirchen, Hygien. Inst.) MANZ.

**Griessbach**, *Neue Wege auf dem Gebiete der Wasseraufbereitung*. Unter Erhaltung der sauren bzw. bas. Restvalenzen der Ausgangsstoffe u. Einbau bes. austauschakt. Gruppen werden chem. sehr reaktionsfähige Kunstaustauschharze (Wofatite) von Gelstruktur mit großer innerer Oberfläche u. Charakter hochmol. Säuren oder Basen gewonnen, die eine gesteigerte Kapazität (Kalkaufnahmevermögen) u. Neutralsalzsplattung (Menge der in Freiheit gesetzten Mineralsäure als Maß der Säurestärke) besitzen. Es wird die Wrkg. u. Anwendung auf W.-Enthärtung u. Entsalzung usw. erläutert. (Melliand Textilber. 20. 577—79. Aug. 1939. Wolfen.) MANZ.

**P. G. Bird**, *Beseitigung gelöster Salze des Wassers durch Austauschfilter*. Inhaltlich ident. mit der C. 1939. I. 490 referierten Arbeit. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 38. 631—37. 1938. Chicago, Ill.) MANZ.

**F. J. Lammers**, *Kohlezeolithe für Brauwasser*. Es wird die Wrkg. von Kohlezeolithen im Salz- u. in vollem, selektivem Säureaustausch zur Beseitigung der Alkalität aus Brauwasser erläutert. (Mod. Brewer 22. Nr. 1. 48—50. Juli 1939.) MANZ.

**Roy E. King** und **O. M. Smith**, *Umsetzung von Kohlensäure mit dem Zeolith in einem Wasserenthärter*. Bei gleichmäßiger Zus. des Rohwassers ist die Alkalität des Weichmachers zu Beginn der Betriebsperiode höher als im Rohwasser u. nimmt allmählich bis zu einem unter der Rohwasseralkalität liegenden Wert am Ende der Periode ab; freie Kohlensäure ist im Weichwasser erst nicht, später in steigenden, zuletzt über dem Rohwasserwert liegenden Mengen vorhanden. Unter dem Einfl. der  $\text{CO}_2$  erfolgt erst Bldg. eines H-Permutits, der später in steigendem Maße am Enthärtungsvorgang

teilnimmt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **31**. 727—28. Juni 1939. Borger, Tex., Panhandle Power and Light Co. Stillwater, Okla., Agric. and Mechanical College.) MANZ.

**Otto Th. Koritnig**, *Die Gefahren der Dampfkesselreinigung und deren Verhütung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1939. I. 3430 referierten Arbeit. (Dtsch. Wollen-Gewerbe **71**. 1230—31. 31/8. 1939. Graz.) MANZ.

**H. Behrens**, *Korrosions- und Werkstoff-Fragen auf dem Gebiete der Warmwasserversorgung und Zentralheizung*. Im Anschluß an die C. 1939. II. 941 referierte Arbeit von HAASE berichtet Vf. über seine Erfahrungen in den letzten 15 Jahren. Für die zunehmenden Schäden in den Warmwasserbereitungsanlagen ist nicht das Eisen, sondern das W. allein verantwortlich. Vf. macht Angaben über die Betriebskosten der von HAASE genannten 3 Verff. der W.-Behandlung. Verschied. Tatsachen sprechen dafür, dem Magnoverf. trotz der etwas höheren Anschaffungskosten den Vorzug vor den anderen beiden Verff. zu geben. Naheliegend ist ferner der Gedanke, schon das Kaltwasser mit Magnokies zu behandeln. Vf. macht dann noch bautechn. Angaben über Warmwasserbereitungsanlagen u. fordert die Zusammenarbeit von Chemiker u. Ingenieur. (Korros. u. Metallschutz **15**. 261—64. Juli/Aug. 1939. Berlin-Lichterfelde-West.) SKALIKS.

**John Hurley und M. Lovett**, *Die Abwasserreinigung auf überdeckten Filtern*. Inhaltlich ident. mit der C. 1939. I. 3045 referierten Arbeit. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. **1938**. 11—38. Wolverhampton, Sewage Works.) MANZ.

**Ronald Hicks**, *Die Wirkung von Druck auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Abwasser in Gegenwart von Belebtschlamm*. Inhaltlich ident. mit der C. 1939. I. 3045 referierten Arbeit. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. **1938**. Part. II. 39—56. Gravesend, Sewage Disposal Works.) MANZ.

**K. Schilling**, *Die Aufbereitung des Fabrikationswassers durch das Magnoverfahren*. Es werden die bekannten Vorteile der Magnomasse für Filtrierung, Entsäuerung von W. erläutert. (Spinner u. Weber **57**. Nr. 34. 84—86. 25/8. 1939.) MANZ.

**R. Boye**, *Überwachung der Wasserbeschaffenheit*. Es werden die einfachen Methoden der Härte- u. Alkalitätsbest. zur laufenden Kontrolle des Kesselbetriebes erläutert. (Spinner u. Weber **57**. Nr. 34. 76—80. 25/8. 1939.) MANZ.

**Frederick G. Straub und T. A. Bradbury**, *Methode zur Untersuchung von Kesselwässern auf Sprödigkeitsschäden*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 3438 referierten Arbeit. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **38**. 602—15. 1938. Urbana, Ill., Univ.) MANZ.

**Howard E. Chaney**, *Biegsamer Sauerstoffprobenehmer für seichte Flüsse*. Beschreibung einer aus Gummischlauch u. Glasrohr herstellbaren Vorr. zur Entnahme von Sauerstoffproben. (Water Works Engng. **92**. 982. 2/8. 1939. Baltimore, Md., State Dept. of Health.) MANZ.

**G. A. Perley**, *Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in wässrigen Lösungen*. Das zu untersuchende W. soll bei der Probeentnahme etwas kälter sein als die umgebende Luft. Man nimmt 2 Proben zu je 250 ccm u. 1 Probe zu 500 ccm in Flaschen, in die ein Einfüllrohr u. ein Überlauf hineinragen. Durch das Einfüllrohr gibt man 2 ccm alkal. KJ-Lsg. (700 g KOH u. 150 g KJ/l) u. 2 ccm MnCl<sub>2</sub>-Lsg. (412 g MnCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O/l) hinzu, verschließt mit dem Glasstopfen, so daß etwaige Luftbläschen durch das Überlaufrohr entweichen, schüttelt, fügt 2 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1 hinzu u. schüttelt wieder bis zur Lsg. des Niederschlags. Genau 250 ccm der 250-ccm-Probe werden mit genau 250 ccm des unbehandelten W. u. mit 0,5 ccm 0,01-n. KH(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. versetzt u. elektrometr. mit 0,01-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. titriert. Dasselbe geschieht mit genau 500 ccm der 500-ccm-Probe. Der O<sub>2</sub>-Geh. der 250-ccm-Probe wird aus der Differenz zwischen der 500- u. der 250-ccm-Probe ermittelt. 1 ccm 0,01-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,0612 ccm O<sub>2</sub> bei 25° u. 760 mm. Einzelheiten betreffend die elektrometr. Titration u. Abb. der tragbaren App. im Original. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **11**. 240—42. 15/5. 1939. Philadelphia, Leeds a. Northrup Co.) ECKSTEIN.

**L'Auxiliaire des Chemins de Fer et de l'Industrie und Géza Victor Austerweil**, Frankreich, *Enthärten von Wasser unter Verwendung von wasserunlös. organ. bas. Aminoverbb. als Anionenaustauscher gemäß dem Verf. des Hauptpatents*. Geeignete Verb. sind Deriv. von *Aminen* oder *Iminen* der *Cyanursäure*, z. B. [(CN)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NH, Melam u. Mellon sowie deren Deriv. oder Kondensations- u. Polymerisationsprodukten. Vgl. Belg. P. 428 106; C. 1939. II. 700. (F. P. 49 745 vom 22/2. 1938, ausg. 29/6. 1939. Zus. zu F. P. 832 866; C. 1939. I. 2265.) M. F. MÜLLER.

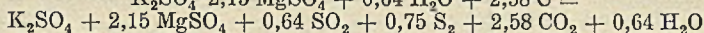
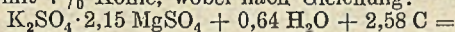
**Robert Hutchison Turnbull**, Calcutta, Bengalen, British-Indien, *Enthärten von Kesselspeisewasser und Beseitigung des Kesselsteins*. Dem W. wird ein Gemisch von Rohrzucker, Traubenzucker u. Tannin u. gegebenenfalls Nelkenöl oder ein anderes äther. Öl oder Ricinusöl oder ein anderes pflanzliches Öl zugesetzt. — Z. B. werden

benutzt 40—60 (Gewichtsteile) Rohrzucker, 30—60 Traubenzucker, 45—100 Tannin, 102—110 W. u. 0,5 bis 1,0 Nelkenöl. Dem Gemisch können außerdem noch zugesetzt werden 2—25% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bis zu 10% Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,25—5% Na-Aluminat oder 1—2% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. (E. P. 507 072 vom 8/12. 1937, ausg. 6/7. 1939.) M. F. MÜLLER.

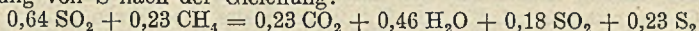
## V. Anorganische Industrie.

**Andrzej Bolewski**, *Verfahren der Schwefelgewinnung unter Berücksichtigung polnischer Verhältnisse*. Überblick über die gebräuchlichsten S-Abbau- bzw. -aufbereitungsverf. u. ihre Anwendungsmöglichkeit für das poln. S-Vork. von Posadza. Das Gestein (Gips, Calcit) schließt 4,63—12,73% Elementar-S ein, kann durch Flotation auf 76,28 bis 86,72% aufbereitet u. der S durch Extraktion gewonnen werden (Verluste 7,77 bis 14,55%). Beschreibung älterer Arbeitsverf. in anderen poln. S-Bergwerken u. deren Verbesserungsmöglichkeiten. (Przegląd chemiczny 2. 512—19. 1938. Krakau, Bergakad.) POHL.

**Wojciech Olpiński**, *Schwefel aus Langbeinit*. Der S des Langbeinit kann durch Auslaugung als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewonnen werden. Das Verf. ist jedoch unwirtschaftlich, so daß gegenwärtig ein anderes Verf. ausgearbeitet wird. Danach behandelt man Langbeinit (mit 10% W.-Geh.) mit 7% Kohle, wobei nach Gleichung:



etwa 15—20% SO<sub>2</sub> u. 70% Elementar-S erhalten werden. Bei der Vermengung des Gases mit CH<sub>4</sub> bei Ggw. eines Katalysators u. Temp.-Erhöhung kann eine weitere Abscheidung von S nach der Gleichung:



erzielt werden, so daß die Gesamtausbeute an S rund 90% beträgt. (Przegląd chemiczny 2. 519—21. 1938. Stebnik, Chem. Forsch.-Stelle.) POHL.

**W. Dominik**, *Die Pyritverarbeitung auf Schwefel*. Vf. bespricht das Verf. von ORKLA (Schmelzung der Pyrite mit Koks, Quarz u. Kalk) u. kommt zu dem Schluß, daß seine Anwendung für Polen nicht ratsam ist. Als günstiger erscheint ihm ein auf folgender Rk. aufgebautes Verf.: 3 FeS<sub>2</sub> + 2 O<sub>2</sub> = Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 6 S + 90 700 cal. Bei der Verwendung von Luft steigt die Temp. nicht über 772°, so daß die Rk. nicht bis zum Ende geht; bei der Verwendung von reinem O<sub>2</sub> hingegen steigt die Temp. zu stark an (1490°), was zum Schmelzen des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> führen könnte. Vf. empfiehlt daher die Verwendung eines Gasgemisches (O<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>), wobei folgende nützliche Nebenrk. vor sich geht: 3 FeS<sub>2</sub> + 2 SO<sub>2</sub> = Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 8 S. Die prakt. Arbeitsführung (im LURGI-Ofen) wird besprochen. (Przegląd chemiczny 2. 543—45. 1938.) POHL.

**Jan Walczyński**, *Die Schwefelsäuregewinnung aus Pyriten*. Allg. über Arbeitsweise u. App. zur Gewinnung von SO<sub>2</sub>-Gas aus Pyriten u. seine Oxydation zu SO<sub>3</sub> nach dem Kontaktverfahren. Von poln. Pyriten sind diejenigen aus dem Vork. von Staszic bes. geeignet. Die chem. Analyse ergab (%): 50,53 S, 44,02 Fe, 0,26 Pb, 0,157 Zn, 0,136 As + Se, 0,157 Sb + Cd, 1,98 SiO<sub>2</sub>, 0,66—1,71 Ca + Ba + Mg u. 1,38 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sie bestehen zu über 98,5% aus Markasit mit nur < 1,5% Verunreinigungen, wie SiO<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw. Beim Rösten wird viel Flugstaub gebildet, der bis zu 6—8% S enthält. Der Kiesabbrand ist hingegen sehr S-arm (0,5—1%) u. Fe-reich (> 65%), so daß er einen vorzüglichen Rohstoff für die Fe-Industrie darstellt; infolge geringer mechan. Festigkeit ist er jedoch nur in Brikettform verwendbar. (Przegląd chemiczny 2. 545—52. 1938.) POHL.

**Czesław Wyszynski**, *Die Gewinnung von Sulfid, Thiosulfat, flüssigem SO<sub>2</sub> und anderen Schwefelverbindungen aus einheimischen Rohstoffen*. In Polen werden die einzelnen S-Verbb. wie folgt hergestellt: Na<sub>2</sub>S durch Schmelzen von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> mit Kohle; NaHS durch H<sub>2</sub>S-Einleitung in NaOH- oder Na<sub>2</sub>S-Lsgg.; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> durch Sättigung einer Sodalslg. mit SO<sub>2</sub> bzw. Umsetzung des gebildeten Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Schmelzen von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder NaOH mit S bzw. durch Oxydation von Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; BaSO<sub>4</sub> bzw. BaS durch Raffinierung von Baryt bzw. Schmelzung desselben mit Kohle bei 600—800°; MgSO<sub>4</sub> durch Behandlung von Langbeinit mit Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; fl. SO<sub>2</sub> durch Adsorption der Röstgase an akt. Stoffe u. Verflüssigen des durch Erhitzen freierw. reinen SO<sub>2</sub>-Gases u. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Einleiten von Cl<sub>2</sub> in geschmolzenen S von 125—137°. (Przegląd chemiczny 2. 552—55. 1938.) POHL.

**Z. Bachleda**, *Fragen der einheimischen Apparatur bei der Herstellung von Schwefelsäure*. Überblick über poln. Werkstoffe, Bauweisen u. Austauschmöglichkeiten einzelner Haupt- u. Hilfsapp. bei der Herst. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach dem Kammer- bzw. Kontaktverf. u. bei der Kiesröstung. (Przegląd chemiczny 2. 558—562. 1938. Welnowie, Fabr. Hohenlohe.) POHL.

**Walerian Kwaśniewski**, *Korrosionserscheinungen bei der Schwefelsäureherstellung nach dem Kammervverfahren*. Überblick über den Angriff des Werkstoffs durch Nitrosäure (mit 4%  $\text{HNO}_3$ -Geh. von 36° Bé) von 45—60° Bé bei 40—80° u.  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Nach poln. Erfahrungen ist der Austausch von Pb durch nichtrostende Stähle oder keram. M. zwar möglich, ergibt aber keinen vollwertigen Ersatz, bes. da säurefeste Stähle, die gegen konz. Säuren oft genügend widerstandsfähig sind, von verd. Säuren, mit denen man es bei der Herst. von Kammersäure zu tun hat, meist stark angegriffen werden. Als Pumpenwerkstoff wird nur Pb mit 10% Sb-Geh. verwendet, während die Ventile u. Klappen aus Pb-plattierter Bronze bestehen (ihre Dienstzeit beträgt 7—10 Monate bzw. 2 Jahre, wonach sie durch Nachschleifen oder Erneuerung des Pb-Überzugs instandgesetzt werden können). (Przegląd chemiczny 3. 327—30. Mai 1939. Szopnice, Hütte „Saeger“.)

FOHL.

**V. G. Lava und I. Olayao**, *Rösten von armem Chromit von den Philippinen zur Herstellung von Natriumbichromat*. Es wurden Röstverss. an Chromit von den Philippinen zur Herst. von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  unter Zusatz von Kalk, techn. Soda u. C-haltigen Stoffen (Holzmehl, Reisschalen) durchgeführt. Als beste Rösttemp. hat sich 800—900° erwiesen. Zur Erreichung der höchsten Ausbeute müssen 85—90% des Gewichtes von Chromit an Soda u. 22—25% Kalk zugegeben werden. Der günstigste Zusatz an Holzmehl beträgt 50% des Erzgewichtes. Die Vers.-Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (Philippine J. Sci. 69. 197—220. Juni 1939. Manila, Bureau of Science, Division of Chemical Research.)

GOTTFRIED.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Hans Baehr und Karl Braus**, Leuna, *Austreibung von Schwefelwasserstoff*. Bei der Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$  aus Gasen mittels alkal. Fl., die  $\text{H}_2\text{S}$  in der Kälte absorbieren u. beim Erhitzen abgeben, wird die zum Entgasen der Fl. notwendige Wärme durch Oxydation des ausgetriebenen  $\text{H}_2\text{S}$  zu elementarem S oder  $\text{SO}_2$  geliefert, wobei die zu entgasende Fl. unter so hohem Druck gehalten werden kann, daß ihr Kp. über dem F. des S liegt. (A. P. 2 168 150 vom 12/6. 1937, ausg. 1/8. 1939. D. Prior. 24/6. 1936.) GRASSHOFF.

**Arthur Fernand Fabre**, Frankreich, *Schwefelsäure aus Sulfaten*. Gemische aus fein zerkleinertem wasserfreiem oder hydratisiertem  $\text{CaSO}_4$  (I) u. NaOH-Lsg. werden in der Hitze u. unter Druck mit  $\text{O}_2$  behandelt. Es bildet sich  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (II) u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . II wird durch Elektrolyse in  $\text{Na}(\text{OH})$  (III) u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von etwa 50° Bé zers. u. III zu erneuter Umsetzung mit I verwendet. (F. P. 842 388 vom 14/2. 1938, ausg. 12/6. 1939.)

HOLZAMER.

**Soc. Générale Métallurgique de Hoboken und Joseph Pierre Leemans**, Hoboken-lez-Auvers, Belgien, *Bleichen von Schwefelsäure*. Gefärbte oder schwarze  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird bei 260—300° der Einw. von  $\text{SO}_3$ -Gas oder in Form von rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterworfen. Diese Behandlung kann in mit Leitblechen ausgestatteten oder mit säurefesten Füllkörpern, z. B. Quarzsteinen, ausgesetzten Türmen erfolgen. Vorteilhaft lassen sich die  $\text{SO}_3$  enthaltenden, 400° heißen Gase aus dem Kontaktprozeß nach Kühlung auf 300° als Bleichmittel verwenden. (E. P. 508 302 vom 24/12. 1937, ausg. 27/7. 1939.)

HOLZAMER.

**Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Quebec, Can., übert. von: **James C. Lawrence**, Moyland, Pa., V. St. A., *Herstellung konzentrierter HF*. 98%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. etwa äquimol. Mengen fein verteilten Mineralfuorides ( $\text{CaF}_2$ ) werden am einen Ende einer langen horizontalen Rk.-Zone eingeführt, in dessen Nähe auch die entwickelten Dämpfe abgezogen werden, während am anderen Ende  $\text{CaSO}_4$  entfernt wird. Die Rk. wird bei überatmosphär. Druck u. bei 140—160° in der Aufgabzone u. bei 310 bis 320° in der Entfernungzone des festen Rückstandes durchgeführt. Aus den entwickelten Dämpfen wird die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ohne Kondensation der Restgase entfernt, die vorerst auf eine über (nicht mehr als 15°) dem Kp. der HF liegende Temp. u. nach dem Entfernen des dabei entstehenden Kondensates auf eine Temp. unter etwa —20°, die noch die Gewinnung der HF in fl. Form gestattet, abgekühlt werden. (Can. P. 382 013 vom 10/2. 1936, ausg. 13/6. 1939.)

DEMMLER.

**Thaddeus F. Baily**, Alliance, O., V. St. A., *Gewinnung von Phosphor aus Rohphosphaten*. Die fein zerkleinerten Rohphosphate werden mit soviel Kohlenstaub gemischt, als zur Red. sämtlicher P-Verbb. zu Phosphor erforderlich ist. Das Gemisch fällt frei durch eine Vertikalkammer, in deren mittlerem Teil es durch einen Lichtbogen so hoch erhitzt wird, daß der Phosphor durch Red. frei wird u. verdampft. Die P-haltigen Gase werden oben bei einer Temp. über dem Kp. des Phosphors abgezogen. Vorrichtung. (A. P. 2 168 312 vom 23/4. 1937, ausg. 8/8. 1939.)

ZÜRN.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: **Edward A. Taylor**, Shaker Heights, O., V. St. A., *Herstellung löslicher Phosphate* durch

Umsetzung von Calciumdimetaphosphat, das durch Einw. von  $P_2O_5$  auf geschmolzenes Rohphosphat erhalten wird, mit  $Na_2SO_4$  oder  $(NH_4)_2SO_4$  in wss. Lösung. (A. P. 2 165 948 vom 21/4. 1937, ausg. 11/7. 1939.) ZÜRN.

Monsanto Chemical Co., übert. von: Frederick C. Jelen, Anniston, Ala., V. St. A., Gewinnung von  $Na_4P_2O_7$  und von Chlor aus  $NaCl$ ,  $P_2O_5$  und Sauerstoff. Die Rk. zwischen den Ausgangsstoffen, die im Verhältnis von 4 Mol Alkalimetall zu 1 Mol  $P_2O_5$  u. 1 Mol  $O_2$  stehen, wird in Abwesenheit von W. bei ca.  $1000^\circ$  durchgeführt. (A. P. 2 167 757 vom 11/7. 1936, ausg. 1/8. 1939.) ZÜRN.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Emile L. Baldeschwieler, Cranford, N. J., V. St. A., Herstellung von  $BF_3$ . Zerkleinertes  $B_2O_3$  u.  $CaF_2$  werden im mol. Verhältnis  $B_2O_3 : CaF_2$  zwischen den ungefähren Grenzen von 0,8—3,0, bes. zwischen 1 u. 2, gemischt u. durch Erhitzen auf etwa  $900$ — $1200^\circ$  geschmolzen, wobei eine beträchtliche Ausbeute an gasförmigem  $BF_3$  (z. B. bei Mol-Verhältnis 2,22  $69,1\%$   $BF_3$ , bezogen auf angewandtes  $CaF_2$ ) erhalten wird, während Calciummonoborat zurückbleibt. (A. P. 2 163 232 vom 28/4. 1937, ausg. 20/6. 1939.) DEMMLER.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: John Emmett Morrow, East St. Louis, und James Robert Wall, Collinsville, Ill., V. St. A., Natrium-Aluminiumfluorid. Flußspat wird bei etwa  $170^\circ$  mit Alkalilsg., z. B. Soda-lsg. u. die entstandene Alkalifluoridlsg. mit Alkalialuminat, z. B. Na-Aluminat u. einem sauer reagierenden Mittel, z. B.  $CO_2$  bei etwa  $50^\circ$  behandelt; nach Abtrennung des ausgefallten Doppelfluorids wird das gebildete  $NaHCO_3$  wieder in  $Na_2CO_3$  übergeführt, das erneut zum Aufschluß von  $CaF_2$  dient. (Can. P. 381 829 vom 26/6. 1937, ausg. 6/6. 1939.) DEMMLER.

Seri Holding S. A., Luxemburg, Herstellung von reinen Metallfluoriden. Das Ausgangsmaterial (z. B.  $BeO$ ) wird mit einem trocknen oder weniger als  $20\%$  Feuchtigkeit enthaltenden HF-Strom im Gegenstrom, vorzugsweise in Mischung mit inertem Gas ( $N_2, CO_2$ ) behandelt u. dabei am Austrittsende der Vorr. am höchsten, am Eintrittsende am geringsten erhitzt; das austretende Gasgemisch wird abgekühlt, kondensiert, das inerte Gas abgetrennt u. in den Prozeß zurückgeführt. Die Ausgangsstoffe werden auf eine Temp. erhitzt, die hoch genug ist, um den Eintritt der Rk. zu gewährleisten, aber niedriger als der F. des gebildeten Fluorids. Statt  $BeF_2$  können so auch die Fluoride von Pb, Mn, Cu, Ni oder dgl. hergestellt werden. Vorrichtung. (F. P. 843 269 vom 10/9. 1938, ausg. 28/6. 1939. It. Prior. 18/9. 1937.) DEMMLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. und Duisburger Kupferhütte, Deutschland, Basische Kupfersalze. Bas. Kupfercarbonat wird mit Cu-Salzen, die das gewünschte Anion enthalten, z. B. mit  $CuSO_4$  oder mit freien Säuren, z. B. mit  $HCl$ , umgesetzt. (F. P. 841 314 vom 28/7. 1938, ausg. 17/5. 1939. D. Prior. 29/7. 1937.) HORN.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Max Paquet, Verwendung der Verbindungen des Cers, Zirkoniums und Titans bei der Fabrikation von Emails für Metalle und für keramisches Material. Zusammenfassender Bericht über die Verwendung von  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  u.  $TiO_2$  in der Emailindustrie. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. II. 1096—1107. 1938.) GOTTFRIED.

S. Evans, Gußeisen für Emaillierzwecke. Überblick über die Zus. u. die Eig. von zu emailierendem Gußeisen unter bes. Berücksichtigung der Vorbereitung der Gußstücke u. der Beschaffenheit der Emailmischungen. Erörterung der Auftragung des Grundemails u. der zweimaligen Auftragung des Deckemails sowie des Auftretens von Fehlern u. deren Verhütung. (Foundry Trade J. 61. 11—12. 6/7. 1939.) HOCHSTEIN.

Karl Kautz, Oxydhaut zwischen gebranntem Grundemail und Eisen. Der Oxydfilm enthält  $FeO$ . Die Abwesenheit von  $FeO$  im Oxydfilm wird durch Zeizen mit alkoh.  $SnCl_2$ -Lsg. angezeigt. Daß der Film  $FeO$  oder  $Fe_3O_4$  bzw. beide Oxyde enthält, ergab sich aus der Tatsache, daß 1.  $H_2$  die Oxyde zu metall.  $Fe$  red., 2. Luft sie zu  $Fe_2O_3$  oxydierte u. zwar in beiden Fällen bei einer Temp., die unter dem Erweichungspunkt des Emails lag. Mkr. Unters. erwies, daß der Oxydfilm typ. Eisenschuppenstruktur besaß. Chem. Unters. ergab, daß der Film im wesentlichen aus  $FeO$  mit kleinen Anteilen an  $Fe_3O_4$  u.  $Fe$  bestand. Röntgenograph. Prüfung dieses Oxydfilms zeigte 4  $FeO$ -Linien, 4  $\alpha$ - $Fe$ -Linien, 2  $Fe_3O_4$ -Linien u. 3 nicht identifizierbare Linien. (J. Amer. ceram. Soc. 22. 247—50. Aug. 1939. Massillon, O., Republic Steel Corp.) PLATZMANN.

—, Matte Emails. Man erhält matte Emails, indem man leicht schm. Emails auf der Mühle mit großen Mengen an Feldspat, Quarz, gebranntem Kaolin, Schamottepulver oder anderen schwer schm. Stoffen versetzt. Bes. bewährt hat sich hierfür fein gemahlener Porzellan. Je feiner die Mahlung ist, um so feiner ist auch die Mattierung.



Weitere Verff. bestehen in der Sandstrahlbehandlung u. im Anätzen mit Säuren. (Glashütte 69. 634—35. 28/8. 1939.) PLATZMANN.

G. Galbiati, *Widerstandsvermögen emaillierter Bleche gegen Stoß*. Bei Ersatz von SnO<sub>2</sub> als Trübungsmittel durch Zirkonsilicat erhält man schlag- u. stoßfestere Emails. (Emailerie 6. Nr. 6. 7—12. Juni 1939.) PLATZMANN.

A. Königer, *Über die Ritzhärteprüfung verschiedener Emails*. In Versätzen, in denen die Kieselsäure durch Borsäure oder Kieselsäure durch Kryolith ausgetauscht wurden, veränderte sich die Ritzhärte solcher Emails nur unwesentlich. Wird die Kieselsäure durch Kalium- u. Natriumoxyd ersetzt, so tritt mit fallendem Kieselsäuregeh. bzw. steigendem Alkalianteil ein deutlicher Härteabfall ein. Ein gleichbleibendes weiches Email entsteht durch den gegenseitigen Austausch von Kalium- gegen Natriumoxyd. Kieselsäure-Tonerdevariationen mit steigenden Tonerdegehh. ergeben einen kräftigen Härteanstieg. Flußspatgehh. von 9% aufwärts bewirken ein rasches Absinken der Härteziffern. — Der Einfl. der Trübungsmittel ist derart, daß eine Härtesteigerung in Richtung Zinn-, Cer-, Titanoxyd u. Na-Antimoniat durch alle Verss., ohne Rücksicht auf die einzelnen Versatzkomponenten, feststellbar ist. Im allg. tritt bei den Trübkörpern Sn u. Ce mit steigendem Trübungsmittelzusatz eine Härtesteigerung ein, während bei Na-Antimoniat mit erhöhten Sb-Anteilen die Härte in der Regel wieder absinkt. Die in den Versatz eingeschmolzenen Trübungsmittel Sn u. Ti erhöhen die Härte solcher Emails erheblich. (Glashütte 69. 465—68. 484—86. 499—501. 515—18. 531—33. Clausthal, Bergakad., Inst. f. Eisenhütten-, Gießerei- u. Emailierwes.) PLATZM.

Hans Freytag, *Die Bedeutung der Strahlungschemie und ihrer Verfahren für die Glaskunde*. Es wird die Vielfalt der Beziehungen der Strahlungschemie zur Glaskunde aufgezeigt u. an Hand zahlreicher Beispiele nachgewiesen, daß eine bewußte Zusammenarbeit auf beiden Gebieten erfolgversprechend ist. Im einzelnen werden behandelt: A. Strahlenabsorption, Luminescenz, strahlungsschem. Veränderungen des Glases, Phototropie, Sondergläser (Strahlenfilter), Strukturunterss., Radioaktivität, Anwendungsgebiete. B. Luminescenzanalyse, strahlungsschem. Nachw.- u. Meßverff., photograph. Verff., lumineszierende Stoffe auf Glas u. lumineszierende Gläser in der Lichttechnik, Strahlungsschutz im glastechn. Betrieb. (Glastechn. Ber. 17. 240—47. Aug. 1939. Frankfurt a. M.) SKALIKS.

H. M. Brandt, *Über Streulichtmessungen an geschliffenen und polierten Glasoberflächen*. (Vgl. C. 1938. II. 745.) Die Vorgänge bei der Lichtstreuung an Gläsern, die Messung der Streuung u. ihre Wiedergabe durch Streukurven (Abhängigkeit der Größe der Lichtstreuung vom Beobachtungswinkel) werden besprochen. (Schleif- u. Poliertechn. 16. 8—11. 1/1. 1939. Hildesheim.) SKALIKS.

W. M. Hampton und W. N. Wheat, *Neuere Entwicklungen bei der Herstellung von optischem Glas*. Fortschrittsbericht. (Rep. Progr. Physics 5. 185—90. 18/8. 1939.) H. ERBE.

K. Fuwa, *Eisenoxyd enthaltende Gläser*. XVIII. *Chemische Eigenschaften der Gläser, in welchen der steigende Gehalt von Kalk durch Eisenoxyd ersetzt wird*. (XVII. vgl. C. 1939. II. 498.) Mittels Gießproben wird die Beständigkeit gegen 20,24% HCl, 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2-n. NaOH u. W. untersucht. Beim Ersatz bis 2% CaO durch Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt sich eine Verbesserung der Haltbarkeit gegen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH-Lsg. u. Wasser. Gegen HCl zeigt sich keine Änderung. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 46. 592. Okt. 1938. [Nach engl. Ausz. ref.] SCHÜTZ.

Lawrence E. Barringer, *Grundlage der Keramik*. Klassifizierung keram. Erzeugnisse u. geschichtlicher Rückblick. (Bull. Amer. ceram. Soc. 18. 275—85. Aug. 1939. Schenectady, N. Y., Gen. Electr. Co.) PLATZMANN.

G. R. Rigby, *Die Absorption von Feuchtigkeit durch keramische Massen*. Es tritt eine physikal. u. eine chem. Einw. ein. Die erstere hängt von der Struktur des Materials, die zweite von der Konst. des Materials ab. Bei niedrig gebrannten Stoffen herrscht der chem. Einfl. vor, während bei hochgebrannten Stoffen die physikal. Einw. Vol.-Schwindung verursacht. (Trans. Brit. ceram. Soc. 38. 411—17. Juli 1939.) PLATZMANN.

D. Ja. Chimotschko und W. S. Artamonow, *Leichte feuerfeste Sägespäne*. Durch laboratoriums- u. betriebsmäßige Verss. erzielte man ein feuerfestes Leichtmaterial, das bei Verwendung eines sehr plast. Tones unter Zusatz von 70% feinen Sägespänen nach einem Brande bei 1250° ein Vol.-Gewicht von 1000 kg/cbm u. eine Wärmeleitfähigkeit von 0,188 kg/Cal/m Grad/Stde. aufwies. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 6. 1649—51. 1938. Schamottefabrik Nr. 16.) V. MINKWITZ.

A. A. Pirogow, *Leichte (wärmeisolierende) feuerfeste und hochfeuerfeste Materialien*. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. I. 1230 referierten Arbeit. (Український Научно-

Исследовательский Институт Огнеупоров и Кислотоупоров [Ukrain. wiss. Forsch.-Inst. feuer- u. säurefeste Mater.] 42. 6—52.) v. MINKWITZ.

Everett F. Hite und Gilbert Soler, *Feuerfeste Stoffe für elektrische Öfen*. Diskussion der einzelnen Ofenarten, ihres Betriebes u. der jeweilig den feuerfesten Auskleidungen zufallenden Aufgaben. (Brick Clay Rec. 94. Nr. 6. 48—54. 95. Nr. 1. 52—54. 1939.) PLATZMANN.

Ivar Sjöström, *Feuerfeste Materialien für die Eisenindustrie*. Zusammenfassende Darstellung. (Jernkontorets Ann. 123. 165—90. 1939.) R. K. MÜLLER.

I. S. Smeljanski, *Die Herstellung von Dinas mit verbesserten physikalisch-chemischen Eigenschaften für die Bögen von elektrischen Stahlschmelzöfen*. Auf Grund der beschriebenen Prüfungsergebnisse kommt Vf. zu folgenden Schlussfolgerungen: 1. die üblicherweise für Elektroöfen zum Stahlschmelzen verwandten Dinaserzeugnisse werden in der Praxis meistens bis zur Grenze ihrer Feuerfestigkeit, oft auch darüber erhitzt. 2. Dinasbögen, die aus dichten zementhaltigen Quarziten mit mindestens 97,5% SiO<sub>2</sub> hergestellt wurden, zeigten hervorragende Eigenschaften. 3. Die Ausführung komplizierter Fassonaustrauungen ist unvorteilhaft. 4. Sehr wesentlich ist eine vorsichtige Behandlung der Bögen bei Transport, Lagerung u. Vermauerung sowie eine sehr sorgfältige Kontrolle der Ausfütterungen im Elektroofen während der ersten 8—10 Schmelzen. Laborverss. zeigten, daß sich aus Otscheretinsk-, Jassinowatsk- u. Owrtschquarziten Dinas mit einer Feuerfestigkeit von 1750—1770° herstellen läßt. (Український Научно-Дослідницький Інститут Огнеупоров і Кислотоупоров [Ukrain. wiss. Forsch.-Inst. feuer- u. säurefeste Mater.] 41. 5—60. Ukrain. Forsch.-Inst. für feuer- u. säurefest Materialien.) v. MINKWITZ.

I. S. Kainarski, *Die Qualität von Kalk und ihr Einfluß auf die Eigenschaften von Dinas*. Die theoret. sowie techn. Grundlagen zur Erzielung einer bestmöglichen Qualität des für die Dinasproduktion benötigten Kalkes werden besprochen. Kalksteine mit einem CaO-Geh. von 52% u. darüber gewährleisten bei richtig geführtem Brande ein Brenngut, das über 90% akt. Kalk enthält. Nach dem Löschen läßt sich aus solch einem Kalk ein hochdisperser Teig herstellen, im Gegensatz zu Materialien, in denen infolge mangelhafter Entsäuerung noch größere Mengen von CaCO<sub>3</sub> übrigbleiben, die eine äußerst grobe Dispersion des Kalkteiges zur Folge haben. Verunreinigungen im Kalk bis zu 6—7% sind nicht nur unschädlich, sondern fördern die Wechselwrgk. zwischen Kalk u. Quarzit. Bei Verss. zeigte es sich, daß die Art des Löschverf. keinerlei Einfl. auf die Güte des Materials ausübt. Die Verwendung von grobdispersen Kalkbrei führt zu örtlichen Kalkansammlungen in der Dinasmasse, was nach dem Brennen ein Auftreten von Fließstellen innerhalb des Scherbens nach sich zieht. Die Feuer- sowohl als auch die mechan. Festigkeit von solchem Dinas sind mangelhaft. Neben den üblichen Verss. mit gelöschtem Kalk wurden auch Dinasmassen unter Verwendung von ungebrannter, feingemahlener Kreide geprüft. Auch dieses Verf. kann bei nötiger Sorgfalt mit Erfolg angewandt werden. Abschließend werden Hinweise für die techn. Behandlung des Kalkes bis zur Herst. der Dinasmassen gegeben. Zu erstreben ist folgende Zus. des ungelöschten Kalkes: CaO + MgO 90% u. darüber, CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub> nicht über 5% u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> nicht über 5%. (Український Научно-Дослідницький Інститут Огнеупоров і Кислотоупоров [Ukrain. wiss. Forsch.-Inst. feuer- u. säurefeste Mater.] Nr. 35. 5—85. Ukrain. Forsch.-Inst. für feuer- u. säurefeste Materialien.) v. MINKWITZ.

A. A. Schumilin, *Trocknen von Hochofensteinen aus niedriggebranntem Schamotte*. Zur Erforschung des Trockenprozesses von niedriggebrannten Schamottesteinen zur Ausfütterung von Hochöfen wurden Labor- u. fabrikmäßige Verss. durchgeführt. Auf Grund der hierbei gemachten Erfahrungen werden Vorschläge über Trockendauer u. -art unter Berücksichtigung der verschied. „Unregelmäßigkeitskoeff.“ gemacht. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 7. 12—17. Jan. 1939. Leningrad, Inst. für feuerfeste Materialien.) v. MINKWITZ.

J. Spotts McDowell, *Gewölbe von Hochtemperaturöfen*. Vf. erörtert die Eigg. der einzelnen zur Auskleidung in Frage kommenden feuerfesten Steine, wie Silicoesteine, Tonerde-Silicoesteine, Magnesitsteine, Chromit- sowie Chromitmagnesitsteine u. Forsteritsteine. (Blast Furnace Steel Plant 27. 592—97; Heat Treat. Forg. 25. 354—59. Juli 1939. Harbison-Walker Refractories Co.) PLATZMANN.

W. D. Ssidorow, *Widerstandsfähige Futter aus Chrommagnesitsteinen für die Sinterzonen von Zementdrehöfen*. Betriebsmäßige Verss. zeigten die vorzügliche Eignung von Chrommagnesitsteinen zur Ausfütterung von Sinterzonen von Drehöfen verschied. Portlandzementfabriken. Wesentlich für die Güte des Futters ist eine äußerst vorsichtige Behandlung der Steine beim Einbringen in den Ofen sowie eine einwandfreie, fugenlose Ausmauerung. Beim Einbrennen des Futters ist darauf zu achten,

daß die sich bildende Schmelze die gesamte Futterfläche gleichmäßig bedeckt. Der so ausgefütterte Drehofen muß möglichst gleichmäßig arbeiten, so daß ein Anhalten oder langsamer Gang vermieden werden. (MOMENT [Zement] 6. Nr. 3. 14—23. März 1939.)

v. MINKWITZ.

**A. F. Robillard**, *Betrachtungen über die Wahl der feuerfesten Stoffe für die Ölfeuerungskessel der Marine*. Es werden zunächst die therm. u. chem. Schäden erörtert, denen die feuerfesten Auskleidungen in Schiffskesseln ausgesetzt sein können. Hierauf wurden die verschied. feuerfesten Materialien, die in Frage kommen, beschrieben. Die Tendenz geht dahin, um chem. schädliche Einww. auszuschließen, möglichst dichte Auskleidungen zu wählen. Bevorzugt werden gegenwärtig Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reiche Stoffe, wie Monosilicate des Al (35% SiO<sub>2</sub>, 61% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (Bull. techn. Bureau Veritas 21. 127—30. Juli-Aug. 1939.)

PLATZMANN.

**Kozaburo Watanabe**, *Untersuchungen über Mischzemente. I. Eigenschaften von Zusätzen und von Mörteln und Betonen aus Zementmischungen*. Unter Mischzement wird die feinverteilte Mischung aus Portlandzement u. Zusätzen verstanden (durch Zusammenmahlen hergestellt). Als Zusätze dienen in der Unters. des Vf.: 1. Ton, 2. entwässertes Ton, 3. kieselsäurereicher weißer Ton, 4. Diatomeenerde, 5. Kayohakudo, 6. vulkan. Asche. Festigkeitsmessungen an Mörteln u. Betonen aus Mischzementen mit diesen Zusätzen ergaben folgendes: Der beste Mischzement wird unter Verwendung von Kayohakudo erhalten. Der Zusatz wirkt um so besser, je mehr lösl. SiO<sub>2</sub> er enthält. Die lösl. SiO<sub>2</sub> bewirkt vor allem hohe Biegefestigkeit. Je mehr lösl. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Zusatz enthält, um so größer ist der günstige Einfl. auf die Frühfestigkeit. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. japan. ceram. Assoc.] 47. 357. Juli 1939. Ube Cement Co. [nach engl. Ausz. ref.]

SKALIKS.

**Kozaburo Watanabe**, *Untersuchungen über Mischzemente. II. Der Widerstand von Mischzementen gegen chemischen Angriff*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die vorst. referierten Mischzemente wurden auf ihre chem. Widerstandsfähigkeit untersucht. Je mehr lösl. Material der Zusatz enthält (bes. lösl. SiO<sub>2</sub>), um so größer ist die chem. Beständigkeit. Zemente mit an lösl. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reichen Zusätzen haben größere Widerstandsfähigkeit gegenüber MgSO<sub>4</sub>-Lsg., aber nur geringe gegenüber Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung. Ein Mischzement durch Zusammenmahlen von Portlandzement u. Zusätzen mit größerem Geh. an lösl. SiO<sub>2</sub> hat verhältnismäßig geringe Widerstandsfähigkeit gegen MgSO<sub>4</sub>-Lsg., ist jedoch gegen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gut beständig. Der Ersatz eines Teiles des Zementes durch Puzzolane hat sich als vorteilhaft erwiesen. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. japan. ceram. Assoc.] 47. 360. Juli 1939. [nach engl. Ausz. ref.]

SKALIKS.

**Marcel Thuilleaux**, *Der Einfluß des Calciumchloridzusatzes zum Anmachwasser der Mörtel und Betone aus französischen Zementen*. An einer Reihe französ. Zemente wurde das Verh. von Mörtel u. Beton aus diesen Zementen unter Zusatz von CaCl<sub>2</sub> zum Anmachwasser festgestellt. Folgende Eig. wurden untersucht: Abbindebeschleunigung, abgegebene Wärmemenge, Schwindung, Druck- u. Zugfestigkeit, Einfl. niedriger Temp., Einfl. auf die Bewehrung, Widerstandsfähigkeit gegen Meerwasser, Ausblühungen. Es wurden Portland-, frühhochfeste u. Hüttenzemente untersucht. Auf Grund der vorliegenden Verss. wird eine Verarbeitungsvorschrift gegeben. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 1938. 228—30. 1939. 12. 31 Seiten bis 136. Juli 1939. Société Solvay.)

SEIDEL.

**Raymond E. Davis, Elwood H. Brown und J. W. Kelly**, *Einige Faktoren, die die Haftung zwischen Beton und Bewehrungsstahl beeinflussen*. Es existiert nach den ausgeführten Verss. offenbar keine fest definierte Beziehung zwischen der Haftfähigkeit u. der Betondruckfestigkeit. Die Haftfestigkeit wird vielmehr bedingt durch die Homogenität der Mischung, die mit dem Bewehrungsstahl in Kontakt ist u. durch volumetr. Änderungen der das Eisen umgebenden Mischung. Die Haftfestigkeit ändert sich sehr stark mit der Zementsorte. Sie ist anfänglich niedriger für eine fette Mischung als für eine magere. Sie ist weiter niedriger für horizontal liegende Eisenbewehrungen als für solche in vertikaler Stellung. Sie ist auch bei runden Eiseneinlagen in horizontaler Lage niedriger als bei vierkantigen. Durch Rütteln des Betons während des Abbindens des Zementes kann sie erheblich gesteigert werden. Durch abwechselndes Gefrieren u. Tauen sowie durch wechselndes Annässen u. Trocknen wird die Haftfestigkeit merklich erniedrigt. Bei trockenem Beton ist die Haftfestigkeit größer als bei feuchtigkeitsgesättigtem. Werden Zemente verwendet, die einen Zusatz von Triäthanolisalzen u. lösl. Calciumchloridsalzen der Sulfonigninsäuren enthalten, so wird ebenfalls eine erhöhte Haftfestigkeit erhalten. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 38. 394—409. 1938. Berkeley, Univ. of California.)

PLATZMANN.

**M. O. Withey**, *Faktoren, die das Widerstandsvermögen gegen Gefrieren und Tauen von Rüttelbeton aus gebrochenem Dolomit beeinflussen*. 100 Betonprismen verschied. Zus.

wurden auf ihr Widerstandsvermögen bei 150-maligem Gefrieren u. Auftauen untersucht. Die Widerstandsfähigkeit ergab sich aus der Best. der Biege- wie Druckfestigkeit im n., gefrorenen u. aufgetauten Zustande. Weiter wurden Expansion u. Gewichtsverlust bestimmt. Ein Beton, der keine oder geringe Schäden aufwies, besaß folgende Eigg.: W.-Zementfaktor 0,54, Setzmaß 0,625 cm,  $4\frac{3}{4}$  Sack Zement je Kubikyard. Mischungen mit niedrigerem Zementgeh. oder nassere Mischungen mit höherem Zementgeh. waren weniger widerstandsfähig. Die Best. der Biegefestigkeit erwies sich als eine empfindliche Prüfmeth. bei der Ermittlung des Widerstandsvermögens gegen Gefrieren u. Tauen. (J. Amer. Concrete Inst. 10. 553—60. Juni 1939. Madison, Univ.) PLATZM.

**László Müller**, *Die Einwirkung von Grundwässern auf Betonrohre*. An verschied. Stellen der Stadt Székesfehérvár wurden Grundwasserproben gezogen, um die Ursache der schnellen Zerstörung von Betonrohren festzustellen. In 80 Proben konnte aggressive Kohlensäure nicht nachgewiesen werden, doch ließ sich zeigen, daß offenbar der hohe Sulfatgeh. die Ursache der Zerstörungen war. Nur 20 Proben enthielten weniger als 300 mg SO<sub>2</sub>/l. (Kísérletügyi Közlemények [Mitt. landwirtsch. Versuchsstat. Ung.] 41. 147—48. 1938. Székesfehérvár, Ungarn, Kgl. ungar. landwirtschaftliche Vers.-Station. [Orig.: ung.; Ausz.: engl.]) PLATZMANN.

**Paul O. Blackmore**, *Dauerhafte Farben auf Betonflächen*. 1400 Betonproben verschied. Zus. u. Nachbehandlung wurden hergestellt u. im Alter von 14 Tagen mit Grund- u. Deckfarben gestrichen. 9 Grund- u. 9 Deckfarben wurden in allen Kombinationen erprobt. Außerdem wurden die Grundfarbe auch als Deckfarbe auf der Grundfarbe u. die Deckfarben als Grundfarbe erprobt. Als Farbstoffe wurden verwendet: Oxydrot, Toluidinrot, Ultramarinblau, Chromgelb, Chromoxyd, Weiß. Die Anstriche wurden 3 Jahre der Einw. des Wetters ausgesetzt auf einer Dache in Cincinnati. (J. Amer. Concrete Inst. 10. 545—51. Juni 1939. Cincinnati, O., Ault & Wiborg Corp.) PLATZMANN.

**R. H. Evans**, *Die Beziehung zwischen den elastischen Konstanten für künstlichen Stein*. An Kunststeinen aus Zement, Sand u. Kies in den Mischungsverhältnissen 1:1:2, 1:2:3 u. 1:3:5 wurden die Beziehungen zwischen den elast. Konstanten bei Druck u. Zugbelastung, sowie bei Torsion gemessen. Die Vers.-Ergebnisse sind graph. dargestellt. (Proc. Leeds philos. lit Soc., sci. Sect. 3. 569—75. Mai 1939. Leeds, Univ., Civil Engineering Dep.) GOTTFRIED.

**J. A. Taylor**, *Ein kleiner elektrischer Flammenbogenofen zum Schmelzen und Gießen von Gläsern und korrodierenden Schlacken*. Um den früher angegebenen Gasofen (vgl. BARRETT u. TAYLOR, C. 1936. I. 3738) zu ersetzen, wurde ein elektr. Flammenbogenofen konstruiert. Der Ofen arbeitet schnell u. schm. schwierige Stoffe leicht. Die Vorteile des Schmelzens durch Strahlung u. die Bequemlichkeit, mit der Probestücke in reinem Zustande hergestellt werden können, werden beschrieben. (Bull. Amer. ceram. Soc. 18. 297. Aug. 1939. State College, Pa., Penn. State College, Miner. Ind. Exper. Stat.) PLATZMANN.

**J. A. Cahour**, *Deformation von Glasfäden durch Zug. Anwendung auf die Untersuchung der Viscosität des Glases bei tiefen Temperaturen*. Zusammenfassender Bericht. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. II. 1050—56. 1938. Nancy, Faculté des Sciences, Inst. de Minéralogie.) GOTTFRIED.

**H. L. Crook**, *Das Viscosimeter in der Werkspraxis*. Ein Viscosimeter mit rotierendem Zylinder wurde bei dem Fabrikationsproblem der Entw. eines Glases mit wachsender chem. Festigkeit eingesetzt. Für den Austausch von Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, MnO, CaO + ZnO gegen SiO<sub>2</sub> wurden die Veränderungen der Viscosität im absol. Maß bestimmt. Der Verlauf der Viscositätstemp.-Kurve im Verarbeitungsintervall wird behandelt. Ferner werden noch einige Messungen an Opalgläsern mitgeteilt. Die Eichung des Viscosimeters auf Absolutwerte sowie der Aufbau werden beschrieben. (J. Soc. Glass Technol. 23. 82—107. April 1939.) SCHÜTZ.

**B. Tavasci**, *Struktur von porösen, keramischen Materialien*. VI. schlägt vor, bei der mkr. Unters. von porösem keram. Material nicht mit Dünnschliffen zu arbeiten sondern im Auflicht. Die Technik wird beschrieben u. an einigen Verss. erläutert. Untersucht wurden die physikal. u. chem. Änderungen eines Toncs beim Erhitzen auf verschiedene Temp. bis zu 1600°. (Chim. e Ind. [Milano] 21. 329—37. Juni 1939. Mailand, Politecnico, Labor. Geotecnico-Labor. Prove Materiali.) GOTTFRIED.

**Kimbe Tyudyo**, *Untersuchungen über die Zementfeinheit*. I. Unter Benutzung eines Windsichters wurde Zement in verschied. Fraktionen getrennt. Die Zementkörner wurden mkr. genau abgemessen u. statist. untersucht. Die Ergebnisse waren folgende: Die Zementkörner haben unregelmäßige Formen, aber die Volumina der zu gleichen Zeiten windgesichteten Körner sind untereinander gleich. Zwischen der 3. Wurzel aus dem durchschnittlichen Vol. eines Kornes u. der durchschnittlichen Windgeschwindigkeit

keit besteht das GOLDSTEINSche oder das OSEENSche Gesetz. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. japan. ceram. Assoc.] 47. 248—53. Mai 1939. Tokio, Asano Portland Zement A.-G. [nach dtsh. Ausz. ref.] SEIDEL.)

**Kimbe Tyudyo**, *Untersuchungen über die Zementfeinheit*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat das Kornzerlegungsvermögen der verschied. Sichter untersucht u. seinerseits ein neues Verf. entwickelt, wobei auf Schnelligkeit der Ausführung u. Genauigkeit der Meßergebnisse bes. Wert gelegt wurde. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. japan. ceram. Assoc.] 47. 297—302. Mai 1939 [nach dtsh. Ausz. ref.] PLATZMANN.)

**Kimbe Tyudyo**, *Untersuchungen über die Zementfeinheit*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. hat den Zweck, ein rechner. Verf. zur Best. der spezif. Zementoberfläche auszuarbeiten. Es wurde daher zunächst die äußere Form der Zementteilchen u. die Kornverteilung bestimmt. Die äußere Form der Zementpartikel ist unbeschadet ihrer Größe ziemlich ähnlich. Das Vol. eines Zementteilchens beträgt etwa 82% des Ellipsoids, das dieses Teilchen umgibt. Der Kornverteilungszustand  $R(x)$  wird durch die Formel  $e^{-kxn}$  gekennzeichnet. Hierbei sind  $k$  u.  $n$  dem jeweiligen Zement eigene Konstanten. Für 15 verschied. Zemente lag der Wert von  $n$  zwischen 0,921 u. 1,089. Auf dieser Grundlage läßt sich nunmehr die spezif. Oberfläche berechnen. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. japan. ceram. Assoc.] 47. 361—65. Juli 1939. Tokio, Asano Portlandzement A. G. [nach dtsh. Ausz. ref.] PLATZMANN.)

**C. Dinger, A. Kind, W. Schütz und A. Dietzel**, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bis zu hohen Temperaturen*. Es wird eine Meßeinrichtung beschrieben, die die Wärmeleitahlen von feuerfesten Steinen bis zu etwa 1400° genügend genau u. schnell zu bestimmen gestattet. Das Grundprinzip des Verf. ist eine Hohlzylinderanordnung mit Innenheizung u. calorimetr. Energiemessung. 7—8 Prüfkörper übereinander bilden den gesamten Zylinder. Um die Säule von Prüfkörpern liegt das W.-Calorimeter, von denen nur der mittlere zur Wärmemengemessung dient. Als Heizelement dient ein Kohlestab, der sich, von Kohlegrieß umgeben, in einem Sillimanitrohr befindet. Das Rohr wird von bes. konstruierten Graphitkappen abgedichtet. (Ber. dtsh. keram. Ges. 20. 347—62. Aug. 1939. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Silicatsforschung.) GOTTFRIED.

**S. E. C. I. Società Elettrotecnica Chimica Italiana**, Mailand, Italien. *Glaser für Metalle, besonders für Widerstandsspulen*, bestehend aus PbO (7—14%), SiO<sub>2</sub> (nicht unter 35), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5—10). Beispiel: 9% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12 PbO, 10 B(OH)<sub>3</sub>, 61 SiO<sub>2</sub>, 3 CaO, 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Schwz. P. 202 256 vom 15/6. 1937, ausf. 1/4. 1939.) MARKHOFF.

**People of the United States**, übert. von: **Ben F. Powell**, Custer, S. D., V. St. A., *Verhinderung des Durchsickerns von Grundwasser durch Erdwerke und Dämme*. Durch Bohrlöcher, die oberhalb der Sickerstellen bis zu den Grundwasseradern geführt worden sind, wird eine hochviscose Gellsg. von *Bentonit* unter Druck eingeführt. Z. B. wird eine 5—15%ig. wss. Mischung von Bentonit mit W. benutzt. (A. P. 2 159 954 vom 13/4. 1937, ausf. 23/5. 1939.) M. F. MÜLLER.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

—, *Kontinuierliche Herstellung von Superphosphat*. Eine erprobte App. zur kontinuierlichen Superphosphatherst. wird an instruktiven Abb. besprochen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 14. 112—14. März 1938.) GRIMME.

**W. N. Panfilow**, *Zusammensetzung der aus an R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichem Rohmaterial hergestellten Ammophosdüngemitteln und Methoden zu ihrer Analyse*. Das aus den an R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichen ВЛАТКА-Phosphoriten hergestellte Ammoniumphosphat (Ammophos) enthält 33,0% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10,9% N, 15,0% SO<sub>3</sub> u. 18,3% R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dunkle Körner im Ammophos sind reicher an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als helle. Der im W. unlösl. Teil im Ammophos beträgt 35,5%. Komplexe Eisen- u. Aluminiumsalze im Ammophos enthalten schwer lösl. N. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсекто-фунгицидам им. Самоилова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1938. Nr. 141. 96—98.) GORD.

**L. I. Korolew**, *Feldversuche mit Ammophosdüngemitteln aus verschiedenen Rohstoffen*. Die Wrkg. von Ammophos mit geringem Geh. an R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf den Ertrag war in vielen Fällen stärker als die von dem mit höherem Geh. an R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den übrigen Fällen war die Wrkg. etwa die gleiche. Die Wrkg. von Komplexverb. NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>[Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] u. a. war viel geringer als die von gutem Ammophos, ja in manchen Fällen versagten diese Verb. vollkommen. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсекто-фунгицидам им. Самоилова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1938. Nr. 141. 120—26.) GORDIENKO.

**L. I. Korolew**, *Feldversuche mit Eisen- und Aluminiumphosphaten*. Die Verss. bezweckten, die Wrkg. der Eisen-, Aluminiumphosphate u. ihrer Komplexverb. mit der von Mono-, Di- u. Tricalciumphosphaten zu vergleichen, wobei als Vers.-Boden lehmiger Podsolboden (I) u. Tschernosjemboden (II), als Vers.-Pflanze Hafer u. Zuckerrüben dienten. Vers.-Ergebnisse: I: Die Wrkg. von Mono-, Di- u. Tricalciumphosphaten zeigte untereinander keinen wesentlichen Unterschied (= 100), die von Eisenphosphat stellte sich entsprechend auf 63 u. von Aluminiumphosphat auf 54. II: Die beste Wrkg. zeigte Monocalciumphosphat (= 100), Tricalciumphosphat stand mit 60 an der 3. Stelle; die Wrkg. von Eisenphosphat stellte sich hier entsprechend auf 44 u. von Aluminiumphosphat auf 36; die Wrkg. von  $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$  u. von  $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]$  betrug im Durchschnitt ca. 50% von der von Mono- u. Dicalciumphosphat. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсекто-фунгицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1938. Nr. 141. 118—20.) GORDIENKO.

**D. L. Asskinasi und D. M. Cheifetz**, *Eisen- und Aluminiumphosphate als  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Quelle für Pflanzen*. Es wurden die Eigg. u. die Assimilierbarkeit für Pflanzen der Phosphate von Sesquioxiden ( $\text{FePO}_4$ — $\text{AlPO}_4$ ) untersucht, welche unter bestimmten Bedingungen in bezug auf das Verhältnis  $\text{R}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ , auf Trocknungstemp., pH usw. hergestellt wurden. Die bei pH = 2,5—3,5—6,0 durch  $\text{NH}_3$  bzw. durch Kalkwasser gefällten Präpp.  $\text{RPO}_4$  besitzen nur geringe Löslichkeit in 2%ig. Citronensäure, lösen sich jedoch vollständig in PETERMANN'S Lösung. Die Löslichkeit von  $\text{P}_2\text{O}_5$  verändert sich in pH-Grenzen 3,0—6,5 fast nicht. Die an Sesquioxiden reichen Präpp. zeigen niedrigen Geh. an wasserlösl.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Bei Vegetationsverss. erwies sich  $\text{FePO}_4$  den Pflanzen weniger zugänglich als  $\text{AlPO}_4$ . (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсекто-фунгицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1938. Nr. 141. 47—66.) GORDIENKO.

**N. M. Ssannikowa**, *Eisen- und Aluminiumphosphate als  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Quelle für Pflanzen (Bodenkulturen)*. Die nach der modifizierten Meth. von WEINLAND u. ENSGRABER hergestellten Phosphate von Sesquioxiden (Fe, Al) zeigten nur geringe Löslichkeit im W., höhere in Citronensäure u. vollständige in alkal. Lsg. von PETERMANN (mit Ausnahme von dem bei pH = 4,7 hergestellten Fe-Phosphat). Vegetationsverss. zeigten, daß auf sauren Böden die Wrkg. der  $\text{R}_2\text{O}_3$ -Phosphate geringer war als die des Ammoniumphosphats, u. daß sie sich derjenigen von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  u. Phosphorit näherte; auf neutralen bzw. schwach sauren Böden war dieser Unterschied geringer. Al-Phosphate erwiesen sich fast auf allen untersuchten Böden vorteilhafter als Fe-Phosphate. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсекто-фунгицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1938. Nr. 141. 70—76.) GORDIENKO.

**A. W. Ssokolow, L. I. Obolenskaja und N. W. Koschelkowa**, *Einfluß von Eisen- und Aluminiumoxyden auf die Qualität von Ammophosdüngemitteln (Sandkulturen)*. Die Bldg. von Komplexsalzen der Sesquioxide bei der Ammophosherst. führt zur Erhöhung des Geh. an wasserunlösl.  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Dünger. Dies bedingt eine Minderung seiner Wrkg. auf den Ernteertrag. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсекто-фунгицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1938. Nr. 141. 98—104.) GORDIENKO.

**L. I. Obolenskaja**, *Einfluß von Eisen- und Aluminiumoxyden auf die Qualität von Ammophosdüngemitteln (Bodenkulturen)*. Bei Verss. mit Ammophosdüngemitteln verschied. Qualität auf gewöhnlichem Tschernosjem-, ausgelaugtem Tschernosjem- u. lehmigem Podsolboden verteilte sich ihre Wrkg. auf die Ertragssteigerung, von höchster zur geringsten Wrkg. angeordnet, wie folgt: Ammophos mit geringem Geh. an  $\text{R}_2\text{O}_3$  — Ammophos mit höherem Geh. an  $\text{R}_2\text{O}_3$  u. Superphosphat — komplexe Salze  $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$  u.  $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]$ , sodann  $\text{AlPO}_4$  u.  $\text{FePO}_4$ . Die Nachwrkg. von schwer lösl. Phosphaten (im 2. Vers.-Jahr) war besser als ihre Wrkg. in dem 1. Jahre. Auf Podsolboden wurde die Wrkg. von Komplexsalzen u.  $\text{AlPO}_4$  durch Kalkung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  erhöht. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсекто-фунгицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1938. Nr. 141. 104—17.) GORDIENKO.

**E. J. Russell**, *Fortschrittsbericht über Pflanzenproduktion*. Maßnahmen zur Erhöhung der Pflanzenproduktion durch intensive Kultur u. Düngung. (Chem. and Ind. 58. 644—48. 8/7. 1939.) GRIMME.

**R. M. Woodman**, *Untersuchungen über Pflanzenernährung: Der Einfluß verschiedener Kalkgaben auf Sandkulturen von Salat*. (Vgl. C. 1939. II. 1949.) Bei K-Mangel wurden kleine Pflanzen erhalten, die zunächst dunkler grün waren als die mit K gezogenen, später jedoch die bekannten Chloroseerscheinungen zeigten sowie Trocknen u. Abfallen der Blätter. Schon sehr geringe K-Gaben brachten n.-wüchsige Pflanzen, nur das Vertrocknen der Blätter konnte erst durch etwas höhere Gaben

vermieden werden. Die notwendigen K-Gaben (deren Erhöhung keine wesentlichen Ertragssteigerungen brachte) sind infolge der leichten Verwertbarkeit in Sandkultur gegenüber den für den Boden empfohlenen Gaben gering. (Soil Sci. 48. 101—08. Aug. 1939. Cambridge, Univ.)

LINSER.

**Cecil H. Wadleigh**, *Der Einfluß veränderter Kationenverhältnisse auf das Wachstum junger Baumwollpflanzen*. W.-Kulturvers. mit verschied. Anteilen von K, Ca, Mg u. Fe zeigten eine direkte Abhängigkeit des Wachstums von der K-Versorgung, dagegen umgekehrte Abhängigkeit von der Fe<sup>+++</sup>-Versorgung. Ca<sup>++</sup> u. Mg<sup>++</sup> hatten keine bedeutenden Wirkungen. Die pH-Änderungen stehen in umgekehrter Beziehung zum K/Fe-Verhältnis. (Soil Sci. 48. 109—20. Aug. 1939. Arkansas, Agric. Exp. Station.)

LINSER.

**A. B. Rubaschow**, *Die Rolle einer gründlichen Düngung des Bodens bei der Steigerung seiner Fruchtbarkeit und bei der Ausnutzung der Nährstoffe durch Zuckerrüben und Nachfrüchte*. Bei Gaben von organ. Düngung in Höhe von über 100 t/ha (Stallmist u. Torf) u. von Mineraldüngung (190—424 kg/ha N, 157—307 kg/ha P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 210—530 kg/ha K<sub>2</sub>O) zu Zuckerrüben auf podsoligem Boden erzielte man auf den nicht bewässerten Parzellen Erträge von 308—340 dz/ha u. auf den bewässerten solche von 500—600 dz/ha u. darüber. Als Nachfrüchte folgten dann Hafer u. Klee, welche Erträge von 30—40 dz/ha Korn u. 26—33 dz/ha Heu (im Aussaatjahre) brachten. Der Geh. an organ. Stoffen u. an wasserbeständigen Aggregaten in der Bodenkrume stieg mit der Zeit um 1½—2 mal, wodurch die Luftkapazität des Bodens auf einem für die Kulturen günstigen Stand im Laufe der ganzen Vegetationsperiode blieb. Das auf dem reichlich gedüngten Boden gezüchtete Korn war an N, P u. K bedeutend reicher als das auf dem weniger stark gedüngten. Bei einem Überschuß von Nährstoffen verlängerte Hafer seine Vegetationsperiode um 8—10 Tage. (Научные Записки по Сахарной Промышленности. Агрономический Выпуск [Wiss. Nachr. Zuckerind., agronom. Ausg.] 15. Nr. 3/4. 145—60. 1938.)

GORDIENKO.

**W. G. Ogg**, *Torf*. Zusammenfassende Darst. über die chem. Zus. u. Eigg. der einzelnen Torfarten, über die landwirtschaftliche u. industrielle Nutzung sowie über die landwirtschaftliche Nutzung von Torfländereien. (Chem. and Ind. [London] 58. 375—79. 22/4. 1939. Aberdeen, Macaulay Inst. for Soil Research.)

WA. SCHULTZE.

**S. P. Krawkow**, *Probleme des Humus*. Überblick über den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse von Entstehung, Zus. u. Natur des Humus u. seine Bedeutung für Probleme der Bodenkunde. (Ученые Записки Ленинградского Государственного Университета. Серия Химических Наук [Ann. Leningrad State Univ., chem. Ser.] 3. 201—09. 1937.)

R. K. MÜLLER.

**A. Musierowicz**, *Der Säuregrad des Bodens*. Vf. unterscheidet den durch H<sub>2</sub>-Ionen hervorgerufenen u. den potentiellen (Austausch-) Säuregrad des Bodens. Überblick über Bodensäuerung u. ihre Ursachen (Einfl. der Düngung auf den Säuregrad des Bodens). Aufbau von Adsorptionskomplexen im Boden u. die möglichen Einzelreaktionen. pH-Best. im Boden u. seine Pufferwirkung. Einfl. des Säuregrads auf die physikal. Bodeneigg. sowie auf den Verlauf mikrobiol. Vorgänge u. die Entw. der Pflanzen. (Uprawa Roślin Nawożenie [Plant Cult. Fertilizers] 9. 197—228. Mai/Juni 1939.)

POHL.

**Robert L. Starkey** und **P. K. De**, *Eine neue Gattung von Azotobacter*. Isolierung einer neuen Art aus ind. Böden mit einem pH von 4,9—5,2, die den Namen *Azotobacter indicum* nov. spec. erhält. Eingehende Beschreibung. Die pro g Substanz gebundene N-Menge betrug für Rohrzucker 13 mg, für Glucose 10 mg u. für Mannit 6,5 mg. (Soil Sci. 47. 329—43. April 1939. New Jersey, Agricultural Experiment Station, u. Ind., Dacca Univ.)

WA. SCHULTZE.

**P. H. H. Gray** und **C. B. Taylor**, *Mikrobiologische Untersuchung von Appalachen-Podsolböden*. IV. Glucosezersetzung in vorbehandelten Böden. (III. vgl. C. 1936. II. 2598.) Die Behandlung der Böden mit alkalisierenden Mitteln ergab, daß CaCO<sub>3</sub> die CO<sub>2</sub>-Bldg. aus Glucose begünstigt, während Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sie herabsetzt. (Canad. J. Res., Sect. C 17. 147—53. Mai 1939. Quebec, Can., Macdonald College.)

GRIMME.

**Jorma Kivekäs**, *Von den Stickstoffsubstanzen des Bodens*. Vf. gibt eine gedrängte Darst. der bisherigen Ergebnisse der Erforschung der Bodenstickstoffsubstanzen bes. im Hinblick auf ihre Bedeutung für die Beurteilung der Bodenfruchtbarkeit. Bei eigenen Unters. konnte er (in Waldbodenauszügen) neben den bereits bekannten eiweißartigen u. Eiweißzerfallstoffen auch noch (bis zu etwa 10% vom gelösten N) andere Stickstoffverb., vornehmlich Amine, wie Trimethylamin, Cadaverin, Putrescin u. a. nachweisen, die jedenfalls durch bakterielle Tätigkeit aus den entsprechenden Aminosäuren hervorgegangen sind. Weiter stellte Vf. fest, daß die wss. Bodenauszüge vom pH abhängig sind u. daß mit einer Veränderung desselben nach der alkal. Seite ihr Geh. an N-Verbb. anstieg, doch verspricht er sich noch mehr Erfolg vom Ausziehen mittels wasserfreier Ameisensäure, wobei 60—70% vom Gesamt-N erfaßt werden u.

die Verbb. verhältnismäßig unverseht in Lsg. zu gehen scheinen. (Suomen Kemistilehti 11. A. 146—50. 1938. [Orig.: finn.] SCHWARZ-OTAVA.)

**E. H. Toole und E. A. Hollowell**, *Die Wirkung verschiedener Temperaturen auf die Keimung mehrerer einjähriger Winterkleearten.* (J. Amer. Soc. Agron. 31. 604—19. Juli 1939.) JACOB.

**Günter Kloos**, *Untersuchungen über Temperaturnachwirkung bei Nicotiana tabacum und rustica.* Bei Saatgut- oder aber Keimpflanzenbehandlung wirkt hohe (30°) Temp. wachstumsfördernd. Ertrag u. Güte des Tabaks werden durch Anzucht bei hohen Temp. günstig beeinflusst. Die Temp.-Nachwirkungen äußern sich bei den *tabacum*-Sorten nur in vegetativen Veränderungen, bei den *rustica*-Sorten dagegen auch in Entw.-Beschleunigung. (Landwirtsch. Jb. 88. 759—827. 1939. Forchheim, Reichsanst. f. Tabakforsch., u. Halle a. S.-Wittenberg, Univ.) LINSER.

**Alvin W. Hofer und Herbert C. Hamilton**, *Saatgutsterilisierung.* Bei der Auswahl u. Testung von Saatgutdesinfektionsmitteln muß man darauf Rücksicht nehmen, ob man nur die oberflächlich anhaftenden Keime, oder auch in die Mikropyle eingedrungene, z. B. Rhizobium, abtöten will. Im ersteren Falle kann man mit stark wirkenden organ. Hg-Verbb. arbeiten in Abwaschverff., im zweiten Falle empfiehlt sich das Einlegen in Chlorwasser, welches die Keimkraft der Samen nicht zerstört. (Proc. Soil Sci. Soc. America 2. 253.) GRIMME.

**R. P. Tucker**, *Die relative Löslichkeit von Bleiarsenaten und Calciumarsenaten.* Untersucht wurde der Einfl. von CO<sub>2</sub>, u. zwar in Konz. wie es in der Atmosphäre vorkommt, von lösl. Chloriden u. der Hydrolyse auf die Löslichkeit von Pb- u. Ca-Arsenaten. Ergebnisse: *Bas. Pb-Arsenat* ist widerstandsfähig gegen Hydrolyse, die Löslichkeit wird durch CO<sub>2</sub> u. lösl. Chloride nicht beeinflusst; *Dibleiarsenat* unterliegt weder der Hydrolyse, noch hat CO<sub>2</sub> einen Einfl. auf die Löslichkeit, dagegen wird diese durch lösl. Chloride beeinflusst; auf die Löslichkeit von *bas. Ca-Arsenat* übt das in der Atmosphäre vorhandene CO<sub>2</sub> einen merkbaren Einfl. aus. Weiter wurde festgestellt, daß die As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Komponente, wenn sie in geringer Menge in lösl. Form als Verunreinigung vorhanden ist, die tox. Wrkg. von *bas. Pb-Arsenat*, *Dibleiarsenat* u. *bas. Ca-Arsenat* auf das Blattwerk sehr ungünstig beeinflusst. (Bull. Dep. Agric., State Calif. 28. 276—83. April 1939. Sacramento, Cal., State Deptm. of Agriculture.) GOTTFRIED.

**Hubert Martin**, *Fortschrittsbericht. Fungicide.* Bericht über neueres Schrifttum. (Chem. and Ind. 58. 641—43. 8/7. 1939.) GRIMME.

**J. T. Martin und F. Tattersfield**, *Fortschrittsbericht. Insekticide.* Besprochen werden Fraß- u. Kontaktinsekticide, Räucher- u. Abwehrmittel. (Chem. and Ind. 58. 635—40. 8/7. 1939.) GRIMME.

**A. Osterwalder**, *Prüfung von Peronosporabekämpfungsmitteln im Sommer 1938.* Die Prüfung erstreckte sich auf die Mittel Cupronox, 2005 W u. Neo Nospra, welche als wirksamen Bestandteil CuOCl enthalten, Sulfonit 111, eine Schwefelverb., Sulphonat B u. Sandovit, welche nur als Netzmittel in Betracht kommen. Ergebnisse im Original. (Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau 48. 244—49. 8/7. 1939.) GRIMME.

**Hans Wenzl**, *Die Bekämpfung der Cercospora-Blattfleckenkrankheit der Rübe.* Vfl. empfiehlt Spritzungen mit Kupferkalkbrühe. (Zuckerrübenbau 21. 99—101. Juli 1939. Wien.) GRIMME.

**S. Marcovitch und W. W. Stanley**, *Neues über Kryolithspritzrückstände.* Vff. stehen auf dem Standpunkte, daß im Kryolith ein äußerst wirksames Insekticid vorliegt, das unschädlich für die Pflanze selbst ist. Eine Schädigung durch Spritzrückstände beim Verzehr ist ausgeschlossen. (J. econ. Entomol. 31. 480—82. Aug. 1938. Knoxville, Tenn.) GRIMME.

**C. W. Murray und A. Lloyd Ryall**, *Entfernung von Phenothiazinspritzrückständen von Äpfeln.* Prakt. Waschverss. zeigten, daß durch die übliche Waschung mit HCl (1,5%/ig) bzw. Wasserglas + HCl die Rückstände der Phenothiazinspritzung auf Äpfeln um ca. 85% red. werden. (Ind. Engng. Chem., News Edit. 17. 407. 20/6. 1939. Washington, D. C.) GRIMME.

**Joseph M. Ginsburg und Louis E. Perlgut**, *Chemische Reaktionen von Bleiarsenat-Kalk-Schwefelspritzmitteln.* Die chem. Umsetzungen in Pb-Arsenat-CaO-Schwefelspritzbelägen wurden eingehend untersucht, desgleichen die Rkk. in Lösungen. Es zeigte sich, daß Kalkschwefel mit dem Arsenat in 2 Richtungen reagiert. Bei Konz. bis zu 1:50 zeigt sich kaum eine Bldg. von lösl. As, bei stärkerer Verdünnung steigt proportional der Geh. an lösl. As. Von den Kalk-Schwefelbestandteilen reagieren die Sulfide, vor allem H<sub>2</sub>S, in dieser Richtung, während Thiosulfat, Sulfat u. Sulfid prakt. ohne Einfl. sind. Dabei wird Schwefel elementar ausgeschieden. Ca(OH)<sub>2</sub>-Zusatz verhindert die Zersetzungen. Ein Zusatz von Magermilch erhöht noch die CaO-Wirkung. (New Jersey Agric. Exp. Stat. Bull. Nr. 655. 20 Seiten. Okt. 1938. New Brunswick.) GR.



**Catalino E. Garcia**, *Der Citronenschalenbohrer und seine Bekämpfung*. Der Schädling ließ sich mit Erfolg bekämpfen durch Spritzung mit Derrisseifenlg. u. durch Waschung mit Na-Arsenitzuckerlösung. (Philippine J. Agric. 10. 89—92. 1939.) GRI.

**J. Lounsky und Em. Tilemans**, *Versuche über die Widerstandsfähigkeit des Koloradokäfers (Leptinotarsa decemlineata Say) gegen Vergasungen mit Blausäure*. Die durchgeführten Verss. ergaben als Dosis letalis minima für erwachsene, nicht überwinterte Käfer 2,5 g HCN, für Puppen 5 g HCN je 1 cbm bei einer Behandlungsdauer von 1 Stunde. (Bull. Inst. agronom. Stat. Rech. Gembloux 8. 59—66. Febr. 1939.) GRI.

**M. Afzal Husain, Kidar Nath Trehan und Plare Mohan Verma**, *Wirtschaftliches über die Feldspritzung gegen die weiße Baumwollfliege (Bemisia gossypiperda M. und L.)*. Eine Spritzung mit Harzseifenlg. erwies sich als sehr wirksam zur Bekämpfung des Schädlings. (Indian J. agric. Sci. 9. 109—26. Febr. 1939. Lyallpur.) GRIMME.

**Aminaday Rotman**, *Versuche zur Bekämpfung der Spreuschildlaus*. Die Lebensbedingungen des Schädlings *Parlatoria pergandei* werden besprochen. Zur Bekämpfung werden Begasungen mit HCN u. Spritzungen mit 1,5—1,75%ig. Weißölemulsionen empfohlen. (Hadar 12. 149. Mai 1939. Hedara.) GRIMME.

**K. Schuch**, *Zur Hausbockkäferbekämpfung*. Sammelbericht über neueres Schrifttum. (Holz als Roh- u. Werkstoff 2. 235—38. Juni 1939. Kiel.) GRIMME.

**T. Greaves**, *Die Bekämpfung von Fleischarmisen (Iridomyrmex detectus Sm.)*. CS<sub>2</sub> u. gekörntes Ca(CN)<sub>2</sub> erwiesen sich als bes. wirksam bei der Bekämpfung der Fleischarmisen im Nest. Auch Pariser Grün u. Cu-Arsenat zeigten gute Wirkung. (Commonwealth Australia, Council sci. ind. Res., J. 12. 109—14. Mai 1939.) GRIMME.

**Duncan E. Longworth**, *Mückenbekämpfung*. Schrifttumsbericht über die Entseuchung von Mückenbrutplätzen mit Mineralölen bzw. Pyrethrumextrakten. (Soap 15. Nr. 5. 94—96. Mai 1939.) GRIMME.

**Josue Gollan und Mario R. Condoni**, *Kontrolle der Dispersion bei der mechanischen Elementarbodenanalyse*. (Vgl. C. 1939. II. 2463.) Bei der serienmäßigen Ausführung mechan. Bodenanalysen ist eine schnelle u. sichere Kontrolle der Dispersion erforderlich. Als eine solche schlagen Vff. eine mkr. Kontrolle der erhaltenen Fraktionen u. eine gleichzeitige logarithm. Darst. der Summe ihrer prozentualen Anteile als Funktion der Durchmesser vor, welche letztere zu erkennen gestattet, ob die Suspension während der Fraktionierung unverändert geblieben ist. Die Wirksamkeiten der verschied. gebräuchlichsten Dispersionsmethoden werden an einer Löbprobe unter Anwendung der beiden Kriterien miteinander verglichen. (An. Asoc. quim. argent. 27. Nr. 138. 21—30. Febr. 1939.) REITZ.

**Norman James und Marjorie L. Sutherland**, *Die Genauigkeit der Plattenmethode zur Bestimmung der Zahl der Bodenbakterien, Aktinomyceten und Pilze in Verdünnungen*. Die erneuten Unterss. im Jahre 1938 bestätigten die Genauigkeit u. den instruktiven Wert der Plattenmethode. (Canad. J. Res., Sect. C 17. 72—86. März 1939. Manitoba, Io.) GRIMME.

**M. Kondō und R. Takahashi**, *Feststellung von Sortenechtheit des Saatgutes des Weizens durch Phenolfärbung*. Eine Anzahl von typ. Weizensorten wurde nach der PIEPERSCHEN Meth. der Phenolfärbung getestet u. je nach der entstehenden Färbung klassifiziert. Es zeigte sich bei den Arbeiten, daß die Temp. von entscheidendem Einfl. auf die Phenolfärbung ist. Optimum bei 40—60°. Samen mit dunkler Phenolfärbung sind sehr widerstandsfähig. Auch Gerste ließ sich mit der Rk. klassifizieren, Reis gibt keine Phenolfärbung. Letztere ist anscheinend durch den Enzymgeh. der Fruchtschale bedingt. (Ber. Ohara-Inst. landwirtsch. Forsch. 8. 211—21. 1938. [Orig.: dtsch.]) GRI.

**Robert Monnier**, Genf, *Verbesserung der Lagerbeständigkeit und Streufähigkeit von hygroskopischen Stoffen, besonders Düngemitteln*. Die Düngesalze, bes. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> oder Mischdünger, werden in festem Zustande mit geringen Mengen einer Lsg. eines festen oder pastenförmigen KW-stoffes, bes. Paraffin, in einem fl. KW-stoff, bes. Petroleum oder Teerdest.-Prodd., innig vermischt. Durch Verwendung von 1/2—2% der Lsg. werden die Salze mit einer feinen Haut überzogen, welche dieselben vor der Luftfeuchtigkeit schützt u. ein Zusammenbacken verhindert. (Schwz. P. 202 254 vom 1/3. 1938, ausg. 1/4. 1939.) KARST.

**Lewis Treeland**, Kansas City, Kans., V. St. A., *Düngemittel*. Absorbierende, körnige Stoffe, wie Sägemehl u. dgl., werden mit einer gesätt. Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl u. W. imprägniert, worauf der Überschuß an W. entfernt wird. Die M. wird dann mit einem Überzug aus Graphit, Mineralschwarz u. Kohle versehen u. mit Superphosphat u. schwarzem Lehm Boden vermischt. (A. P. 2 165 592 vom 21/6. 1937, ausg. 11/7. 1939.) KARST.

**Kai Petersen**, Kopenhagen, *Düngemittel*. Hausabfälle, Müll u. dgl. werden auf mechan. Wege zerkleinert u. innig vermischt, worauf das erhaltene Prod. einer zeitweisen thermophilen Vergärung unterworfen wird, um die in der M. enthaltenen pathogenen Mikroorganismen abzutöten. Die vergorene M. wird darauf mit durch aerobe Vergärung aktiviertem Abwasserklärschlamm oder dgl. vermischt u. das Gemisch getrocknet. (E. P. 508 145 vom 18/7. 1938, ausg. 27/7. 1939. Dän. Prior. 20/6. 1938.) KARST.

**Vehneemoor G. m. b. H.**, Edewechterdamm, Edeweicht, Oldenburg, *Herstellung eines Humusdüngemittels* mit sofort einsetzender u. lange andauernder Düngewirkg. durch Dämpfen von Torf, dad. gek., daß Torf oder andere fossile organ. Stoffe zunächst bei niedrigem Druck, je nach dem geolog. Alter des Ausgangsstoffes, bes. bei 1,5 atü, durch Dampfzuleitung angewärmt u. angefeuchtet, alsdann unter allmählich auf das 2—3-fache erhöhtem Druck so lange gedämpft werden, als sich unter diesen Bedingungen noch wasserlösl. organ. Stoffe bilden, worauf dann noch eine weitere Druckerhöhung auf 6—10 atü erfolgt, die während einer Dauer von 10—30 Min. aufrecht-erhalten wird, worauf der Dampf abgelassen u. die erhaltene M. getrocknet wird. (D. R. P. 665 064 Kl. 16 vom 8/1. 1936, ausg. 22/8. 1939.) KARST.

**Soc. L'Auxiliaire des Chemins de Fer et de l'Industrie** und **Géza Victor Austerweil**, Frankreich, *Bodenverbesserungs- und Zusatzmittel zu Düngemitteln*. Es werden alle Ionenaustauscher verwendet, die gegen Säuren beständig u. gleichzeitig Wasserstoffaustauscher sind. Man erreicht die gleichen Vorteile wie mit den Austauschern nach dem Hauptpatent. (F. P. 49 715 vom 17/1. 1938, ausg. 29/6. 1939. Zus. zu F. P. 831 920; C. 1938. II. 4302.) KARST.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**Bradley Stoughton**, *Die Ausbildung des Metallurgen*. Die Ausbildg. im College wird behandelt. (Year Book Amer. Iron Steel Inst. 1939. 79—89. Bethlehem [Pa.] Lehigh Univ.) SKALIKS.

**A. Götte**, *Neuzeitliche Bestrebungen in der nordamerikanischen Erzaufbereitung*. I. Allg. Bemerkungen zur Entw. der Aufbereitungsvorgänge (Zerkleinerung, Aufschließung, Klassierung, Flotation, Trocknung, Goldaufbereitung, Herdflotation, Setzarbeit mit Pulsatormaschinen, Sink-Scheideverf. u. elektrostat. Verf.). II. Beschreibung einer Reihe von Aufbereitungsbetrieben. (Arch. Erzbergbau, Erzaufbereit., Metallhüttenwes. [Ergänzungsh. zu Metall u. Erz] 2. 156—209. Nov. 1938. Frankfurt a. M.) SKALIKS.

**A. E. Cartwright**, *Gießbare Nichteisenlegierungen*. II. *Metallurgische Praxis*. III. *Gießereipraxis*. (I. vgl. C. 1939. II. 1367.) (Canad. Metals metallurg. Ind. 1. 148—54. Mai 1938. Montreal, Robert Mitchell Co. Ltd.) SKALIKS.

**A. Phillips**, *Einige Probleme des Nichteisengießereibetriebes*. Behandelt werden: Kupferguß, Mn-Bronze u. Messing von hoher Festigkeit, Al-Legierungen, Messing, Bronze u. Rotguß. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 31. 471—511. 1937/38.) PLATZM.

**J. Laing** und **R. T. Rolfe**, *Der Nichteisengießereibetrieb*. XV. *Hochzugfestes Messing*. (XIV. vgl. C. 1939. II. 2966.) Es wird der Einfl. von Zusätzen, wie Al, Fe, Pb, Mn, Ni u. Sn erörtert unter bes. Berücksichtigung der Grenzwerte, die für diese Zusätze einzuhalten sind. (Metal Ind. [London] 53. 585—88. 16/12. 1938.) PLATZMANN.

**J. Laing** und **R. T. Rolfe**, *Der Nichteisengießereibetrieb*. XVI. *Manganbronze*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Bericht über Anwendung, Struktureinfl., Herst., Einguß, Legieren u. Schmelzen. (Metal Ind. [London] 54. 7—10. 6/1. 1939.) PLATZMANN.

**J. Laing** und **R. T. Rolfe**, *Der Nichteisengießereibetrieb*. XVII. *Aluminiumbronze*. 1. Teil. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Widerstandsvermögen gegen Korrosion. Schwierigkeiten beim Guß. Mechan. Eig. von Aluminiumbronze. Konst.-Diagramm der Cu-Al-Legierungen. Wärmebehandlung gegossener Aluminiumbronzen. Einw. der Wärmebehandlung auf die physikal. Eigenschaften. (Metal Ind. [London] 54. 107—10. 20/1. 1939.) PLATZMANN.

**J. Laing** und **R. T. Rolfe**, *Der Nichteisengießereibetrieb*. XVIII. *Aluminiumbronze*. 2. Teil. (XVII. u. 1. Teil vgl. vorst. Ref.) Tabellar. Übersicht über die verschied. Normen u. Güteanforderungen. Einfl. von Zusätzen von Fe u. Ni. Herst. u. Einguß von Al-Bronze, Gießtemperatur. (Metal Ind. [London] 54. 159—63. 3/2. 1939.) PLATZM.

**J. Laing** und **R. T. Rolfe**, *Der Nichteisengießereibetrieb*. XIX. *Siliciumbronzen und Messing*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Siliciumbronzen im allgemeinen. Zus. einiger Siliciumbronzen u. Konstitution. Gießereibetrieb. Siliciumhaltiges Messing. Zus. u. Verunreinigungen. (Metal Ind. [London] 54. 315—19. 17/3. 1939.) PLATZMANN.

**J. Laing und R. T. Rolfe**, *Der Nichteisengießereibetrieb. XX. Neusilber, Weißmessing, Nickelin usw.* (XIX. vgl. vorst. Ref.) Gruppeneinteilung u. Anwendungsgebiete. Farbe u. Widerstandsvermögen gegen Korrosion. Nichtmetall. Verunreinigungen in Neusilber. Metall. Zusätze zu Neusilber u. mechan. Eigenschaften. Gießereibetrieb. (Metal Ind. [London] 54. 349—53. 24/3. 1939.) PLATZMANN.

**J. Laing u. d. R. T. Rolfe**, *Der Nichteisengießereibetrieb. XXI. Die Kupfer-Nickellegierungen.* (XX. vgl. vorst. Ref.) Behandelt werden: Mechan. Eigg. von Cu-Ni-Legierungen, Härten, gegossene Cu-Ni-Legierungen, Monelmetall (Cu-Ni-Legierungen mit Fe- u. Mn-Zusätzen), Technik der Herstellung. (Metal Ind. [London] 54. 393—98. 7/4. 1939.) PLATZMANN.

**J. Laing und R. T. Rolfe**, *Der Nichteisengießereibetrieb. XXII. Aluminiumlegierungen.* (XXI. vgl. vorst. Ref.) Behandelt werden: Al-Gußlegierungen, Zn-Al-Legierungen, Cu-Al-Legierungen, komplexe Cu-Al-Legierungen, komplexe Cu-reichere Legierungen, Si-Al-Legierungen, Mg-Al-Legierungen. (Metal Ind. [London] 54. 463—67. 28/4. 1939.) PLATZMANN.

**S. A. Horton**, *Herstellung von Gußmodellen für den Gießereibetrieb.* (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 31. 544—74. 1937/38.) PLATZMANN.

**F. W. Rowe**, *Der „Randupson“-Prozeß bei der Herstellung von Gießformen mit Zement.* (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 31. 73—123. 1937/38. — C. 1939. II. 1155.) PLATZMANN.

**T. R. Walker**, *Die Klassifizierung von Gießereisanden.* (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 31. 632—41. 1937/38. — C. 1938. I. 1857.) PLATZMANN.

**A. Tipper**, *Natürlich gebundener oder synthetischer Formsand?* Bei Wahl eines neuen Formsandes sollten tunlichst folgende Gesichtspunkte beachtet werden. Der Sand soll ausreichend durchlässig sein. Der Feinanteil soll auf 10%, die ein Sieb Nr. 200 passieren, begrenzt sein. Der Sand soll so feuerfest sein, daß er nicht am Guß anbackt (1300° für Gußeisen). Das verwendete Bindemittel soll neben guter Bindung lange Lebensdauer besitzen. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 31. 512—43. 1937/38.) PLATZMANN.

**S. Carter und A. W. Walker**, *Formsand mit besonderer Berücksichtigung der Sandstellen im Guß (blind scabs).* (Vgl. C. 1939. I. 1636.) (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 31. 787—815. 1937/38.) PLATZMANN.

**S. E. Dawson**, *Gießereischmelzöfen.* Einfl. des in den verschied. Öfen sich abspielenden Schmelzverf. auf die Güte des Gußeisens. Einfl. der CO<sub>2</sub>-Oxydation in Ggw. von Ti auf die Graphitausbildung im Gußeisen. (Foundry Trade J. 60. 361—62. 4/5. 1939.) KOTYZA.

**Bernhard Osann**, *Krankheitserscheinungen bei Gußeisen und andere Schwierigkeiten in der Eisengießerei.* Überblick über das Auftreten u. die Ursachen von Lunkern u. Gashohlräumen im Gußeisen u. über die Maßnahmen zu ihrer Verhütung. (Gießereipraxis 60. 316—20. 333—35. 13/8. 1939.) HOCHSTEIN.

**M. Dudouet**, *Die Eigenschaften von Gußstücken von Metallen, insbesondere von Gußeisen.* Zusammenfassender Vortrag über Gußfehler u. den Einfl. von C, Si, Mn, S, P, Ni, Cr, Al, Ti, V u. Cu auf die Eigg. von Fe-Guß, ferner den Einfl. der Temp., der Gase u. der Schlacken. (Bull. Assoc. techn. Fond. 12. 172—77. 1938; Fonderia 14. 17—19. Jan. 1939.) R. K. MÜLLER.

**M. Ballay und R. Chavy**, *Die weißen Sondergußeisen.* Im 1. Teil dieser Arbeit wird ein Überblick über die Eigg. der Cr-Ni-legierten weißen Gußeisensorten, ihre Gefüge, Härte, Biegefestigkeit u. Schlagfestigkeit gegeben. Der 2. Teil behandelt ihre prakt. Anwendung als Sand- u. Kokillenguß. (Centre Inform. Nickel, Sér. C 1939. Nr. 9. 3—27. École Nationale Supérieure de l'Aéronautique.) PAHL.

—, *Die Eigenschaften und Verwendung von „Mechanit“.* Kurze Übersicht über die Mechanitsorten u. ihre Eigenschaften. (Chem. Engng. Min. Rev. 31. 401. 10/7. 1939.) PAHL.

**Jean Maréchal und Jean Listray**, *Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit und des elektrischen Widerstandes von Gußeisen.* Es wird ein App. beschrieben, der die Wärmeleitfähigkeit mit etwa 2% Genauigkeit bis zu einer mittleren Temp. von 150—200° zu bestimmen gestattet. Durch einige Abänderungen dürfte er auch für höhere Temp. zu verwenden sein. Mit diesem App. wurden die Wärmeleitfähigkeiten von 2 Reihen von Gußeisenproben gemessen, an denselben Proben wurden auch die elektr. Widerstände bestimmt. Die Proben waren Stäbe mit einem Durchmesser von 35 bzw. 75 mm. Die untersuchte Reihe I bestand aus 6 Gußeisensorten, deren Zus. in folgenden Bereichen lag: 2,73—3,47 (% C), 2,00—2,10 Si, 0,436—0,468 Mn, 0,66—1,56 P, 0,093 bis 0,102 S, 0,15—1,36 Cu. Ihre Struktur ist die von Grauguß mit deutlichen Graphitlamellen, das P-Eutektikum macht sich je nach dem P-Geh. mehr oder weniger stark bemerkbar. Die Proben der Reihe II hatten folgende Zus.: 2,7 C, 2 Si, 1,2 Mn, 0,46 bis 1,96 P. Die Graphitlamellen sind hier außerordentlich fein. — In der Reihe I nimmt

die *Wärmeleitfähigkeit* mit steigender Temp. u. mit wachsendem P-Geh. ab. Der Cu-Geh. hat keinen deutlichen Einfluß. Die Proben mit dem Durchmesser 75 mm haben eine höhere Leitfähigkeit als die 35 mm starken. In der Reihe II ist die Leitfähigkeit erheblich geringer. Wegen der Heterogenität der Proben können irgendwelche Schlüsse auf den Einfl. des P-Geh. nicht gezogen werden. — Der elektr. Widerstand der 75-mm-Proben ist etwas größer als bei den 35-mm-Proben. Bei den letzteren zeigt sich eine ziemlich deutliche allg. Tendenz der Widerstandszunahme mit wachsendem P-Gehalt. Die Unters. von Proben mit noch anderen Durchmessern ergab eine Abnahme der elektr. Leitfähigkeit mit zunehmendem Durchmesser, also mit wachsender Größe der Graphitlamellen. — Die Ergebnisse zeigen, daß das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz bei Gußeisen nicht erfüllt ist. Ferner ist eine Analogie zwischen den Kurven der therm. u. der elektr. Leitfähigkeiten nicht festzustellen. Der ungünstige Einfl. des Graphits auf die therm. u. elektr. Leitfähigkeit ist bei der letzteren überwiegend, bei der therm. Leitfähigkeit kann er durch die günstige Wrkg. bes. reinen Metalls (Fehlen von Verunreinigungen) aufgehoben werden. (Rev. Métallurg. 36. 240—50. Mai 1939.) SKALIKS.

G. A. Preiss, *Untersuchung der Abhängigkeit der Qualität von bearbeiteten Oberflächen von der Vorschubgröße beim Polieren von Gußeisen*. Für die Bewertung der Rauigkeit polierter Oberflächen gibt es Berechnungsformeln. Vf. fand jedoch starke Abweichungen zwischen den theoret. u. prakt. Ermittlungen, so daß die Einführung eines Korrekturfaktors in die Formeln empfehlenswert ist, der sich bei Vorschubgrößen der Werkzeuge von 0,18—0,25, 0,25—0,30, 0,30—0,60 u. 0,60—0,72 mm/Umdrehung auf entsprechend 13, 20, 24 u. 27 stellt. Wie Verss. ergaben, beträgt die größte Rauigkeit in diesem Bereich 14—63  $\mu$ . Zur Beurteilung der Polierfeinheit werden 4 Rauigkeitsgrade mit 6—16, 16—40, 40—63 u. 63—100 angegeben. Auf Grund dieser Klassifizierung u. der ermittelten größten Rauigkeitswerte sind für verschied. Vorschubgrößen Schaubilder aufgestellt worden. (Вестник Металлопромышленности [Nachr. Metallind.] 19. Nr. 5. 71—73. Mai 1939.) POHL.

Carl H. Morken, *Einige technische Aussichten für Gußeisen*. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 106. 78—79. 81. 28/7. 1939. — C. 1939. II. 1750.) HOCHSTEIN.

Oskar Hoffmann, *Die Entwicklung der deutschen Edeltahlindustrie seit 1900*. Allg. Übersicht. (Röhren- u. Armaturen-Z. 4. 151—55. Aug. 1939. Krefeld.) SKALIKS.

C. J. Dadswell, *Englischer und amerikanischer Stahlgießereibetrieb*. Vergleichende Übersicht. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 31. 148—84. 1937/38.) PLATZMANN.

Maurice Pelou, *Die Stähle französischer Herkunft*. Zusammenfassende Darst. der in Frankreich hergestellten Stähle, ihrer Eigg. u. Verwendung u. der Lieferwerke. (Sci. et Ind. Sonder-Nr. 281 bis. 1—91. 1938.) PAHL.

W. Broniewski, *Über sehr reine Stähle*. (Unter Mitarbeit von Z. K. Dabrowski und K. M. Tomaszuk.) Herst. von Stahlproben mit 0,04—1,88% C u. maximal 0,03% (Si + Mn + P + S). Vgl. der physikal. Eigg. (elektr., magnet. Verh. u. Wärmeausdehnung) sowie der mechan. Eigg. mit denen von handelsüblichen Stahlproben mit 0,07—1,12% C u. ca. 0,1% (Si + Mn + P + S). Der C-Geh. im Stahl bei reinem Perlitgefüge liegt für die im Labor. hergestellten sehr reinen Stähle bei ca. 0,95% u. bei ca. 0,8% für die reinen handelsüblichen Stähle. Die im Labor. hergestellten sehr reinen Stähle eignen sich auf Grund der fehlenden Mn- u. Si-Gehh. weniger für industrielle Zwecke als die handelsüblichen Stähle. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. II. 788—95. 1938.) HOCHSTEIN.

P. E. Mc Kinney, *Fabrikationsfragen beim Stahlguß*. (Foundry 67. Nr. 6. 36—38. 110. 1939. Bethlehem Steel Co.) PAHL.

—, *Zementation. Ein altes Verfahren, das durch wissenschaftliche Forschung verbessert wurde*. II. (I. vgl. WIDNER, C. 1939. I. 3443.) Beschreibung neuzeitlicher, kontinuierlich betriebener Zementationsöfen, in denen die Aufkohlung des Stahles durch KW-stoffgase erfolgt. (Machine moderne 33. 75—78. Febr. 1939.) HOCHSTEIN.

R. E. Cramer und E. C. Bast, *Die Erzeugung von Flocken durch Behandlung von flüssigem Stahl mit Wasserstoff und die erforderliche Abkühlungsgeschwindigkeit zur Vermeidung der Flockenbildung*. Nach einer Literaturübersicht wird von den Vff. durch Verss. nachgewiesen u. die früheren Unters.-Ergebnisse dahingehend bestätigt, daß H<sub>2</sub> auf die Flockenbildg. im Stahl eine wesentliche Rolle spielt. Die zur Vermeidung der Flockenbildg. im Stahl mit einer Zus. von 0,7% C u. 0,74% Mn erforderliche Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen Temp. von 480 u. 95° schwanken bei einem Probenquerschnitt von 1,5 × 3 Zoll in den Grenzen von 3 Stdn. 20 Min. bis zu 9 Stdn. 11 Min., in Abhängigkeit von der Neigung des Stahles zur Flockenbildung. In den meisten Proben wurden die Flocken bei Temp. unterhalb von 150° gebildet u. nur in einem Falle lag die Bildg.-Temp. oberhalb dieser Temperatur. Die Temp., bei welcher die

Flocken entstehen, schwankt wahrscheinlich ebenfalls mit der verschied. Neigung der Stahles zur Flockenbildung. (Trans. Amer. Soc. Metals 27. 433—57. Juni 1939.) HOCHST.

**Otto Dahl**, *Überlagerung von Kaltverfestigung und Ausscheidungshärtung bei Eisen-Nickel-Kupferdauer-magnesiumlegierungen*. Best. der Änderung der Koerzitivkraft, der Remanenz, der Anisotropie, des elektr. Widerstandes u. der Härte an aushärtbaren Fe-Ni-Cu-Legierungen, die in verschied. Aushärtungszuständen steigenden Kaltverformungen durch Walzen unterworfen worden waren. Die Rückblgd. dieser Eigg. u. die Beeinflussung des Aushärtungsverlaufes durch verschied. hohe Kaltverformung wurden durch Anlaßtemp.- u. Anlaßdauerkurven näher verfolgt. Die Unters. zeigte, daß eine additive Steigerung der magnet. Härte durch Verfestigung u. Aushärtung nicht eintritt. Während das Kaltwalzen die Koerzitivkraft der homogenen Legierung in bekannter Weise erhöht, setzt es die Koerzitivkraft der ausgehärteten nach geringfügiger Erhöhung durch die ersten Verformungsgrade stark, bis prakt. auf den Wert der verformten, homogenen Legierung, herab. Bei 99% Dickenverminderung wurde eine Enthärtung von 500 auf 50 Örstedt ermittelt. Durch Anlassen tritt nach geringem Abfall bei niedrigen Temp. bzw. den ersten Anlaßzeiten im Temp.-Bereich der Aushärtung eine Rückblgd. der Koerzitivkraft mit etwa gleichem Verlauf wie bei den im abgeschreckten Zustande verformten Proben ein. Steigende Verformungsgrade beschleunigen diese Aushärtung u. setzen die Höchstwerte herab. Die Remanenz wird in der Walzrichtung bei mittleren Verformungsgraden stark erhöht, bei weiterer Verformung sinkt sie wieder ab. Sie wird, bes. für die ausgehärteten Legierungen, gleichzeitig stark richtungsabhängig, da quer zur Walzrichtung von den ersten Walzgraden an eine Herabsetzung erfolgt. Anlassen bewirkt noch eine weitere Steigerung dieser Anisotropie. Erst im Temp.-Gebiet abfallender Remanenz erfolgt ein Ausgleich bzw. entsprechend der Textur die Ausblgd. von zwei Vorzugsrichtungen senkrecht u. parallel zur Walzrichtung. Die Aushärtung der nach dem Abschrecken verformten Legierungen führt intermediär zu ca. gleichstarker Anisotropie der Remanenz bei etwas verschied. Verh. bzgl. der Vorzugslage bei höheren Anlaßtemp. u. Anlaßzeiten. Die Brinellhärte wird additiv durch Verfestigung u. Aushärtung erhöht. Der elektr. Widerstand zeigt eine starke Beeinflussung durch das Kaltwalzen. Der Abfall durch die Ausscheidung wird zum Teil völlig wieder aufgehoben. Die Änderungen beim Anlassen verlaufen reziprok der Remanenz. Die parallel zu der starken Zunahme des Widerstandes eintretende Abnahme der Sättigung der ausgehärteten Legierungen durch starke Kaltverformung weist auf eine Art Rückblgd. des Mischkristallzustandes hin. Die Widerstand-Anlaßtemp.-Kurven lassen darauf schließen, daß neben dem Zerfall sich gleiche Änderungen vollziehen, wie sie früher für Ti-Ni-Legierungen als Überstrukturblgd. angenommen worden sind. (Z. Metallkunde 31. 192—203. Juni 1939.) HOCHSTEIN.

**N. T. Gudzwon, N. F. Wjasnikow und M. I. Peissichiss**, *Beschleunigte Glühung von Stahlband auf körnigen Perlit*. Ermittlung der Zugfestigkeit, Dehnung u. des Gefüges von Stahlbändern mit 1% C sowie mit 0,7% C, 1,5% Si u. 0,4% Cr nach einem Abschrecken u. Anlassen bei verschied. Temperaturen. In dem Stahlband mit 1,5% Si kann man innerhalb von 1 Stde. u. 17 Min. durch isotherm. Glühung ein körniges Perlitgefüge erhalten, wobei die Erwärmung auf 850° 15 Min., die isotherm. Umwandlung bei 500° 2 Min. u. Zusammenballung bei 710° ca. 1 Stde. dauert. Hiernach beträgt die Zugfestigkeit des Stahlbandes ca. 77 kg/qmm u. die Dehnung ca. 17%. (Металлыр [Metallurgist] 14. Nr. 4/5. 63—75. April/Mai 1939.) HOCHSTEIN.

**Friedrich Eisermann**, *Das Fließvermögen von Stählen im Lichte neuerer Untersuchungen*. Im Anschluß an eine krit. Schriftumsübersicht wird über eigene Unters. berichtet. An mit Al beruhigten sauren u. bas. SIEMENS-MARTIN-Stählen wurde die zuverlässige Brauchbarkeit der Gießprobe im Stahlviscosimeter nach W. RUFF erwiesen. Die sauren Stähle ließen sich bes. gut vergießen. Bei den bas. Stählen verursachte ein Ferrochronzusatz einen starken Rückgang des Fließvermögens. (Stahl u. Eisen 59. 857—61. 27/7. 1939. Hattingen.) PAHL.

**Helmut Krainer**, *Über das Fließverhalten von legierten Stählen bei erhöhten Temperaturen*. Die auf Grund atomist. Vorstellungen entwickelten Gleichungen für das Fließverb. legierter Stähle treffen bei erhöhten Temp. zu. Die Ermittlung der Dauerstandfestigkeit-Temp.-Kurve ist jedoch im allg. auf rechner. Wege aus den Konstanten der Gleichungen nicht möglich. (Z. Metallkunde 31. 239—40. Juli 1939. Kapfenberg.) PAHL.

—, *Gute Bearbeitbarkeit und hohe Schnittgeschwindigkeiten bei bleihaltigen Stählen*. Mit „Ledloy“-Stählen wurden um 50—200% höhere Schnittgeschwindigkeiten erzielt als mit Pb-freien Stählen, dabei eine hohe Lebensdauer der Werkzeuge u. eine gute Oberfläche (finish) der bearbeiteten Werkstücke. Die Art u. Verteilung der Pb-Partikelchen

in den Atomatenstählen werden besprochen, sowie die guten mechan. Eigg. dieser Stähle. (Canad. Machin. manufact. News 50. Nr. 5. 19—20. Mai 1939.) PAHL.

**J. D. Armour**, *Wie man Stähle freischneidend macht*. Ident. mit einem Teil der C. 1938. II. 935 referierten Arbeit. (Blast Furnace Steel Plant 26. 412—15. April 1938.) PAHL.

**W. H. Hatfield**, *Die vielseitige Verwendung des Stahles*. Überblick. (Metallurgia [Manchester] 20. 102. Juli 1939.) PAHL.

—, *Die Verwendung von Stahlrohr*. Übersicht der vielseitigen Verwendung der neuen Rohre aus hochwertigen, an sich bekannten Sonderstahllegierungen in allen Zweigen der Technik u. im Kunstgewerbe. (Metallurgia [Manchester] 20. 109—10. Juli 1939.) PAHL.

**H. Harris**, *Neue Werkstoffe in Dampferzeugungsanlagen*. Überblick über Ni-haltige Stähle, Gußeisen u. Nichteisenlegierungen. (Nickel Bull. 12. 102—05. Mai 1939.) PAHL

**T. E. Kihlgren**, *Herstellung und Eigenschaften von alterungshärtungsfähigen Gußstücken aus 5%iger Nickelbronze*. Inhaltlich übereinstimmend mit der C. 1939. II. 1366 referierten Arbeit. (Trans. Amer. Foundrymen's Assoc. 46. 41—58. Sept. 1938. Bayonne, N. J.) SKALIKS.

**James A. Rabbitt**, *Nickellegierungen im Bergbau*. Zusammenfassende Beschreibung der Anwendung von Ni-Legierungen u. Ni-Stählen für die verschied. Maschinen u. Geräte des Bergbaues. (Japan Nickel Rev. 7. 184—208. Juli 1939. Japan Nickel Information, Bureau.) SKALIKS.

**Koichi Watanabe**, *Nickel für Transportanlagen im Bergbau*. Die Anwendung von Ni-haltigen Stählen u. Gußeisen im Bergbau anderer Länder als Japan wird besprochen. (Japan Nickel Rev. 7. 216—20. Juli 1939. Tokyo, Imp. Univ.) SKALIKS.

**Shigeya Suzuki**, *Nickellegierungen für Luftkompressoren und Pumpen im Bergbaubetrieb*. Zusammenfassende Besprechung der Anwendung von Ni-Legierungen, bes. von Ni-legiertem Gußeisen. (Japan Nickel Rev. 7. 221—26. Juli 1939. Tokyo Imp. Univ.) SKALIKS.

**C. H. Desch**, *Leichtmetallegerungen*. VI. gibt eine Übersicht über die in der Praxis eingeführten Leichtmetallegerungen mit Hinweisen auf ihre Verwendungsmöglichkeiten. Bes. Beachtung wird der Warmfestigkeit u. der interkristallinen Korrosion geschenkt. (J. Soc. chem. Ind. 57. 69—75. März 1938.) REINBACH.

**C. H. Schröter**, *Erfahrungen über den Einfluß des Faserverlaufes auf die Festigkeitseigenschaften bei Leichtmetallpreßteilen des Flugzeugbaues*. An Hand einiger wichtiger Bauelemente wird der Einfl. des Vormaterials u. der Lage der Preßnaht auf den Faserverlauf u. damit verbunden auf die Festigkeitseigg. gezeigt. Durch unsachgemäßes Pressen sinkt bei n. stat. Beanspruchung die Bruchfestigkeit bis zu 30%. Der Abfall der Bruchdehnung ist in der Querrichtung noch größer. (Aluminium 21. 575—81. Aug. 1939. Bremen.) SKALIKS.

**A. I. Beljajew**, *Elektrolytische Raffinierung von Aluminium*. Die Arbeitstemp. des Raffinationsprozesses nach HOOPES läßt sich durch geeignete Wahl des Elektrolyten (innerhalb der von HOOPES angegebenen Grenzen) auf 830—850° senken. Laboratoriumsmäßige Verss. mit diesem Elektrolyten erweisen seine Anwendbarkeit u. klären den Einfl. der Temp., der Stromdichte u. der Vers.-Dauer auf den Raffinationsprozeß. Die auftretende Polarisationsspannung wächst mit der Stromdichte u. dem Cu-Geh. in der Anode u. verringert sich bei erhöhter Temperatur. (Цветные Металлы [Nichteisenmetalle] 13. Nr. 11. 84—93. Nov. 1938.) REINBACH.

**H. Całus und R. Smoluchowski**, *Über Wärmeerscheinungen bei den Alterungsvorgängen in Aluminiumlegierungen*. Durch Verbesserung des mikrocalorimetr. Best.-Verf. nach ŚWIETOSŁAWSKI (C. 1936. II. 3179) konnten die Wärmeerscheinungen bei der Alterung von Dural u. Al-Cu-Legierungen mit 1,48, 2,82 u. 4,18% Cu erfaßt werden. Man beobachtete, daß die Alterung bei einer Temp.-Erhöhung von 20 auf 30° wesentlich verkürzt wird (von 10 auf 4—5 Tage), die absol. Menge entwickelter Wärme aber prakt. gleich bleibt; sie betrug bei Dural  $1,75 \pm 0,05$  cal/g. Bei den Al-Cu-Legierungen nahm sie mit zunehmender Cu-Konz. zu u. stellte sich entsprechend obigem Cu-Geh. auf 0,057, 0,092 u. 0,29 cal/g. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 18. 411—18. Okt./Dez. 1938.) POHL.

**Takuiti Morinaga und Bunsaku Mizoguti**, *Einfluß der Reinheit von Aluminiumgußblöcken auf die mechanischen Eigenschaften von Platten aus Superduraluminium vom Typ 24 S*. Aus mandschur. Rohstoffen gewonnene Al-Gußblöcke wurden auf Duraluminium verarbeitet. Der Reinheitsgrad des verwendeten Al war 99,53, 99,62 u. 99,69%. Zum Vgl. wurde eingeführtes Al von 99,57% benutzt. Die aus dem mandschur. Al hergestellten Duraluminplatten hatten bessere mechan. Eigg. als die aus dem fremden Al

gewonnenen. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] 25. 566—69. 25/7. 1939. [nach engl. Ausz. ref.] SKALIKS.

**J. Vályi**, *Versuche über den Fließvorgang und die Bruchgefahr von Aluminiumlegierungen der Gattung Al-Cu-Mg und Al-Mg-Si*. Es wird nachgewiesen, daß der Fließvorgang bei Al-Legierungen nach Gattung Al-Cu-Mg u. Al-Mg-Si im Falle von stat. Belastung dem Gestaltänderungsenergiegesetz entsprechend vor sich geht. Bes. wird auf die Isotropie im überelast. Zustand hingewiesen, vor allem auch bei Knickversuchen. Der Bruchvorgang bei den gleichen Legierungen entspricht weitgehend dem Spannungsgesetz von MOHR. Die häufigste Bruchart ist der Verschiebungsbruch mit starkem Gleitungsanteil. Trennungsbrüche treten nicht auf. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 4. 313—18. Nov. 1938. Zürich, Eidg. Materialprüf. u. Vers.-Anst.) REINB.

**Lichtenberg**, *Maßnahmen zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit und Eignung des Aluminiums als Werkstoff für Apparate der chemischen Industrie*. Kurze zusammenfassende Besprechung der Möglichkeiten zum Schutz von Al durch metall. u. nicht-metall. Überzüge u. durch Zusätze zum angreifenden Mittel. Übersicht über die Verwendung in den einzelnen chem. Industrien. (Chem. Apparatur 26. 217—20. 25/7. 1939. Berlin-Zehlendorf.) SKALIKS.

**R. Liebetanz**, *Verbesserung von Magnesiumlegierungen*. Eine Verbesserung der technolog. Eigg., bes. der Knickfestigkeit, von Bauelementen aus Legierungen der Gattung Al-Cu-Mg kann durch Warmaushärtung an Stelle der üblichen Kaltaushärtung erreicht werden. Bei 160° Aushärtungstemp. ist das Maximum der interkristallinen Korrosion überschritten, während die Festigkeitseigg. einen Höchstwert aufweisen. Die warmausgehärteten Al-Cu-Mg-Legierungen können durch Plattierschichten aus Mn- oder Zn-haltigen Al-Legierungen geschützt werden. Wo eine Plattierung nicht möglich ist, können die Teile anod. oxydiert werden (Badrezept). Die Kerbempfindlichkeit wird durch die anod. Oxydation vermindert. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 36. 473—74. 1/11. 1938.) REINBACH.

**Reginald V. Williams**, *Chemie, mechanische Eigenschaften und Metallurgie von Edelmetallen für orthodontische Zwecke*. Bei der Herst. von Gußbarren kommt der elektr. Ofen (Hochfrequenzofen) mit seinen genau kontrollierten Temp. mit Erfolg zur Anwendung. — Als Entgaser hat sich *In* an Stelle des leichter verdampfenden Zn bewährt. Die Legierungen waren 14% fester u. 24% dehnbarer. Auch *Be* zeigt einige interessante Möglichkeiten: Zusatz von 5% zu *Au* gibt eine Legierung mit über 400 Brinellhärte u. eine mit orthodont. Drähten vergleichbare Zugfestigkeit, doch liegen Schwierigkeiten beim Schmelzen u. Gießen dieser Legierungen vor. — An Hand zahlreicher Abb. wird die Verbesserung von orthodont. Werkstoffen (*Pt-Au-Legierungen*) erläutert. — *Rostfreier Stahl* wird mit Goldlot gelötet. — Bogenbruch wird, abgesehen von Überanstrengung beim Gebrauch, durch Übervergütung u. ungeeignete Flußmittel (entmischte Borax-Vaselinmischungen) veranlaßt. — Als Ersatz der teuren, aber hochwertigen Au-Pt-Legierungen erweisen sich in gewissem Grade Legierungen mit hohem *Ag*- u. *Pd*-Geh. als erfolgreich. (Amer. J. Orthodontics oral Surg. 24. 37—50. Jan. 1938. Buffalo.) BUSCH.

**Edwin F. Cone**, *Bei der Gummireifenherstellung verwendete Metalle und Legierungen*. Die GOODYEAR TIRE & RUBBER Co. verwendet für Reifenformen einen hoch-S-haltigen Elektrostaßguß mit 0,22—0,28% C, 0,75—0,85 Mn, 0,45—0,50 Si, 0,03—0,05 P u. 0,09—0,12 S. Dieser hat nach dem Normalisieren 50 kg/mm Festigkeit, 25 kg/mm Streckgrenze, 15—20% Dehnung. Formen für große Reifenformen (für Traktoren, Autobusse u. a.) sind aus einem Gußeisen mit 1,80—2,00% Si, 0,60—0,70 Mn, 0,20 bis 0,30 P u. 0,08—0,10 S. Formen für Mäntel sind aus einem Gußeisen mit 2,10—2,30% Si, 0,60—0,70 Mn, 0,20—0,30 P u. 0,08—0,10 S. Radkränze werden aus Spritzgußsegmenten hergestellt, zu denen eine Al-Legierung mit 12,00% Si, 0,40 Fe, 0,30 Cu, Rest Al verwendet wird. Vollringe für große Reifen werden im Sandguß aus einer Al-Legierung mit 0,10% Cu, 4,5—6,0 Si, 0,03 Zn, 0,80 Fe, 0,03 Mg, 0,03 sonstiger Elemente, Rest Al hergestellt. (Metals and Alloys 10. 198—202. Juli 1939.) PAHL.

**Waldemar Naujoks**, *Korrosionsfeste Schmiedemetalle*. Besprechung der für korrosionsfeste Gesenkschmiedestücke geeigneten Metalle u. Legierungen. Metallurg. Eigg. u. Bearbeitung von rostfreien Stählen u. Legierungen auf Cu- u. Ni-Grundlage. Schlibilder u. Abb. von Schmiedestücken. (Metals and Alloys 10. 144—50. Mai 1939. Cleveland, Steel Improvement & Forge Co.) SKALIKS.

**H. Whiteley**, *Über das Schmelzen von Weichmetallen mit Gasheizung*. (Gas Wld. 110. Suppl. 17—20. 17/6. 1939.) VOIGT.

**O. W. Boston**, *Die Bearbeitbarkeit von Metallen*. Zusammenfassende Darst. der Faktoren, welche für die spanabhebende Bearbeitung der Metalle maßgebend sind, d. h. Art, Gestalt u. Beschaffenheit des Werkstückes u. Werkzeugs, gegebenenfalls des

Schmier- u. Kühlmittels u. des Bearbeitungsverfahrens. (Mod. Machine Shop 11. Nr. 12. 74—88. Mai 1939. Michigan, University, Coll. of Engineering.) PAHL.

**George M. Mencke**, *Warum werden Schneidwerkzeuge stumpf?* Erörterung der Umstände, die die Lebensdauer von Schneidwerkzeugen bestimmen, unter bes. Berücksichtigung der Hartmetallwerkzeuge. Die Lebensdauer hängt ab von der Art des zu bearbeitenden Gegenstandes, von der Art des Werkzeuges u. von der Drehgeschwindigkeit. Wichtig ist die Einstellung einer auf Werkzeug u. Werkstoff abgestimmten Bearbeitungsgeschwindigkeit. (Machinery [New York] 45. 92—94. Okt. 1938.) WERNER.

**Ralph D. Hawkins**, *Derzeitiger Stand der Wärmebehandlung von Nichtisenmetallen und -legierungen*. Überblick. (Amer. Gas Assoc., Proc. annu. Convent. 1938. 558—65.) HOCHSTEIN.

**W. F. Chubb**, *Das Walzen von Nichtisenmetallen*. Ein Überblick über die Grundlagen. Zusammenfassende Besprechung. (Metal Ind. [London] 54. 603—08. 9/6. 1939.) VOGEL.

**A. I. Zelikow**, *Einfluß der äußeren Reibung und Spannung auf den Druck des Metalles auf die Walzen beim Walzprozeß*. Vf. hat ein Berechnungsverf. ausgearbeitet, das, wie eine Gegenüberstellung der theoret. erhaltenen Werte mit prakt. Erfahrungen lehrt, eine Best. des Einfl. von äußerer Reibung, Druck, Walzendurchmesser u. Dicke des Walzmaterials auf den spezif. Druck beim Walzen ermöglicht. Dies gilt allerdings nur für verhältnismäßig dünnes, langes Material (Blech, Bandmetall usw.), da die Zunahme der Breite u. die Spannungsungleichmäßigkeiten bei der Berechnung nicht mitberücksichtigt werden. (Металлург [Metallurgist] 14. Nr. 6. 61—76. Juni 1939.) POHL.

**L. W. Kemff**, *Eine Beschreibung des Vorgangs der Alterungshärtung, angewandt auf Gußstücke*. Die Grundlagen der Vorgänge (Struktur- u. Eig.-Änderungen) werden an Hand von vereinfachten Beispielen beschrieben. Anschließend werden die Änderungen der Grundprozesse bei der Anwendung auf Legierungen des Handels besprochen. (Aluminium and non-ferrous Rev. 4. 155—57. 160. April 1939. Cleveland, O., Aluminium Comp. of America.) SKALIKS.

**C. E. MacQuigg**, *Oberflächenhärtung und harte Oberflächenüberzüge*. Überblick über die Anwendung, Ausführung u. Vorzüge dieser beiden Verfahren. (Min. and Metallurgy 20. 189—94; Heat Treat. Forg. 25. 123—28; Weld. J. 18. 341—48. 1939. Ohio, Univ.) HOCHST.

—, *Die Herstellung von Werkzeugen mit aufgeschweißten Spitzen*. Das Aufschweißen von Schnelldrehstahlspitzen auf Werkzeugstähle durch Stumpf- u. Abbrennschweißung. Beschreibung der techn. Einrichtungen u. der Wärmebehandlung der Stähle. Auch W-carbidhaltige Hartmetallschneiden können so aufgeschweißt werden. (Machinery [London] 53. 11—13. 6/10. 1938.) WERNER.

**Je. W. Ssokolow**, *Elektrische Aufschmelzung von Schneidwerkzeugen nach dem Verfahren von B. M. Kontorow*. Überblick über die elektr. Auftragung von Schnelldrehstahl auf Stahlschäfte, deren Wärmebehandlung u. Eigenschaften. (Авиационная лётность [Luftfahrtind.] 1939. Nr. 4. 50—57.) HOCHSTEIN.

—, *Die elektrolytische Oberflächenbehandlung von Schwer- und Leichtmetallen*. Kurze Übersicht über den augenblicklichen Stand u. Einsatz folgender elektrolyt. Verf.: Verzinken, Hartverchromen, Eloxalverf. u. Seomagverf. (für Mg) sowie über einen Verschleißprüfer auf elektr. Basis für Eloxalschichten. (Techn. Bl., Wschr. dtsh. Bergwerks-Ztg. 29. 375—76. 30/7. 1939.) ADENSTEDT.

**V. F. Henley**, *Praktische Bedingungen der Technik zur Erzeugung anodischer Überzüge*. (Vgl. C. 1939. I. 789.) Besprechung der amerikan. Praxis der anod. Behandlung von Leichtmetall. (Light Metals [London] 1. 71—73. 90—92. April 1938.) ADENST.

**W. M. Kuptschin**, *Versuch zur Einführung der elektrolytischen Verbleiung und Verchromung von Apparateilen in der kokereichemischen Industrie*. Die Verbleiung von App.-Teilen der kokereichem. Industrie wurde mit phenolsulfosauren u. benzoldisulfosauren Bleielektrolyten unter Zusatz von essigsäurem Blei durchgeführt. Die mit dem Bleiüberzug versehenen App.-Teile wurden einer Korrosionsprüfung unterzogen; dabei ergab sich, daß dieser elektrolyt. Bleiüberzug die doppelte Korrosionsfestigkeit des Gußeisens u. die 10—30-fache des Eisens sowie der Bleiplatten aufweist. Für die Verchromung wurden 250 g/l Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 2,5 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Elektrolyt verwendet. Diese Chromüberzüge zeichnen sich durch eine hohe Korrosionsfestigkeit gegen alle chem. Einflüsse, welche in den kokereichem. Betrieben auftreten können, sowie durch eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen mechan. Beanspruchung aus. Deshalb empfiehlt Vf. die Verbleiung sowie die Verchromung von App.-Teilen in der kokereichem. Industrie weitgehendst zu verwenden. (Кокс и Химия [Koks u. Chem.] 8. Nr. 12. 46—48. Dez. 1938.) TOLKMITT.



**J. Liger**, *Die Verchromung aus Chromsalzlösungen*. Zusammenfassung der Arbeiten über die Verchromung aus Chromsalzlösungen. Das auf BUNSEN zurückgehende Verf. schien zunächst sehr aussichtslos; doch haben neuere Arbeiten gezeigt, daß die Ablsg. der bisher gebräuchlichen Chromsäure durch Chromsalze durchaus im Bereich der Möglichkeiten liegt. (Galvano [Paris] 1939. 15—17. Juli. Caen, Univ.) ADEN.

**Edmond Gillet**, *Die Verwendung von dicken, elektrolytischen Chrom- und Nickelüberzügen in der Mechanik*. (Vgl. C. 1938. II. 3314.) Vf. weist auf die Möglichkeit hin, die dem Konstrukteur in der Anwendung von elektrolyt. Hartchromüberzügen u. dicken Ni-Schichten gegeben sind. Vor allem für die Überholung abgenutzter Maschinenteile können die genannten Ndd., die gute mechan. u. Korrosionseigg. besitzen, sich als wertvoll erweisen. (Rev. industrielle 69. 181—84. Juni 1939.) ADENSTEDT.

**J. Lemens und J. Dupont**, *Über die Vernickelung von Gußeisen*. I. Nach einer eingehenden Übersicht über die beim Vernickeln maßgebenden Faktoren berichten Vf. über Verss. zur Vernickelung von Gußeisen. Die Gußeisenstücke waren mechan. vorgearbeitet u. wurden zunächst in einem Reinigungsbade mit 100 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 20 g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fein) bei 10 Amp./qdm 2—5 Min. behandelt; dann kamen sie in ein elektrolyt. Ätzbad. Die Ätzung wurde so geleitet, daß möglichst kein Graphit auf den Proben erschien, da sonst keine haftenden Ni-Ndd. zu erhalten waren. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Bäder erwiesen sich aus diesem Grunde als ungeeignet; das Gußeisen wurde stets schon nach einigen Sek. schwarz, u. der Graphit war auch durch kathod. Behandlung in Entgraphitierungsbädern (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; NaCN) nicht zu beseitigen. Gute Erfolge wurden dagegen in Schwefel-Phosphorsäuregemischen erzielt, z. B. in einer Mischung aus 80 Teilen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. 20 Teilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (53° B<sub>e</sub>) bei einer Stromdichte von 8 Amp./qdm u. 20°. Die Proben verließen dieses Bad nach 5 Min. mit grauer Farbe. Für die Vernickelung erschienen die Bäder mit der einfachsten Zus. am geeignetsten. Die Lsgg. enthielten NiSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O u. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> mit Zusätzen von NaCl oder NH<sub>4</sub>Cl. Veränderungen des NaCl-Geh. (0,07—0,2-n.) hatten nur geringen Einfluß. NH<sub>4</sub>Cl-Zusatz (statt NaCl) erhöht die Pufferwrkg., hat sonst aber ebenfalls wenig Einfl.; übertriebener NH<sub>4</sub>Cl-Geh. ist zu vermeiden, da sich sonst über (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NiSO<sub>4</sub> ein wenig lösl. Doppelsulfat bilden kann. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 23 (27). 73—104. Mai/Juni 1939.) ADENSTEDT.

**G. E. Gardam**, *Die Entfernung von Nickelüberzügen von Stahl*. (J. Electrodepositors' techn. Soc. 14. 13—16. 1938. — C. 1938. I. 1654.) H. ERBE.

**B. Egeberg und N. E. Promisel**, *Die Prüfung und das Abziehen von Elektroüberzügen*. VII. *Zinn (Schluß)*. (Anfang vgl. C. 1938. II. 1671.) Als Porositätsteste werden von Vf. für Sn auf Fe vorgeschlagen: 1. der Heißwassertest (gründliches Reinigen des Gutes, chem. u. kathod.; Kochen in aqua dest.; Auszählen der Rostflecke pro Flächeneinheit), 2. die Ferricyanidprüfung (präpariertes Papier auf Gut legen u. anfeuchten; Poren geben blaue Punkte), 3. Kochen in CuSO<sub>4</sub>-Lsg. (Rostpunkte mit Cu-Abscheidung), 4. Salzsprühsteste. Für Sn auf Cu wird am besten mit 1% ig. ammoniakal. Ammoniumpersulfatlg. geprüft (quantitative Analyse des gelösten Cu). (Metal Clean. Finish. 10. 337—38. 1938. Meriden, Conn., International Silver Comp.) ADENSTEDT.

**F. Toedt**, *Gegenwärtiger Stand der Normierung auf dem Gebiet der Korrosion in Deutschland*. Überblick. (Chim. et Ind. 41. Sond.-Nr. 4 bis. 127—31. 1938. Berlin, Univ.) MARKHOFF.

**W. H. J. Vernon**, *Die atmosphärische Korrosion von Metallen*. Zusammenfassender Vortrag, der neben allg. Grundlagen für die messende Erfassung der Korrosionsvorgänge die Unterschiede zwischen der Korrosion in den Systemen Metall-Gas u. Metall-Fl. behandelt u. bes. die Ergebnisse früherer Arbeiten über die atmosphär. Korrosion von Cu (C. 1932. II. 2522), Ni (C. 1932. II. 3142) u. Fe (C. 1938. II. 2647) wiedergibt. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 19. 14—22. 1937.) BERNST.

**E. A. G. Liddiard**, *Praktische Beobachtungen über die atmosphärische Korrosion von Nichtisenmetallen*. Im Rahmen eines Vortrages wird der atmosphär. Angriff auf Al, Cu, Pb, Ni u. Zn an prakt. Beispielen erläutert unter bes. Berücksichtigung folgender Korrosionsursachen: Anomale atmosphär. Bedingungen, chem. Zus. des korrodierenden Materials, Einw. innerer u. äußerer mechan. Beanspruchungen. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 19. 35—39.) BERNSTORFF.

**W. Stewart Patterson und J. H. Wilkinson**, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die atmosphärische Korrosion von Zink, Aluminium und Eisen*. Der Einfl. von oberflächlich aufgetragenem NaCl u. NH<sub>4</sub>Cl (20 mg/qdm) auf die Korrosion wurde untersucht. NH<sub>4</sub>Cl beschleunigt die atmosphär. Korrosion (80% relative Feuchtigkeit, 20°) von Fe u. Al in stärkerem Maße als NaCl, wahrscheinlich wegen des p<sub>H</sub>-Wertes der gesätt. Lsg. des Salzes. Bei Zn wirkt NH<sub>4</sub>Cl dagegen weniger stark korrodierend als NaCl, weil die Wrkg. der H-Ionen durch Zn-NH<sub>3</sub>-Komplexbldg. aufgehoben wird. Der

Einfl. der Elektrolyte auf die atmosphär. Korrosion ähnelt in verschied. Hinsicht dem Einfl. auf die Korrosion der in die Lsg. tauchenden Metalle. (J. Soc. chem. Ind. 57. 445—46. Dez. 1938. Sunderland, Techn. College, Chem. Dept.) SKALIKS.

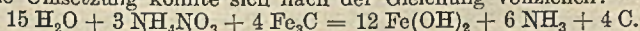
C. E. Richards, *Die atmosphärische Korrosion von verzinktem Eisendraht und sein Verhalten bei Prüfverfahren*. Ausführliche Mitt. zu der C. 1939. I. 3793 referierten Arbeit. Es wird vorgeschlagen, die PREECE-Probe durch eine Prüfung zu ersetzen, bei der der Überzug abgelöst wird. (J. Iron Steel Inst. 137. 127—64. London.) MARKH.

J. C. Hudson, *Freiluftversuche an Eisen- und Nichteisenmetallen*. In einem zusammenfassenden Vortrag wird nach einem Überblick über die gebräuchlichen Methoden zur Messung der Korrosion u. über die Arbeiten amerikan. u. engl. Korrosionsforschungsinstitute an Hand von Freiluftvers. der Einfl. des Klimas u. der örtlichen Bedingungen sowie der Vers.-Dauer auf die Korrosion behandelt u. über Vgl.-Messungen zwischen zahlreichen Stahlsorten u. den wichtigsten Nichteisenmetallen u. ihren Legierungen sowie über korrosionshemmende Legierungszusätze berichtet. Außerdem werden Angaben über die Wirksamkeit verschied. Schutzanstriche auf Eisen u. Stahl u. über die günstigste Oberflächenbehandlung des zu schützenden Materials gemacht. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 19. 24—32.) BERNSTORFF.

W. Stewart Patterson, *Untersuchung des Einflusses von Kohlenstoff auf die Korrosion von Stahl*. Die Anfangsstadien der Korrosion einer Reihe von C-Stählen in O<sub>2</sub>-haltiger K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. mit u. ohne Zusatz von Mannit wurden in ähnlicher Weise untersucht, wie in der C. 1936. I. 1697 referierten Arbeit. In beiden Fällen ist die Korrosion während der Vers.-Zeit (48 Stdn.) unabhängig von der O<sub>2</sub>-Zufuhr. Die in manntfreie Lsgg. getauchten Proben waren am Ende des Vers. mit einer nur locker haftenden Schicht von Oxydhydrat bedeckt, darunter befand sich an manchen Stellen eine dunklere u. fester haftende Schicht, wahrscheinlich Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Die mannhaltigen Lsgg. bewirken eine andersartige Korrosion, Lochfraß an einzelnen Stellen mit einem Ring von festhaftendem Rost um jede Stelle. In allen diesen Fällen ist aber ein Einfl. des C-Geh. auf die Korrosion nicht festzustellen. Die Art des Korrosionsangriffs, die bei allen diesen Stählen übereinstimmend ist, muß also von einem anderen Faktor abhängen. Wahrscheinlich ist der Oxydfilm auf der Oberfläche der Stähle dafür maßgebend. — Ferner wurden Vers. über atmosphär. Korrosion in feuchtigkeitsgesätt. Atmosphäre angestellt, in welcher der Taupunkt während der Vers.-Dauer (90 Tage) häufig erreicht wurde. Hier zeigt sich ein deutlicher Einfl. des C-Gehaltes. Am stärksten angegriffen werden die Stähle mit niedrigem C-Geh., die freien Ferrit enthalten. Mit abnehmendem Ferritgeh. (zunehmendem C-Geh. von 0,25—0,90%) wird die Korrosion geringer. Die hypereutektoiden Stähle mit 1,0 u. 1,23% C werden noch weniger korrodiert, doch ändert sich die Korrosion nicht mehr so schnell mit steigendem C-Geh. wie bei den ferrit. Stählen. Die Ergebnisse lassen sich entweder durch eine im Vgl. mit Carbid stärkere Korrodierbarkeit des Ferrits erklären, oder durch die Annahme, daß sich die Feuchtigkeit auf Ferrit leichter niederschlägt als auf Carbid. (J. Soc. chem. Ind. 57. 442—44. Dez. 1938. Sunderland, Techn. College, Chem. Dept.) SKALIKS.

Stanislaw Gąsiorowski, *Die Korrosion bei der Sodaherstellung*. Bei der Sodaherstellung hat man es mit dem Angriff durch gasförmiges NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> sowie durch NaCl-, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- u. NH<sub>4</sub>Cl-Lsgg. zu tun. Fe erweist sich im allg. recht widerstandsfähig, korrodiert aber in CO<sub>2</sub>-haltigen NH<sub>3</sub>-Lsgg. sehr stark; in solchen Fällen werden der Fl. geringe S-Mengen zugesetzt, wobei sich der S mit dem Fe unter Bldg. von Schutzschichten verbindet. Auch der Kathodenschutz durch Einhängen von Zn-Platten hat sich bewährt. Das gegen NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> widerstandsfähige Al wird durch Soda stark angegriffen u. kann auch bei Berührung mit Fe elektrochem. Korrosion hervorrufen. Edelmetalle werden in der Regel mehr oder weniger stark aufgelöst u. Pb unterliegt dem Angriff durch Cl-Ionen, während Porzellan u. Email ganz unbrauchbar sind. Gute Dienste leisten hingegen Holz sowie Gummiüberzüge u. Bitumenanstriche. (Przeład chemiczny 3. 347—51. Mai 1939.) POHL.

W. Andrews, *Das Brüchigwerden von Stahl in Ammoniumnitratlösungen*. Interkristalline Risse in weichem Stahl unter der Einw. von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lsgg. werden auf eine Auflsg. des an den Korngrenzen vorhandenen Fe<sub>3</sub>C durch das Lösungsm. zurückgeführt. Die Umsetzung könnte sich nach der Gleichung vollziehen:



Vers. mit reinem Fe<sub>3</sub>C u. verschied. Nitratlsgg. ergaben, daß ein Angriff des Fe<sub>3</sub>C nur bei Ggw. von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> stattfindet. Chem. reine Lsgg. von Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. NaNO<sub>3</sub> zeigten keinen Angriff auf das Fe<sub>3</sub>C. (Metallurgist 1938. 160. Aug. Beil. zu Engineer.) WERNER.

M. Śmiałowski, *Interkristalline Stahlkorrosion in Ammonitratlösungen*. (Vgl. C. 1939. II. 1767.) In einer poln. Fabrik beobachtete man den Bruch der mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-

Lsgg. bespritzten Stützen eines Verdampfers (der Stahl enthielt in %: 0,16 C, 0,31 Mn, 0,078 P, 0,096 S u. Spuren von Cr, Cu u. Si). Dies führte zu laborator. Verss. an 1-mm-Blech mit (%): 0,055 C, 0,068 Mn, 0,009 P, 0,019 S, 0,1 Cu, 0,15 Ni u. Spuren von Cr u. Si (kalt gezogen, bei 880° rekrystr.), das in Proben aus einem bzw. mehreren Ferritkristallen zugeschnitten u. Korrosionsverss. (4—8 Stdn.) in heißer 50%ig. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lsg. unterworfen wurde. Dabei zeigte es sich, daß Proben, die nur aus einem Ferritkristall bestanden, keinerlei Angriff aufwiesen, während alle aus mehreren Kristallen aufgebauten Proben in den Korngrenzen Risse zeigten; zusätzliche mechan. Beanspruchungen der Proben verstärkten den Angriff. Somit wurde erwiesen, daß NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> interkristalline Korrosion hervorruft, die bei mechan. Beanspruchung bes. heftig ist. (Przegląd chemiczny 3. 343—47. Mai 1939.) POHL.

**M. Śmiąłowski**, *Einiges über die Korrosion durch Stickstoffverbindungen.* (Vgl. C. 1939. II. 1767.) Physikal.-chem. Grundlagen der oberflächlichen u. interkristallinen Korrosion. Passivierung der Fe- u. Stahloberfläche durch HNO<sub>3</sub> u. die Abhängigkeit derselben von den Legierungsbestandteilen, der Bearbeitung u. dem Gefüge des Werkstoffs. Die Verwendbarkeit von Pb u. Al ist nur auf der Bldg. von Schutzschichten begründet, deren D. von der Konz. des angreifenden Mittels, der Temp. u. gleichzeitigen mechan. Beanspruchung abhängt; auch gewisse Verunreinigungen an edleren Metallen (Cu usw.) können elektrochem. Angriff verursachen, während andere Bestandteile, wie z. B. Si, widerstandsfähige Legierungen (Silumin usw.) ergeben. (Przegląd chemiczny 3. 354—57. Mai 1939.) POHL.

**Adam Skąpski**, *Ein theoretischer Versuch zur Erfassung der Korrosion durch Stickstoffverbindungen.* Vf. bespricht die physikal. u. chem. Grundlagen des Fe-Angriffs durch N<sub>2</sub> u. N-Verbb.; ersteres wird von Fe u. Stahl unter Bindung an C aufgenommen, wobei in Abwesenheit von O<sub>2</sub>, Al-haltige Werkstoffe stark angegriffen werden. Bei der H<sub>2</sub>-Einw. auf Fe sind 3 Rkk. möglich: 1. Entkohlung, 2. Red. der Oxyde u. 3. Red. der Sulfide. Reines NH<sub>3</sub> wird von Fe-Metallen aufgenommen, bei Ggw. von CO<sub>2</sub> hingegen wirkt es als Elektrolyt, d. h. stark angreifend. Trockene N-Oxyde u. HNO<sub>3</sub> (D. > 1,26) haben passivierende Wrkg., während verd. HNO<sub>3</sub> bes. bei Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stark aggressiv ist. Der Angriff durch Nitrate hängt von ihrem Dissoziations- u. Verdünnungsgrad sowie von der Temp. u. der Ggw. von O<sub>2</sub> ab; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> wirkt zwar oberflächlich passivierend, fördert aber gleichzeitig die interkristalline Korrosion. (Przegląd chemiczny 3. 351—54. Mai 1939. Krakau, Bergakad.) POHL.

**Mieczysław Jaworek**, *Die Metallkorrosion in der Stickstoffindustrie.* Metallangriff bei der NH<sub>3</sub>-Synth. u. ihre Verhütung durch bauliche Maßnahmen bzw. Verwendung widerstandsfähiger (gegen H<sub>2</sub>) Metalle. Als solche gelten S-, O- u. schlackenfreie Stähle mit geringem C-Geh. (< 0,14%) Geh. an Carbiddbildnern (5—8% V, bis 1% Ti, bis 1% Ta + Nb usw.) u. genügend dichtem Gefüge, um die H<sub>2</sub>-Diffusion in das Metallinnere zu verhüten. Werkstoffangriff bei der HNO<sub>3</sub>-Herst. u. die brauchbaren Werkstoffe (säurefeste Stähle mit ~0,06% C sowie Cr-, Ta- u. Nb-Geh., Gußeisen mit 13 bis 17% Si, 99,5%ig. Al, nicht aber 18-8-Stahl, der in verd. Säuren starkem Oberflächenangriff unterliegt). Korrosion durch andere N-Verbb. u. widerstandsfähige Werkstoffe: z. B. für Nitriergemische (Guß- u. Schmiedeeisen), für Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Cu, Al, 18-8-Stahl), für NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Al, Silumin) u. für (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Al-Bronzen, Cr-Ni-Stahl mit Cu-, Mo- u. Ta-Geh.). (Przegląd chemiczny 3. 332—37. Mai 1939. Mościece, Vereinigte Fabriken f. Stickstoffverbb.) POHL.

**M. Jaworek**, *Metallische Werkstoffe in der Stickstoffindustrie.* Überblick über die Angriffsformen von Gußeisen durch H<sub>2</sub>, Nitrate u. Nitriermischungen. Anwendungsbereich des 18/8-Cr-Ni- bzw. 18/8/2-Cr-Ni-Mo-Stahls u. ihrer Austauschstoffe (Mn-Cr-Stähle mit Ni-, Cu- u. Si-Geh., plattierte Werkstoffe), Al, Cu, Pb u. Fe-Si-Legierungen in einzelnen Zweigen der N<sub>2</sub>-Industrie. (Przegląd chemiczny 3. 563—68. Juli 1939.) POHL.

**Stanisław Kozłowski**, *Einiges über die Werkstoffkorrosion durch Stickstoffverbindungen nach Erfahrungen in der chemischen Fabrik „Boruta“ in Zgierz.* Erfahrungen über die Widerstandsfähigkeit verschied. Werkstoffe gegen HNO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. wss. Nitriermischungen wechselnder Zus., N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gas sowie 5 u. 10%ig. HCl, ergaben, daß Al gegen 95—100%ig. HNO<sub>3</sub> in der Kälte prakt. ganz widerstandsfähig ist, von verd. Säuren aber stark angegriffen wird. Hierin bewähren sich Guß- u. vor allem Schmiedeeisen. Mit zunehmender Verd. ist jedoch der Übergang zu säurefesten Stählen des 18-8-Typus mit oder ohne 2—3% Mo erforderlich, wobei auch diese, bes. an den Niet- u. Schweißstellen angegriffen werden können. Gußeisen mit 12—16% Si-Geh. wird durch HNO<sub>3</sub> oberflächlich passiviert u. ist selbst gegen HCl (bes. 10%ig.) recht widerstandsfähig. (Przegląd chemiczny 3. 330—32. Mai 1939.) POHL.

**A. Fry, V. Duffek und C. Köck**, *Ursachen der Korrosion von eisernen Lagerbehältern durch Treibstoff und Behebung der Korrosion.* Die Berücksichtigung von Korrosions-

erscheinungen an Lagerbehältern führte zu der Vermutung, daß als Hauptursache für das Auftreten von Anfrassungen das im Treibstoff enthaltene (während des Schiffs-transportes eingedrungene) W. anzusehen war, das bei der Abkühlung als „Regen im Treibstoff“ ausfällt. Durch Verss. mit seewasserhaltigen Treibstoffen (Schütteln von Treibstoffproben mit Seewasser) konnte bewiesen werden, daß die Vermutung zu Recht besteht u. daß das im Treibstoff dispergierte W. in verhältnismäßig kurzer Zeit starke, punktförmige Rosterscheinungen hervorruft. Weniger gefährlich ist das gleichmäßig gelöste W., das bis 40 g/cbm betragen kann. Das gelöste W. kann durch Abkühlen in die disperse Form übergeführt werden u. bewirkt dann ebenfalls starke örtliche Angriffe des Eisens. Anfrassungen durch S-Verbb. wurden in keinem Falle beobachtet. — Zur Vermeidung der Korrosion ist die Verwendung u. Lagerung von möglichst wasserfreiem Treibstoff zu fordern. Die Herst. eines derartigen Treibstoffes ist durch Entwässerung mit CaH<sub>2</sub>, CaO, NaOH, Natronkalk u. durch Ausfrieren möglich. Zum Schutz gegen die durch die Belüftungsstutzen in die Lagerbehälter eindringende Luftfeuchtigkeit ist die Anbringung von Vorlagen mit wasserentziehenden Mitteln an den Stutzen erforderlich. Bei Beachtung der beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen können Treibstoffe unbeschränkt lange in eisernen Lagerbehältern aufbewahrt werden. (Korros. u. Metallschutz 15. 217—24. Juli/Aug. 1939. Berlin-Plötzensee, Chem.-Techn. Reichsanstalt.)

SKALIKS.

**Deutsche Eisenwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Betrieb von Gießereischichtöfen*. Zwischen dem Füllkoks u. dem Einsatz wird eine Schicht aus brenn- oder schmelzbaren Spänen oder Wolle (Hobelspänen, Eisenspänen, Holz-, Mineral- oder Stahlwolle) aufgegeben. — Die aus Teilen mit großer Oberfläche u. geringem Querschnitt bestehende Zwischenschicht wirkt als Puffer u. verhindert die Zertrümmerung des Kokes durch den darauffallenden Einsatz. Die Temp. der Schmelze wird erhöht. Man erhält auch beim 1. Einsatz ein heißes Eisen. Vgl. F. P. 839261 u. 839309; C. 1939. II. 1568. (F. P. 839 310 vom 15/6. 1938, ausg. 31/3. 1939. D. Prior. 23/6. 1937.) HABEL.

**Ardeltwerke**, Eberswalde b. Berlin, *Regeln der Temperatur von Gießformen*. Die Temp. der Kühlfl., bes. bei Schleudergießformen, wird mittels Öl oder Glycerin geregelt. (Belg. P. 426 751 vom 5/3. 1938, Auszug veröff. 19/9. 1938. D. Prior. 22/4. 1937.) FENNEL.

**Friedr. Krupp Akt.-Ges.**, Essen, *Feuerfeste Formmasse zum Herstellen von Gießformen für Metallguß*. Dem mit einem Abbindemittel gemischtem Formsand wird vorzugsweise Calciumoxyd zugesetzt, um das in dem Abbindemittel befindliche Siliciumdioxid in fester Form auszufällen. (Belg. P. 425 076 vom 8/12. 1937, Auszug veröff. 9/6. 1938. D. Prior. 23/12. 1936.) FENNEL.

**Jean Baptiste Durand**, Marseille, Frankreich, *Gießformen zum Herstellen von Gußstücken aus Magnesium und seinen Legierungen*. Der Formenbaustoff setzt sich z. B. zusammen aus: Quarzsand: 100 (Gewichtsteile), Portlandzement: 12, Schwefel: 4, Ammoniumfluorid: 0,25, W.: 6. (Schweiz. P. 203 487 vom 21/1. 1938, ausg. 16/6. 1939. F. Prior. 29/1. 1937.) FENNEL.

**Max Lengersdorff**, Bunzlau, *Vorbereitung von Eisenerzen für das Reduzieren und Schmelzen* durch Stückignachen mit Torf, gegebenenfalls unter Zusatz von Kalk, Dolomit oder dgl., dad. gek., daß natürlicher nasser Torf in Mischung mit dem Eisenerz ohne Bindemittel u. ohne Preßdruck verarbeitet wird. — Derartige Torf-Erzformstücke besitzen eine Sturzfestigkeit, welche der des Schmelzkokes nahezu gleichkommt. (D. R. P. 677 261 Kl. 18a vom 15/8. 1936, ausg. 22/6. 1939.) HABEL.

**August Thyssen-Hütte Akt.-Ges.**, Deutschland, *Trennung von Mangan und Phosphor beim Roheisenwindfrischen, vorzugsweise zur Gewinnung einer zur Ferro-Mangan-Erzeugung geeigneten phosphorarmen Schlacke*. Das Roheisen wird auf einem prakt. kalkfreiem bas. oder neutralem Futter verblasen; die für die Phosphat-Endschlacke erforderliche Kalkmenge wird erst nach beendeter Mn-Oxydation u. Entfernung der Mn-reichen Schlacke zugesetzt. Das Verf. kann bes. angewendet werden zur Trennung von Mn u. V einerseits u. von P andererseits, wobei die Erstschlacke nach Entfernung des V für die Ferro-Mn-Erzeugung verwendet wird. — Ausreichende Trennung von Mn u. P. (F. P. 842 440 vom 22/8. 1938, ausg. 12/6. 1939. Belg. P. 429 741 vom 17/8. 1938, Auszug veröff. 22/3. 1939. Beide D. Prior. 22/10. 1937.) HABEL.

„**Sachtleben**“ Akt.-Ges. für Bergbau und chemische Industrie, Deutschland, *Entschwefeln von flüssigem Roheisen oder Eisenlegierungen mit Kalk im liegenden Drehrohr- oder Schaukelofen*. Der Kalk soll während des Entschwefelungsvorganges in trockenem, nicht fließendem Zustande vorliegen. Die Schlacke wird, vorzugsweise nach Abstieg des Fe, durch Neigen des Ofens ausgetragen. Bes. soll mit solchen Kalkmengen gearbeitet werden, daß die Schlacke, die am Ende der Entschwefelung vorliegt, auf

1 (Teil) SiO<sub>2</sub> etwa 3 CaO, üblicherweise 2,5 CaO, enthält. Das Verhältnis SiO<sub>2</sub>:CaO kann bis zu 1:5 gesteigert werden. Das Verf. kann auch zur Entfernung anderer Stoffe, wie Si, P, As, angewendet werden, wobei oxydierend gearbeitet, z. B. oxydierend eingeschmolzen wird u. der C-Verlust z. B. durch Zusatz von Koks oder dgl. ausgeglichen werden kann. (F. P. 843 189 vom 8/9. 1938, ausg. 27/6. 1939. Belg. P. 429 104 vom 11/7. 1938, Auszug veröff. 26/1. 1939. Beide D. Prior. 29/10. 1937. Ind. P. 26 003 vom 19/12. 1938, ausg. 29/4. 1939. E. Prior. 4/7. 1938.) HABELL.

Guido Hesse und Günter Altland, Berlin, *Gleichzeitige Entschwefelung und Desoxydation von Eisen- und Stahlbädern*, bzw. deren Legierungen unter Einführung von Alkali-, Erdalkali- oder Erdsalzen organ. Säuren, dad. gek., daß in die Schmelze Alkali-, Erdalkali- oder Erdsalze solcher organ. Säuren eingeführt werden, bei deren Zers. CO, H<sub>2</sub> u. gegebenenfalls schwere KW-stoffe entstehen. — Man erhält das doppelte Mol.-Vol. Gas gegenüber der Verwendung von Soda; daher starke Durchwirbelung des Bades. Das entstehende Desoxydationsprod. CO<sub>2</sub> ist gasförmig, hat eine geringe D. u. ein großes Zusammenballungsvermögen, ist unlösl. im Fe u. vergrößert nicht die Schlackenmenge. Ein Mn-Abbrand findet nicht statt. (D. R. P. 680 024 Kl. 18b vom 9/10. 1937, ausg. 21/8. 1939.) HABELL.

Soc. d'Électrochimie, d'Électrometallurgie et des Acieries Électriques d'Ugine, Paris, *Herstellen von sehr reinem Stahl*. Das Fe-Bad wird zunächst in einem bas. Konverter oder außerhalb des Converters entphosphort; dann wird der Stahl in einen bas. Konverter gebracht, der nicht mit P-haltiger Schlacke verunreinigt u. dessen Futter nicht von einer derartigen Schlacke durchsetzt ist; hierbei wird ein durch die Luft oxydierbarer Stoff zugesetzt, dessen Oxyd eine hohe Bldg.-Wärme besitzt (z. B. Si); dann wird kurz geblasen, worauf gegebenenfalls das Bad in bekannter Weise desoxydiert wird. Das kurze Blasen führt hierbei nicht zur erneuten Phosphorierung des Bades. Eine weitere Reinigung, bes. bzgl. des S, kann erzielt werden, wenn das kurze Blasen in dem 2. Konverter in Ggw. einer geschmolzenen oder festen Schlacke vorgenommen wird, die reich an Tonerde u. an erdalkal. oder alkal. Basen ist; die Menge dieser Schlacke muß ausreichen, um die Schlacke nach dem Blasen noch bas. zu halten. — Der Stahl ist sehr rein, besitzt eine gute Gießtemp., gute mechan. Eigg. u. ein gutes Gefüge. (F. P. 844 196 vom 30/3. 1938, ausg. 20/7. 1939.) HABELL.

Soc. d'Électrochimie, d'Électrometallurgie et des Acieries Électriques d'Ugine, Paris, *Herstellung eines Stahles von großer mikroskopischer Reinheit*. Dem Stahlbad wird ein starkes Red.-Mittel (vorzugsweise Si, Ti oder Zr) zugesetzt, dessen Oxyd sauren Charakter besitzt; auf dieses Bad läßt man so lange eine Schlacke einwirken, welche hauptsächlich aus Tonerde u. Erdalkali- u./oder Alkalibasen besteht, bis die Schlacke nur noch einen sehr kleinen Geh. an Fe-Oxyd aufweist. Wenn die verwendete Schlacke anfangs die genannten Stoffe u. SiO<sub>2</sub> enthält, wird das Verf. so geführt, daß die Endschlacke nicht mehr als 30% SiO<sub>2</sub> u. nicht weniger als 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält. Nach dem Zus.-Pat. kann legierter Stahl dadurch hergestellt werden, daß der Schlacke oxyd. Verbh. der Legierungselemente zugesetzt werden, die durch die Red.-Mittel red. werden; das Legierungselement geht dann in das Bad ein. — Hoher Reinheitsgrad unabhängig von der Korngröße. (F. P. 842 367 vom 10/2. 1938, ausg. 12/6. 1939 u. F. P. 49 848 [Zus. Pat.] vom 11/4. 1938, ausg. 8/8. 1939.) HABELL.

Soc. d'Électrochimie, d'Électrometallurgie et des Acieries Électriques d'Ugine, Paris, *Herstellung von Thomasstahl mit niedrigem Phosphor- und Sauerstoffgehalt*. Der nach der Entphosphorung übliche Mn-Zusatz (z. B. als Ferrolegierung) erfolgt in der Thomasbirne in Ggw. einer Schlacke u. einer derartigen in die Schlacke überführten oder derselben zugesetzten Menge an MnO, daß die Red.-Wrkg. des Mn auf die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prakt. beseitigt ist; dann wird außerhalb des Birne mit bekannten Verff. weiter desoxydiert, z. B. durch heftiges Durchwirbeln mit einer sauren, fl. u. an FeO armen Schlacke. Vorzugsweise wird nach einem sehr weit getriebenen Überblasen der größte Teil der Schlacke aus der Birne entfernt u. dann dem Metall, bzw. der zurückbleibenden Schlacke, die notwendigen Mengen an Mn u. MnO zugefügt; anschließend wird kurz geblasen u. dann das Metall abgestochen. Bei dem Mn-Zusatz soll möglichst folgende Beziehung erfüllt werden:  $\frac{[MnO]}{[(FeO) \cdot (Mn)]} = K_{Mn}$ ; hierbei bedeuten (MnO) u. (FeO) die entsprechenden Endgeh. in der Schlacke, Mn den Endgeh. im Bade u. K<sub>Mn</sub> die Mn-Konstante beim bas. Verfahren. — Ohne Anwendung des Duplexverf. werden in der Thomasbirne Stähle mit niedrigem P-Geh. (z. B. 0,02%) u. gleichzeitig auch niedrigem O-Geh. hergestellt. (F. P. 843 029 vom 25/2. 1938, ausg. 23/6. 1939.) HABELL.

Bochumer Verein für Gußstahlfabrikation Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung besonders hochwertiger Stähle*, namentlich für große Schmiedestücke umlaufender Maschinen. Der Stahl wird nach der n. Herst. im SIEMENS-MARTIN- oder Elektroofen

in einer dem bekannten kernlosen Induktionsofen ähnlichen Vorr. behandelt, indem durch die Primärspule solange ein Wechselstrom geringer Leistung u. niedriger Frequenz (vorzugsweise 50 Perioden) geschickt wird, bis die Verunreinigungen des Stahles abgeschieden sind u. eine gleichmäßige Zus. der Schmelze erreicht ist. Zur Verhinderung einer Temp.-Erhöhung des Bades besitzt die Vorr. eine starke W.-Kühlung u. ein Futter möglichst geringer Wandstärke. Sodann wird die Energiezufuhr zur Primärspule verringert u. der Stahl durch Unterkühlung in der Vorr. zur Erstarrung gebracht. Zur Einhaltung der günstigsten Abkühlungsbedingungen des erstarrten Blockes kann dann wieder eine geeignete Energiemenge zugeführt werden. — Vermeidung von Fehlern im Stahl (Verunreinigung durch Sand, spröde Schlacke, Mn-Sulfide u. andere Einschlüsse), einer ungünstigen Ausbildg. der Gußstruktur, von Seigerungen u. Lockerstellen. (F. P. 843 109 vom 6/9. 1938, ausg. 26/6. 1939. Belg. P. 430 032 vom 5/9. 1938, Auszug veröff. 22/3. 1939. Beide D. Prior. 2/11. 1937.) HABELL.

**Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H.**, Düsseldorf, *Stähle mit erhöhtem Widerstand gegen den Angriff durch Wasserstoff bei erhöhtem Druck* enthalten höchstens 0,25%<sub>0</sub>, vorzugsweise höchstens 0,10%<sub>0</sub> Mn. Ferner können Cr, Mo, V u./oder andere Carbidbildner vorhanden sein. (F. P. 841 055 vom 23/7. 1938, ausg. 10/5. 1939. Belg. P. 429 264 vom 19/7. 1938, Auszug veröff. 26/11. 1939. Beide D. Prior. 20/10. 1937.) HABELL.

**Union Carbide and Carbon Corp.**, übert. von: **Russell Franks**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Gegenstände, die abwechselnd bei erhöhten und tiefen Temperaturen beansprucht werden*, bes. bei Temp. einerseits über 200 oder 400° u. andererseits bei oder unter 0°, bestehen aus ferrit. Stählen mit 0,01—0,15 (%<sub>0</sub>) C, bis 0,75 Si, 4—10 Cr, 0,25—1,5 Mo, W oder Mo + W u. 0,06—2,4%<sub>0</sub> Nb, wobei der Nb-Geh. 6—16-mal den C-Geh. beträgt. — Die Stähle behalten ihre Zähigkeit auch dann bei tiefen Temp., wenn sie vorher längere Zeit erhöhten Temp. ausgesetzt waren. Bes. geeignet für Druckkessel u. Maschinenelemente bei der Ölraffination. (A. P. 2 159 723 vom 18/6. 1935, ausg. 23/5. 1939.) HABELL.

**Ruhrstahl Akt.-Ges.**, Deutschland, *Stahl für Getriebeteile und andere verschleißfeste Werkstücke* enthält 0,1—0,5 (%<sub>0</sub>) C, 1—1,5 Mn, 0,2—0,5 Si, 2—3 Cr u. 0,3—0,6 Mo u. wird im vergüteten Zustande verwendet. Es kann noch 0,1—1 W u./oder V vorhanden sein. Bes. soll der Stahl auch verwendet werden für Werkzeuge, Maschinen- u. Bauteile, die starken schleifenden oder reibenden Verschleißbeanspruchungen unterliegen, wie bei Baggern, Mahlwerken u. Ziegelpressen. (F. P. 842 931 vom 2/9. 1938, ausg. 21/6. 1939. Belg. P. 430 060 vom 7/9. 1938, Auszug veröff. 22/3. 1939. Beide D. Prior. 9/9. 1937.) HABELL.

**Gordon L. von Planck**, San Francisco, Cal., V. St. A., *Herstellung von Stählen für Emailierzwecke*. Eine Stahlschmelze mit geringem Geh. an Metalloiden wird durch Zusatz von Ti oder Al + Ti teilweise entgast u. desoxydiert; diese Schmelze wird vergossen u. dann durch einen Zusatz von Ca + Si vollständig entgast u. desoxydiert. Durch den Ca + Si-Zusatz (z. B. in Form einer Legierung mit 30—40%<sub>0</sub> Ca u. 55—65%<sub>0</sub> Si) sollen sich leicht fl. Ca-Si-Verbb. bilden. — Keine Gasentw. beim Emaillieren. (A. P. 2 158 443 vom 18/11. 1936, ausg. 16/5. 1939.) HABELL.

**W. J. Holliday & Co.**, Indianapolis, Ind., übert. von: **James A. Ridgely**, Cincinnati, O., V. St. A., *Automatenstahl* enthält 0,08—0,75 (%<sub>0</sub>) C, 1—1,5 Mn, 0,18 bis 0,3 S u. höchstens je 0,02 P u. Si u. soll MnS-Seigerungen nur in so geringer Menge u. in derart feiner Verteilung enthalten, daß er eine hohe Zähigkeit besitzt. Geringe Gehh. an Cr, Mo, Ni, V u. dgl. können vorhanden sein. Vgl. nachst. Referat. (A. P. 2 157 673 vom 15/6. 1937, ausg. 9/5. 1939.) HABELL.

**W. J. Holliday & Co.**, Indianapolis, Ind., übert. von: **James A. Ridgely**, Cincinnati, O., V. St. A., *Herstellung von Automatenstahl*. Zu einem geschmolzenen SIEMENS-MARTIN-Stahl mit durch bas. Flußmittel erzielttem niedrigem P- u. Si-Geh. (vorzugsweise je unter 0,02%<sub>0</sub>) u. n. Mn- u. S-Geh. wird nach Abkühlung bis auf 1370 bis 1425° (im Ofen oder in der Pfanne) ein Mn + S-Zusatz in solcher Höhe gegeben, daß sich MnS-Seigerungen bilden. Der Mn-Geh. soll mindestens 1%<sub>0</sub> u. der S-Geh. mindestens 0,18%<sub>0</sub> im Fertigstahl betragen. Der C-Geh. kann 0,08—0,5%<sub>0</sub> sein. Vgl. vorst. Referat. (A. P. 2 157 674 vom 15/6. 1937, ausg. 9/5. 1939.) HABELL.

**Inland Steel Co.**, Chicago, Ill., V. St. A., *Legieren von Stahl und anderen Eisenlegierungen mit Blei*. Das Pb wird dem fl. Stahl in feinverteilterm Zustand zugesetzt, u. zwar vorzugsweise im Überschuß über den beabsichtigten Legierungsgehalt. Das Pb kann als Mineral oder als Vorlegierung zugesetzt werden. — Die erhaltenen Fe-Legierungen können bis 0,53%<sub>0</sub> Pb enthalten, eventuell neben 0,8—1,35%<sub>0</sub> Mn, 0,03—0,25%<sub>0</sub> Si u./oder bis 0,2%<sub>0</sub> S. Gute Schneidbarkeit der Legierungen. Vgl. F. PP. 839 239; C. 1939. II. 1166 u. 839 241; nachst. Referat. (F. P. 839 240 vom

13/6. 1938, ausg. 29/3. 1939. A. Prior. 30/11. 1937 u. 30/4. 1938. It. P. 362 920 vom 8/6. 1938. A. Prior. 30/11. 1937.) HABEL.

**Inland Steel Co.**, Amerika, *Legieren von Stahl oder anderen Eisenlegierungen mit Blei*. Das Pb wird dem fl. Stahl zugesetzt, während dieser in die Kokille gegossen wird oder sich bereits darin befindet. Das Zusatz-Pb soll in feinzerteilter Form verwendet werden. Die sich entwickelnden giftigen Dämpfe sollen abgesaugt werden. — Das Pb ist in der Fe-Legierung fein verteilt. Die Legierungen sind gut schneidbar. Vgl. F. PP. 839 239; C. 1939. II. 1166; u. 839 240; vorst. Referat. (F. P. 839 241 vom 13/6. 1938, ausg. 29/3. 1939. A. Prior. 2/5. 1938.) HABEL.

**Co. des Métaux Overpelt-Lommel et de Corphalie**, Overpelt-lez-Neerpelt, Belgien, *Gewinnung von Zink*. Zur Herabsetzung der Bldg. von Zn-Staub bringt man nach Beschickung der Retorte mit dem üblichen Zinkerz-Kohlegemisch eine Schicht von zusätzlichem Red.-Mittel ein, durch welche die gesamten Zn-Dämpfe vor ihrem Eintritt in den Kondensator streichen müssen. Um einen sicheren Verschluss der Muffel durch das Red.-Mittel (z. B. eine schwach backende Kohlemischung) zu erreichen, preßt man dieses durch einen keilförmig gestalteten Körper aus nichtzunderndem Stahl, der in der Muffel verbleibt, zusammen. (E. P. 506 410 vom 23/8. 1937, ausg. 29/6. 1939. Belg. Prior. 27/1. 1937.) GEISZLER.

**Harold Alexandre Blackwell und William Lawrence Turner**, Liverpool, England, *Gewinnung von Zink, Cadmium und Quecksilber*. Das im Hauptpatent beschriebene Verf. wird auf die Gewinnung der genannten Metalle angewendet. Bei Verarbeitung von ZnS mischt man dieses mit CaO u. Koks oder Graphit u. erhitzt die Mischung bei etwa 2 mm Hg-Säule im Hochfrequenzofen auf über 930°. Das Zn kann als Metall oder Oxyd gewonnen werden. (E. P. 509 148 vom 11/1. 1938, ausg. 16/8. 1939. Zus. zu E. P. 466 763; C. 1937. II. 3074.) GEISZLER.

**Giorgio Purkardhofer, Gualtiero Battilana**, Triest, Italien, **Orestes de Martini**, New York, und **Matthew Palisca**, Jamaica, N. Y., V. St. A., *Zink-Zinn-Blei-Legierung*, bestehend aus etwa 42 (%) Zn, 22 Sn, 23 Pb, 10 Bi, 2,95 Cd u. 0,05 Ag. Die Legierung dient zum Löten von Gegenständen aus Al u. anderen Leichtmetallen. (A. P. 2 167 678 vom 18/1. 1938, ausg. 1/8. 1939. It. Prior. 20/1. 1937.) GEISZLER.

**Pirelli-General Cable Works Ltd. und Guiseppe Martinez**, London, England, *Blei-Legierungen*, bes. für Kabelmängel, bestehend aus 0,5—1 (%) Sb, geringen Mengen Te, gegebenenfalls bis zu 0,05% Cu, wobei der Geh. an Te bei den kupferfreien Legierungen 0,001—0,02 u. 0,001—0,05 bei den kupferhaltigen Legierungen beträgt, Rest Pb. Geeignete Legierungen bestehen z. B. aus 0,85 Sb, 0,05 Cu, 0,001—0,005 Te, Rest Pb. Im E. P. 508 604 sind Legierungen beschrieben, die aus 0,02—2 Cd, 0,25—1 Sb oder 0,5—2 Sn, 0,001—0,05 Te, gegebenenfalls bis zu 0,08 Cu u. Pb als Rest bestehen. Infolge der Ggw. von Te können bei gleicher Festigkeit der Legierungen die Zusätze an Sb u. anderen härtenden Bestandteilen herabgesetzt werden. (E. PP. 508 394 vom 26/1. 1938, ausg. 27/7. 1939 u. 508 604 vom 1/3. 1938, ausg. 3/8. 1939.) GEISZLER.

**Goodlass Wall & Lead Industries Ltd. und William Thomas Butcher**, London, England, *Einführung von Calcium in Blei*. In geschmolzenes Pb werden zusammen mit einem Flußmittel, wie Ca-Halogenid oder einer Mischung von Erdalkalihalogenuiden, wie CaCl<sub>2</sub> u. CaF<sub>2</sub>, eine reduzierbare Ca-Verb., z. B. CaO, u. ein geschmolzenes Metall, z. B. Al oder Mg, eingeführt, welches aus der Ca-Verb. elementares Metall freizusetzen vermag. Das Verf. ist auch zur Einführung anderer Erdalkalimetalle in Pb geeignet. (E. P. 509 518 vom 8/4. 1938, ausg. 17/8. 1939.) GEISZLER.

**Soc. d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine**, Paris, Frankreich, *Aluminium* aus armem oxyd. Gut. Ein Red.-Mittel, das wie FeS oder CaS oxyd. Al-Verbb. zu reduzieren vermag, wird auf das Gut bei einer Temp. einwirken gelassen, die höher liegt als die Verflüchtigungstemp. des Al, z. B. bei 1200—1800°, wobei man ein möglichst hohes Vakuum (2—10 mm Hg-Säule) anwendet. Das verflüchtigte Al wird kondensiert. Bei hohem Ausbringen (90%) erhält man ein sehr reines Metall (99,95%). (Ind. P. 26 148 vom 6/2. 1939, ausg. 1/7. 1939.) GEISZLER.

**Vereinigte Aluminiumwerke Akt.-Ges.**, Lautawerk, Lausitz, *Glühen und Vergütungsglühen von Gegenständen aus Leichtmetall* in gasgefüllten Glühräumen, dad. gek., daß die Gegenstände vor dem Einbringen in den Ofen mit einem Rußüberzug versehen werden u. dann im Ofen in sauerstoffreicher oder sauerstoffarmer Atmosphäre geglüht werden, worauf der Rußüberzug durch Einleiten von Luft oder einer sauerstoffreichen Atmosphäre in den Glührum verbrannt wird. — Die Wärmeaufnahme der Gegenstände soll verbessert werden. (D. R. P. 679 130 Kl. 40 d vom 17/11. 1935, ausg. 29/7. 1939.) GEISZLER.

**General Electric Co.**, übert. von: **Goodwin H. Howe**, Scotia, N. Y., V. St. A., *Löten von Aluminium enthaltenden Legierungen*. Legierungen aus Fe, Ni u. Al werden vor dem Löten mit HCl behandelt, um das Al herauszulösen. Die Lötung kann dann mit einem üblichen Weichlot erfolgen. (A. P. 2 169 098 vom 19/6. 1937, ausg. 8/8. 1939.) MARKHOFF.

**Vereinigte Aluminiumwerke A.-G.**, Deutschland, *Umhüllung für Schweißelektroden aus Leichtmetall*. Die Umhüllung besteht aus mehreren Schichten verschied. F u. Cl enthaltender Salzmischungen. In der innersten Schicht ist das Verhältnis F:Cl  $\geq$  2:1, in den übrigen Schichten  $\leq$  2:1. Beispiel: Ein Schweißstab, der aus einer Al-Legierung mit etwa 2% Mg u. 1% Mn besteht, erhält einen Überzug aus drei Schichten. Innere Überzugsmasse: 90 NaF, 42 LiCl, 100 H<sub>2</sub>O werden bei 20° zur Rk. gebracht. Nach dem Abkühlen werden 118 NaCl u. 112 AlF<sub>3</sub> zugesetzt. Zweite Überzugsmasse: 54 KF, 42 LiCl, 50 H<sub>2</sub>O werden zur Rk. gebracht. Nach dem Abkühlen werden 74 KCl zugesetzt. Dritte Überzugsmasse: 84 NaF, 75 LiCl, 150 H<sub>2</sub>O werden zur Rk. gebracht. Nach dem Abkühlen werden 335 NaCl, 16,8 AlF<sub>3</sub>, 34,2 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. 14,2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt. (F. P. 843 292 vom 12/9. 1938, ausg. 28/6. 1939. D. Prior. 30/10. 1937.) STREUBER.

**British Oxygen Co. Ltd.** und **Leslie Charles Percival**, London, *Schweißstab* besteht aus einer prakt. Cr-freien, nichtaustenit. Fe-Legierung mit 0,25—1,5 (%<sub>10</sub>) Mo. Bevorzugt wird eine Legierung mit 0,08—0,15 (0,08) C, 0,4—0,5 (0,4) Si, 0,7—1,5 (0,9) Mn u. 0,5—0,7 (0,5) Mo. Ferner können vorhanden sein bis 1 Cu, Ni u./oder V, vorzugsweise je nicht über 0,2. — Schweißverb. mit hohem Widerstand gegen Kriechen u. Zundern bei erhöhten Temperaturen. (E. P. 506 229 vom 22/6. 1938, ausg. 22/6. 1939.) HABELL.

**Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges.**, Wien, übert. von: **Franz Rapatz**, Buderich-Düsseldorf, *Schweißstab für die Schmelzschweißung härtpbarer Stähle*, besteht aus einer austenit. Fe-Legierung mit bis 0,4% C u. soviel Ni u./oder Mn, daß Ni, Mn oder Ni + Mn um mindestens 2% größer ist, als zur Erzielung eines austenit. Gefüges erforderlich ist. Vorzugsweise beträgt der C-Geh. nur bis 0,2% u. der Ni- u./oder Mn-Überschuß mindestens 4%. Bes. kommen auch derartige Stähle mit 2—35 (vorzugsweise 16 bis 30) % Cr u. auch mit Cu in Frage. — Keine spröde, martensit. oder martensit.-austenit. Übergangszone. (A. P. 2 156 307 vom 19/3. 1937, ausg. 2/5. 1939. D. Prior. 1/4. 1935.) HABELL.

**M. Ss. Freidel**, USSR, *Herstellung von geschweißten Kollektoren durch Schweißen von Stahlblechen mit einer Zus. von 0,20—0,26% C, 1,35—1,6% Mn, 0,25—0,35% Si u. n. Gehh. an Verunreinigungen an S u. P*. Die Schweißung kann elektr. oder mit Gas, bes. mit Wassergas durchgeführt werden. — Die geschweißten Kollektoren besitzen gegenüber den früher aus Cr-Mo-Stahl durch Schmieden hergestellten Kollektoren bei einer Temp. von 350° eine höhere Zerreißfestigkeit, Streckgrenze u. Dehnung. (Russ. P. 53 976 vom 9/5. 1936, ausg. 31/10. 1938.) HOCHSTEIN.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Werner Schütze**, Berlin-Niederschönhausen), *Verdampfen von Legierungen im Hochvakuum*, dad. gek., daß die Verdampfung durch Hochfrequenzfunken erfolgt, die zwischen 2 oder mehreren aus den zu verdampfenden Legierungen gebildeten Elektroden übergehen. Man erhält auf diese Weise einen Legierungsüberzug, der mit der verdampften Legierung genau die gleiche Zus. aufweist. (D. R. P. 676 733 Kl. 48b vom 7/2. 1937, ausg. 10/6. 1939.) VIER.

**La Dispersion Cathodique, S. A.**, Brüssel, *Vorbehandlungen von für die kathodische Zerstäubung bestimmten Metallelektroden*, die im Betrieb im warmen Zustand mit Luft in Berührung kommen, dad. gek., daß die durch Chemisorption oder aktivierte Adsorption auf der Oberfläche der Metallelektroden gebundene dünne O<sub>2</sub>-Schicht vor dem Zerstäubungsvorgang bei einer Temp. oberhalb 800° entfernt wird. Dies geschieht in Ggw. eines Füllgases, das mit dem Gas der Gasschicht eine chem. Verb. eingeht; oder es wird das Füllgas während der Entfernung der Gasschicht ionisiert. Beispiel: Um Co zu zerstäuben, werden Co-Bänder von 4 × 2 mm als Elektroden benutzt. Als Füllgas dient H<sub>2</sub> bei 0,36 mm Druck. Man bringt die Kathoden auf eine Temp. von ca. 1100°. Die anhaftende Gasschicht läßt sich in ca. 1 Min. entfernen. Die Zerstäubung erfolgt bei ca. 2000 Volt. Innerhalb 5 Min. entsteht eine Co-Schicht von ca. 40 µ. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 156 343 Kl. 48b vom 14/10. 1935, ausg. 10/6. 1936. F. Prior. 16/10. 1934. F. P. 793 014 vom 16/10. 1934, ausg. 15/1. 1936.) ROEDER.

## IX. Organische Industrie.

**A. W. Lebedew**, *Flüchtigkeit von technischem p-Nitroanilin mit Wasserdampf*. Techn. p-Nitroanilin ist mit o-Nitroanilin sowie mit Nitrochlorbenzol verunreinigt.



Durch Verss. wurde festgestellt, daß die Flüchtigkeit dieser Prodd. mit W.-Dampf sehr beträchtlich ist. Vf. empfiehlt, alle Operationen bei der Herst. von Diazolsgg. in geschlossenem Behälter auszuführen, welcher mit einer Mischvorr. u. einer Abzugsleitung versehen ist. (Хлопчатобумажная Промышленность [Baumwoll-Ind.] 8. Nr. 10. 33—35. 1938.) GUBIN.

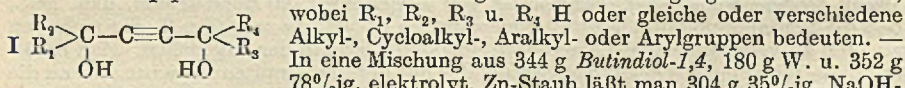
**William Alfred La Lande jr.**, Upper Darby, Pa., V. St. A., *Selenhaltiger Katalysator* (I). Tonartige Adsorptionsmittel, z. B. Fullererde, werden mit reduzierbaren Se-Verbb., z. B. *Se-Dioxyd* oder dem  $NH_4$ -Salz der *Se-Säure*, zweckmäßig in Lsg. getränkt, worauf durch ein Red.-Mittel oder Hitze elementares Se niedergeschlagen wird. Die so erhaltenen I dienen vor allem zum Dehydrieren, z. B. zur Herst. von Naphthalin aus Tetrahydronaphthalin, von Reten aus Abietinsäure, von Cadalin aus Cadinen, von m-Kresol aus 2-Methyl-4-ketocyclohexan, von Phenanthren aus 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren oder von Methylcyclopentophenanthren u. Chrysen aus Cholesterol. (A. P. 2 161 066 vom 3/12. 1937, ausg. 6/6. 1939.) DONAT.

**Standard Oil Development Co.**, Linden, N. J., V. St. A., *Wiedergewinnen von Kondensationsmitteln*, bestehend aus den Halogeniden amphoterer Elemente, wie  $BF_3$ ,  $AsF_3$ ,  $AsF_5$ ,  $BCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $BF_3$ ,  $SbF_5$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlJ_3$ ,  $TiF_4$ ,  $BiCl_3$ , durch Behandeln der Rk.-Lsg. mit  $NH_3$  oder *Aminen*, die mit den Metallhalogeniden unlösl. Verb. zu bilden vermögen, u. Zers. der abgeschiedenen Komplexverb., z. B. mit Schwefelsäure.  $BF_3$  wirkt z. B. bei der Bldg. von *Äthern* aus Olefinen (I) u. Alkoholen, von *Estern* aus I u. Carbonsäuren, bei der *Polymerisation* von I, bes. *Isobutylen* ( $< -10^0$ ), als guter Katalysator. (E. P. 501 670 vom 20/9. 1937, ausg. 30/3. 1939. A. Prior. 21/11. 1936.) KÖNIG.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Synthese von Hartparaffin aus CO und  $H_2$* . Hierzu vgl. F. P. 830 871; C. 1939. II. 1221. Nachzutragen ist folgendes: Man arbeitet zweckmäßig bei Temp. unter  $170^0$ , vorzugsweise unter  $155^0$ , bei Drucken über 5 at, vorzugsweise bei 10—100 at. Dabei soll der Gasdurchsatz kleiner als 0,2 p l je Stde. u. je g Metall in der Kontaktmasse sein, wobei p den Druck in Atmosphären bedeutet. Ferner soll der Partialdruck der bei der Rk.-Temp. kondensierbaren Prodd. im austretenden Gas unter  $0,2 \sqrt{p}$  gehalten werden. (Jug. P. 14 629 vom 9/11. 1937, ausg. 1/2. 1939. D. Prior. 17/7. 1937.) FUHST.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Holland, *Halogenhaltiges Propen vom Allyltyp* (I). Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, bes. HCl, aus Propylenpolyhalogeniden (II) in Dampfform bei über  $450^0$ , vorteilhaft während so langer Zeit, daß nicht mehr als 40% der II umgesetzt werden, erhält man ein I, bes. *Allylchlorid*. (F. P. 843 274 vom 10/9. 1938, ausg. 28/6. 1939. A. Prior. 14/9. 1937.) DONAT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Umwandlung von Verbindungen mit dreifacher Kohlenstoffbindung in solche mit doppelter Kohlenstoffbindung*. Nach dem Verf. des Hauptpatents werden Verb. der allg. Formel I als Ausgangsstoffe verwendet,



Lsg. in 2 Stdn. unter Rühren bei  $20^0$  eintropfen, rührt 20 Stdn. bei  $20^0$ , filtriert, wäscht, säuert die Filtrate an, dest. das W. im Vakuum ab, saugt von Salzen ab, wäscht mit A., u. erhält durch Vakuumdest. das *cis-Butindiol-1,4* vom Kp.<sub>0,7-0,8</sub>  $104-107^0$ . Die *trans-Verb.* hat den F.  $19-21^0$ . (E. P. 508 543 vom 29/12. 1937, ausg. 27/7. 1939. (Zus. zu E. P. 501 015; C. 1939. I. 5131.) DONAT.

**Shell Development Co.**, San Francisco, übert. von: **David Louis Yabroff**, Berkeley, und **Ellis R. White**, Albany, Cal., V. St. A., *Gewinnung von Mercaptanen* aus wss. alkal. Lsgg. von Mercaptiden u. Alkylphenolaten, dad. gek., daß die Lsg. im Gegenstromverf. abwärts zu einem Dampfstrom geführt wird, wobei Mercaptane u. Alkylphenole aus der Lsg. entfernt u. in einem Wäscher mittels W. aus dem Dampf gewaschen werden. Dem Waschwasser setzt man eine dem Alkylphenolgeh. entsprechende Alkalimenge zu. Die aus dem Wäscher austretende Lsg. trennt sich in zwei Schichten, von denen die eine die Mercaptane u. die andere die Alkylphenole in wss. Lsg. enthält. Rk.-Schema. (A. P. 2 168 851 vom 18/10. 1938, ausg. 8/8. 1939.) MÖLLERING.

**Ralph H. McKee**, New York, N. Y., und **Carl T. Bahner**, Conway, Ark., V. St. A., *Amine*. Organ. Halogenide werden mit wss.  $NH_3$  in Ggw. von Alkali- oder  $NH_4$ -Salzen der Cymolsulfonsäure oder anderer aromat. Sulfonsäuren unter etwa 7 at Druck auf  $80-125^0$  erhitzt. Auf diese Weise lassen sich z. B. *Äthylendiamin*,

*Amylamin*, *Di-* u. *Tribenzylamin* sowie *2,4-Dinitroanilin* aus den entsprechenden Cl-Verbb. herstellen. (A. P. 2 164 587 vom 26/2. 1937, ausg. 4/7. 1939.) NOUVEL.

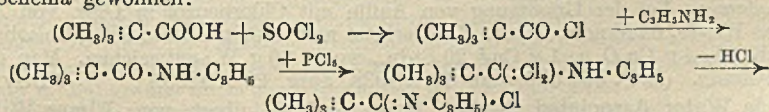
E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Benjamin W. Howk, Wilmington, Del., V. St. A., *Aliphatische Diamine*. Das Verf. des E. P. 490 922; C. 1939. I. 2871 (Red. von aliphat. Dinitrilen mit H<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub> unter Druck bei höherer Temp. in Ggw. von Ni u. einem Lösungsm.) wird in der Weise abgeändert, daß Co statt Ni benutzt u. in Abwesenheit eines Lösungsm. gearbeitet wird. Man erhält *Hexamethylendiamin* (F. 41°), *Heptamethylendiamin* (Kp.<sub>11</sub> 100—101°), *Octamethylendiamin* (Kp.<sub>18</sub> 122 bis 123°) u. *Decamethylendiamin* (Kp.<sub>12</sub> 140°) aus den Dinitrilen der Adipin-, Pimelin-, Kork-u. Sebacin säure. (A. P. 2 166 152 vom 30/8. 1938, ausg. 18/7. 1939.) NOUVEL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Frank K. Signaigo, Wilmington, Del., V. St. A., *Aliphatische Diamine*. Bei dem Verf. des A. P. 2 166 152 (vgl. vorst. Ref.) wird pyrophores Co als Katalysator benutzt. Außer den dort genannten Verbb. werden *1,4-Diaminobutan* (Kp. 158°) aus 1,2-Dicyanoäthan, *1,9-Diaminononan* aus 1,7-Dicyanoheptan, *1,6-Diamino-3-tert.-butylhexan* aus 1,4-Dicyano-2-tert.-butylbutan sowie *1,6-Diamino-2,5-dimethylhexan* aus 2,5-Dicyanohexan hergestellt. (A. P. 2 166 183 vom 24/9. 1938, ausg. 18/7. 1939.) NOUVEL.

Merck & Co. Inc., übert. von: Georg Roeder, Rahway, N. J., V. St. A., *β-Methylcholinäther* und deren Salze erhält man durch Umsetzen von *1-Chlor-2-alkoxypropanen* mit *Dimethylamin* u. Behandeln der so erhaltenen tert. Base mit *Alkylierungsmitteln*. — 1 (Mol) *1-Chlor-2-äthoxypropan* u. 2 $\frac{1}{2}$  Dimethylamin werden im Autoklaven 70 bis 80 Stdn. auf 140° erhitzt. Danach wird Bzl. zugesetzt, vom Dimethylaminsalz abfiltriert u. überschüssiges Dimethylamin aus der Bzl.-Lsg. durch Erwärmen entfernt. Die kalte Lsg. wird dann mit wss. Salzsäure extrahiert, die wss. Lsg. mit Alkali neutralisiert u. die Base mit festem KOH ausgefällt. Das abgetrennte u. getrocknete ölige *1-Dimethylamino-2-äthoxypropan* (Kp. 125—135°) wird in Ä. gelöst, unter Kühlung mit Methylbromid versetzt, 10 Stdn. stehen gelassen u. dann filtriert. Man erhält weiße, hygroskop. Krystalle von *β-Methylcholinäthylätherbromid*, F. 130—132°; das Chlorid bildet ebenfalls weiße, hygroskop. Krystalle, F. 132—134°. (A. P. 2 155 446 vom 30/1. 1937, ausg. 25/4. 1939.) GANZLIN.

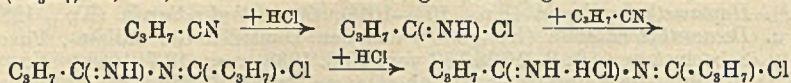
N. V. De Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Aminomethylenketone*. Man setzt *β-Halogenvinylketone* oder *Ketone*, die sich durch Substitution des Halogens durch einen organ. Rest allein oder durch gleichzeitige Addition eines zweiten solchen Restes an der Vinylgruppe von den *β-Halogenvinylketonen* ableiten, also z. B. Verbb. von der Art des *Dimethylacetals* (II) des Acetylacetaldehyds, CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das aus *β-Chlorvinylmethylketon* (I) u. Methanol gewonnen wird, mit NH<sub>3</sub> oder Mono- oder Dialkyl-, -aryl- oder -aralkylaminen u. gelangt so zu Verbb. R<sub>1</sub>·CO·C(R<sub>2</sub>):C(R<sub>3</sub>)·N:(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>), worin R<sub>1</sub> Alkyl, Aryl oder Aralkyl, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> u. R<sub>5</sub> H, Alkyl oder Aralkyl bedeuten. — Aus I u. *Allylamin* *Allylaminomethylenacetone*, Kp.<sub>17</sub> 103 bis 103,5°. — Aus II u. *Amylamin* *Amylaminomethylenacetone*, Kp.<sub>0,3</sub> 67—75°. — Aus I u. NH<sub>3</sub> *Aminomethylenacetone*, Kp.<sub>17</sub> 98—99°. — Die Prodd. werden als solche oder in Form ihrer Derivv. als Textilhilfsmittel, Farbstoffe, Schädlingsbekämpfungsm., Antiklopf-, Schmiermittel verwendet. (F. P. 840 107 vom 30/6. 1938, ausg. 19/4. 1939. Holl. Prior. 9/7. 1937.) DONLE.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., den Haag, Holland, *Imidine*, *Acylamidine* und ihre Derivate und Tautomeren. Zu Belg. P. 428 964; C. 1939. I. 4117 ist nachzutragen: Als Iminoacylierungsmittel kommen Imidchloride, Iminoäther u. Nitrile in Betracht. Die erhaltenen Verbb. entsprechen den beiden tautomeren Formeln R<sub>1</sub>N:C(R<sub>2</sub>)·NH·C(R<sub>3</sub>):X bzw. R<sub>2</sub>NH·C(R<sub>2</sub>):N·C(R<sub>3</sub>):X, worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> u. R<sub>3</sub> gleich H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl u. X gleich O oder NR<sub>4</sub> sein können (R<sub>4</sub> bedeutet H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl). — 15,5 (Teile) *Pivalylallylimidchlorid* (I), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:C·C:(NC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)Cl, gelöst in 15 Bzl., werden tropfenweise unter Kühlung mit einer Lsg. von 8 *Butyramidin* in 12 Bzl. versetzt, 1 Stde. auf 80° erwärmt, dann das Bzl. verdampft. Es entsteht die Verb. C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>·N:C[·C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·NH·C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):NH·HCl, F. 167—168°. I wird nach folgendem Rk.-Schema gewonnen:



Aus *Athylacetamidin*, NaOH u. *Butyrylchlorid* (II) werden *Butyrylacetamidin*, CH<sub>3</sub>·C:(N·CO·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)·NH·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp.<sub>0,25</sub> 78—79°, bzw. die tautomeren Formen CH<sub>3</sub>·C:(N·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·NH·CO·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder CH<sub>3</sub>·C:(NH)·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·(CO·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) gewonnen. In gleicher Weise erhält man aus *Acetylchlorid* u. *Methylbutyramidin* *Acetylmethylbutyr-*

amidin, Kp.<sub>11</sub> 122—124°; aus II u. *Allylbutyramidin* (III) *Butyrylallylbutyramidin*, Kp.<sub>11</sub> 140—144°; aus *Methylacetamidin* u. *Propionylchlorid* *Propionylmethylacetamidin*, Kp.<sub>12</sub> 120—121°. — Aus I u. III *Allylpivalylallylbutyramidinhydrochlorid*. — Man sättigt *Butyronitril* bei 0° mit gasförmiger HCl, hält das Gemenge einige Wochen bei gewöhnlicher Temp. im geschlossenen Gefäß u. verdampft nicht umgesetzte Ausgangsstoffe. Es kristallisiert *Butyrylbutyramidinimidchloridhydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>·C(:NH·HCl)·N:C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·Cl, aus, das vermutlich auf folgendem Wege entstanden ist:



Mit verd. NaOH gewinnt man daraus die tautomere Form von *Butyrylbutyramidin*; *Cu-Verb.*, F. 82—83°. — Aus *N-Phenylbenzamidin* u. II *N-Phenyl-N'-butyrylbenzamidin*, F. 136,5°. — Aus *N-Benzylacetamidin* u. II *N-Benzyl-N'-butyrylacetamidin*, Kp.<sub>0,3</sub> 150°. — Aus *N-Äthylpivalylamidin*, Kp.<sub>0,15</sub> 35°, erhalten aus *Pivalyliminoäthyläther* u. *Äthylamin* (IV), u. *Keten Acetyläthylpivalylamidin*, Kp.<sub>0,2</sub> 86—89°. — Aus *N-Äthylhexahydrobenzamidin*, gewonnen aus *Hexahydrobenziminooäthyläther* u. IV, entsteht mit II *N-Äthyl-N'-butyrylhexahydrobenzamidin*, Kp.<sub>0,2</sub> 120°. — Textil-, Färbereihilfsmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel, Antiklopfmittel, Zusätze zu Schmierölen, Ausgangsstoffe für die Herst. von Heilmitteln. (E. P. 501 967 vom 8/7. 1937, ausg. 6/4. 1939. F. P. 840 106 vom 30/6. 1938, ausg. 19/4. 1939. E. Prior. 8/7. 1937 u. 1/6. 1938.) DONLE.

**National Aniline & Chemical Co. Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Lawrence H. Flett**, Hamburg, N. Y., V. St. A., *Alkylphenolsulfonsäuren*. Hierzu vgl. A. P. 2 134 711 u. 2 134 712; C. 1939. I. 1104. Nachzutragen ist, daß zur Alkylierung der *Phenole* auch die durch *Chlorierung* von *Petroleumfraktionen* (Kp. 235—240°, 195—300° oder 245—315°) erhältlichen Alkylhalogenide benutzt werden können. (A. P. 2 166 136 vom 26/9. 1935, ausg. 18/7. 1939.) NOUVEL.

**J. R. Geigy A.-G.**, Basel, *Aminoarylsulfone*. Hierzu vgl. Schwz. P. 200 667; C. 1939. II. 228. Nachzutragen ist folgendes: Ebenso wie das Methylsulfat des 4-Tri-methylammoniumphenyl-1-hexadecylsulfons läßt sich das *Äthylsulfat des 4-Äthyl-dimethylammoniumphenyl-1-hexadecylsulfons* herstellen. — Aus  $\alpha$ -Bromlaurinsäureäthylester, *p*-Chlorphenylsulfinsäure (I), Dimethylamin (II) u. Dimethylsulfat (III) wird *p*-Dimethylaminophenylundecylsulfoncarbon säure dimethylamid erhalten. — Man erhitzt *p*-Chlorphenylphenacylsulfon (F. 135—136°, erhältlich aus I u.  $\omega$ -Chloracetophenon) mit Cetyl bromid u. führt das entstandene  $\alpha$ -(*p*-Chlorphenylsulfonyl)-stearophenon (F. 73°) mit II in das  $\alpha$ -(*p*-Dimethylaminophenylsulfonyl)-stearophenon u. dieses mit III in eine quartäre Base über. — Die Verb. dienen als *Textilhilfsmittel* sowie als *baktericide* u. *fungicide* Mittel. (E. P. 508 148 vom 29/7. 1938, ausg. 27/7. 1939. Schwz. Prior. 31/7. 1937.) NOUVEL.

**Laboratoires Français de Chimiothérapie und André Girard**, Frankreich, *Di-aminodiarylsulfone*. Dichlordiarylsulfone werden mit NH<sub>3</sub> umgesetzt. Z. B. erhitzt man 287 g 4,4'-Dichloridiphenylsulfon u. 200 g NH<sub>3</sub> in Ggw. von 3 g Cu u. 1500 ccm A. im Autoklaven 15 Stdn. auf 170°. Man erhält 4,4'-*Di-aminodiphenylsulfon*. Verwendet man Amine statt NH<sub>3</sub>, so entstehen die entsprechenden N-Substitutionsprodukte. (F. P. 844 220 vom 2/7. 1938, ausg. 20/7. 1939. D. Prior. 2/7. 1937.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Di-p-diaminodiphenylsulfone*. (E. P. 506 227 vom 21/12. 1937, ausg. 22/6. 1939. — C. 1938. II. 3990 [F. P. 829 926].) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Di-p-diaminodiphenylsulf-oxyde*. Man erhitzt 4,4'-Dichloridiphenylsulfoxyd u. 25%<sub>ig</sub> NH<sub>3</sub> in Ggw. von Cu-Bronze 36 Stdn. auf 190°. Man erhält 4,4'-*Di-aminodiphenylsulfoxyd* (F. 175° unter Zers.). Verwendet man Methylamin statt NH<sub>3</sub>, so entsteht 4,4'-*Dimethylaminodiphenylsulfoxyd* (F. 149°). (E. P. 509 415 vom 13/1. 1938, ausg. 10/8. 1939. Zus. zu E. P. 506 227; vgl. vorst. Ref.) NOUVEL.

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, Paris, und **Igor Scriabine**, Lyon, *Diphenylamin*. Bei der Umsetzung von Anilin mit Chlorbenzol in Ggw. von Alkali wird das Rk.-W. dauernd entfernt. Z. B. erhitzt man 1200 g Anilin, 290 g Chlorbenzol, 95,5 g KOH, 4 g Cu<sub>2</sub>O u. 1 g CuJ 20 Stdn., wobei 20 g W. entweichen. Man erhält *Diphenylamin*. (E. P. 507 860 vom 12/1. 1938, ausg. 20/7. 1939.) NOUVEL.

**Tide Water Associated Oil Co.**, Bayonne, N. J., übert. von: **Elmer William Cook**, New York, N. Y., V. St. A., *Dinaphthylamine*. Die Umsetzung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylamin mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthol erfolgt durch Erhitzen der Komponenten auf 210—270° in Ggw. von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure. Man erhält  $\alpha,\alpha$ -,  $\alpha,\beta$ - oder  $\beta,\beta$ -*Dinaphthylamin*. (A. P. 2 165 747 vom 17/3. 1937, ausg. 11/7. 1939.) NOUVEL.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Melvin A. Perkins**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Isodibenzanthron. Bz-1, Bz-1'-Dibenzanthronylselenid* oder *-sulfid* werden in dem alkoh. Medium, in dem sie aus *Bz-1-Brombenzanthron* durch Einw. von *Alkaliselenid* oder *-sulfid* gewonnen werden, ohne vorherige Entfernung der Verunreinigungen der Alkalischmelze unterworfen. (A. P. 2153 312 vom 23/4. 1938, ausg. 4/4. 1939.) DONLE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Nikolaus Roh** und **Gerd Kochendörfer**, Ludwigshafen a. Rh.), *Einführung von Aldehydgruppen in Indole*. Man setzt in 2-Stellung arylierte oder alkylierte Indole mit freier 3-Stellung oder N-substituierte Indole, die in 2-Stellung eine reaktionsfähige Methylengruppe u. in 3-Stellung 2 Alkylgruppen enthalten, mit den Kondensationsprodd. aus  $\text{COCl}_2$  (I) u. N-Formylverb. von sek. aromat. Aminen um. — In 350 (Teile) *N-Methylformanilid*, die mit 800 Bzl. verd. sind, werden bei Zimmertemp. 210 I eingeleitet, dann läßt man bei 5—15° 330 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin zutropfen. Nach Aufarbeitung erhält man 300—310 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin-*o*-aldehyd, Kp.<sub>1,3</sub> 164—165°. — Ähnliche Aldehyde entstehen aus 1,3,3-Trimethyl-5-chlor-2-methylenindolin, 1,3,3-Trimethyl-5-carbonsäureäthylester-2-methylenindolin, 4,5-Benzo-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin, Nitro-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin usw. (D. R. P. 677 207 Kl. 12 p vom 23/11. 1937, ausg. 21/6. 1939. Zus. zu D. R. P. 614 325; C. 1935. II. 4448. E. P. 506 797 vom 1/12. 1937, ausg. 29/6. 1939. Zus. zu E. P. 438 278; C. 1936. II. 4765.) DONLE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Bauer** und **Hans Andersag**, Wuppertal-Elberfeld),  *$\beta$ -Indolessigsäuren*. Indole werden mit Form-aldehyd (I) u. HCN bzw. ihren Salzen kondensiert u. etwa zunächst entstehende Nitrile zu Carbonsäuren verseift. — 100 g I (30%ig) werden mit einer Lsg. von 65 g KCN in 100 ccm W. unter Kühlung vermischt, dann fügt man eine Lsg. von 117 g Indol in 300 ccm A. zu u. erhitzt im Autoklaven 4 Stdn. auf 150° (9—10 at). Nach Aufarbeitung u. Behandlung erhält man das *K-Salz* der  *$\beta$ -Indolessigsäure*; hieraus die *freie Säure*, F. 167°. — Aus  *$\alpha$ -Methylindol*  *$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -indolessigsäure*, F. 195°; aus  *$\alpha$ -Phenylindol*  *$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -indolessigsäure*, F. 174°; aus *2,5-Dimethylindol* *2,5-Dimethyl-3-indolylessigsäure*, F. 174°. (D. R. P. 679 283 Kl. 12 p vom 5/8. 1937, ausg. 1/8. 1939.) DONLE.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**H. M. Bunbury**, *Die färberischen Eigenschaften der neuen Fasern*. (Canad. Text. J. 56. Nr. 14. 35—36; J. Textile Inst. 30. P. 172—80. 7/7. 1939. — C. 1939. II. 1575.) FRIEDEMANN.

**Rudolf Schulze**, *Kettendruck und Imitation*. Das Bedrucken der Kette, das Verweben u. dabei zu beachtende Maßnahmen sowie die Herst. einseitig bedruckter Imitationen, die sich durch die harten Konturen erkennen lassen, sind geschildert. Abbildungen. (Dtsch. Textilwirtsch. 6. Nr. 15. 26—32. 1/8. 1939. Zittau.) SÜVERN.

**S. G. Kulygin**, *Die Anwendung von milchsaurem Chrom beim Auftragen von Chromfarbstoffen auf Seide*. Mordan GEEE der Firma DURAND & HUGUENIN kann mit Erfolg durch Cr-Acetoactat ersetzt werden, das nach folgender Arbeitsweise hergestellt wird; 2,1 kg techn.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  werden in 5 l kaltem W. gelöst u. mit 1,5 kg 30%ig. NaOH vermischt. In die Mischung wird in kleinen Portionen 3 kg 50%ig. Milchsäure eingetragen; nach Abwarten des heftigen Aufschäumens wird die Mischung innerhalb 20—30 Min. zum Kochen gebracht u. in die heiße M. weitere 6 kg 50%ig. Milchsäure gegeben u. die Mischung weitere 20—30 Min. gekocht. Zum Schluß wird die Mischung mit W. auf 10 kg aufgefüllt. Der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Geh. der fertigen Mischung beträgt etwa 10%. Die Druckfarbe wird auch wie folgt zusammengestellt: 40 g Chromfarbstoff, 300 g W., 60 g 10%ig. Cr-Acetoactatmischung u. 600 g Dextrin. (ИЛЕТК [Seide] 8. Nr. 8/9. 43 bis 44. Aug./Sept. 1938.) GUBIN.

**Peter P. T. Sah** und **Kwei-Hung Yuin**, *Einige Azofarbstoffe aus Naphthidin (4,4'-Diaminodinaaphthyl-1)*. Die Darst. von *Naphthidin* (I), Kristalle aus A., F. 198°, durch Erwärmen von  $\alpha$ -Naphthylamin in 88%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  wird beschrieben. Durch Diazotieren u. Kuppeln mit Salicyl-, Naphthion-, SCHÄFFER-Säure, Resorcin u. 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon werden Azofarbstoffe erhalten, die außer dem Pyrazolonfarbstoff, der nur zum Färben von Baumwolle verwendbar ist, mit Wolle, Seide u. Baumwolle auch ohne Beizmittel gute Farben geben. — *Azofarbstoff aus I u. Salicylsäure*, braunes Pulver, färbt Wolle u. Baumwolle orangegelb. — *Azofarbstoff aus I u. Naphthionsäure*, rot, färbt Wolle, Seide u. Baumwolle rot. — *Azofarbstoff aus I u. Schäffers Säure*, violett, färbt Wolle u. Seide violettrot, Baumwolle violett. — *Azofarbstoff aus I u. Resorcin*, braunviolett, färbt Wolle bräunlichorange, Seide gelblichorange u. Baumwolle rotviolett. — *Azofarbstoff aus I u. 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon*,

rötlichorange, färbt Baumwolle orange. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58. 751—57. Juli/Aug. 1939. Peking, Catholic Univ.)

BEHRLE.

**Vishwajit Lal Varma und Sikhbihushan Dutt**, *Indigoide Farbstoffe aus Chrysochinon*. *Chrysochinon* (I), durch Oxydation von Chrysen mit CrO<sub>3</sub> erhalten, wurde in Essigsäureanhydrid in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit folgenden Oxyverbb. kondensiert:  $\alpha$ -u.  $\beta$ -Naphthol, Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, 1,4-Dioxy- u. 1,5-Dioxy-naphthalin, Thiohydantoin, 1,3-Diphenylthio-barbitursäure u. 2-Oxythionaphthen. Die Rk.-Prodd. stellen Farbstoffe mit indigoidem Charakter vor; sie sind tiefbraun oder schwarz gefärbt u. färben Baumwolle aus einer Alkalihydrosulfküpe hellbraun oder grau, Wolle dagegen aus saurem Bad in tieferen Tönen.

**Versuche.** *Chrysochinon* (I). Durch 9-std. Kochen von Chrysen mit Lsg. von Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig. Vervollständigung der Abscheidung durch Verdünnen mit Wasser. Aus Eisessig in orangefarbenen Nadeln, F. 239°. — *Chrysthiindigo*. Zu der Mischung von I, 2-Oxythionaphthen u. Essigsäureanhydrid wird konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt u. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Abscheidung aus Nitrobenzol-Eisessig unter allmählicher Zugabe von Ä. umkrystallisiert. Schwarze, mkr. Nadeln, F. > 310°. Wolle (W.) tiefgrau; Baumwolle (B.) hellgrau. Absorptionsmaximum in Pyridin ( $\lambda$ ) = 5130. Die übrigen Kondensationen wurden analog durchgeführt, ebenso die Reinigung. Rk.-Prodd. besitzen keinen F.; lösl. in Nitrobenzol, Anilin u. Pyridin. Prod. aus: I +  $\alpha$ -Naphthol. Dunkelbraune, mkr. Nadeln;  $\lambda$  = 4980; W. = tiefgelbbraun, B. = hellbraun. I +  $\beta$ -Naphthol. Dunkelbraune, mkr. Nadeln;  $\lambda$  = 4950; W. = tiefgelbbraun, B. = hellbraun. I + Brenzcatechin. Schwarze Nadeln;  $\lambda$  = 5230; W. = nußbraun, B. = hellbraun. I + Resorcin. Schwarze Nadeln;  $\lambda$  = 5120; W. u. B. = hellgelbbraun. I + Pyrogallol. Schwarze Nadeln;  $\lambda$  = 5150; W. u. B. = hellgelbbraun. I + Phloroglucin. Schwarze Nadeln;  $\lambda$  = 5330; W. u. B. = hellgelbbraun. I + 1,5-Dioxy-naphthalin. Dunkelbraune Prismen;  $\lambda$  = 4970; W. = graubraun, B. = hellgrau. I + 1,4-Dioxy-naphthalin. Dunkelbraune Prismen;  $\lambda$  = 4990; W. = graubraun, B. = hellgrau. I + Thiohydantoin. Schwarze Nadeln;  $\lambda$  = 5130; W. lederbraun, B. = graubraun. I + 1,3-Diphenylthio-barbitursäure. Dunkelbraun;  $\lambda$  = 4920; W. = hellbraun, B. = hellgrau. (Proc. nat. Acad. Sci., India 9. 1—5. März 1939. Allahabad, Univ.)

WEEDEN.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *5,8-Dichlor-2-oxynaphthalin* (I). Man erhitzt 212 g 5,8-Dichlor-2-aminonaphthalin mit 120 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 1000 g W. im Autoklaven 8 Stdn. auf 195—205°. Es entsteht I (F. 141—142°), das zur Herst. von Eisfarben verwendet wird. (Schwz. P. 202 854 vom 23/12. 1937, ausg. 1/5. 1939.)

NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verbindungen mit aktiven Methylengruppen*. Zu Belg. P. 429278; C. 1939. I. 4004 ist nachzutragen: 1 Mol. *Diäthylmalonat* wird in 1 l Bzl. gelöst, die Lsg. mit 1 Mol. Na (Draht) 20 Stdn. erhitzt, mit 1 Mol. *Stearoylchlorid* versetzt, die erhaltene Lsg. von *Stearoyldiäthylmalonat* (I) bei ihrem Kp. mit einer Lsg. von 1 Mol. *Phenylhydrazin-3-carbonsäure* (II) in 1,5 l 50%ig. Essigsäure vermischt, das Gemisch unter Abdampfen des Bzl. 4 Stdn. erhitzt, mit 500 ccm konz. HCl versetzt, weitere 4 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, gekühlt, filtriert. Weiße Krystalle von *1-(3'-Carboxyphenyl)-3-heptadecyl-5-pyrazolon*. — Aus I u. *Phenylhydrazin-4-sulfonsäure* *1-(4'-Sulfo-phenyl)-3-heptadecyl-5-pyrazolon*. — Aus I u. *Phenylhydrazin-3-sulfonsäure* *1-(3'-Sulfo-phenyl)-3-heptadecyl-5-pyrazolon*. — Aus *Diäthylauroylmalonat* u. II *1-(3'-Carboxyphenyl)-3-undecyl-5-pyrazolon*. — Aus *Undecanoylmalonsäurediäthylester* u. *Hydroxylamin Decylisoxazolone*. — Aus I u. *p-Aminobenzoessäure* wahrscheinlich *Stearoylacetanilid-p-carbonsäure*, die mit *p-Diäthylaminoanilin* zu einem gelben Farbstoff kuppelt. — An weiteren Ausgangsstoffen sind genannt: die Chloride von *Undecylen-, Palmitin-, Öl-, Ricinol-, Octodecylphenyl-4-carbon-, 1-Dodecylphenyl-4-carbonsäure*. — Zwischenprodd. für fettlös. Farbstoffe u. diffusionsfeste Farbstoffe für Farbenphotographie. (E. P. 502 665 vom 19/8. 1937, ausg. 20/4. 1939. F. P. 840 880 vom 20/7. 1938, ausg. 5/5. 1939. D. Prior. 23/7. 1937.)

DONLE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Fleischer** und **Adolf Müller**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *1-Amino-7-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* (I) und ihre N-Derivate erhält man durch Erhitzen von *1-Aminonaphthalin-4,7-disulfonsäure* (II) bei Temp. wenig oberhalb von 200° mit Ätzalkalien u. Umsetzen der so erhaltenen *1,7-Dioxy-naphthalin-4-sulfonsäure* mit NH<sub>3</sub> oder *Aminoverbb.* bei höheren Temp., bes. in Ggw. von schwefligsauren Salzen. — 30,3 (kg) II werden mit 150 NaOH u. so viel W. auf 230—250° erhitzt, daß eine gleichmäßige Schmelze entsteht.

Ist die NH<sub>3</sub>-Abspaltung beendet, wird die Schmelze mit W. verd., mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert u. filtriert. In die auf 200 l eingedampfte Lsg. leitet man 50 NH<sub>3</sub>-Gas ein, setzt 150 Na-Bisulfid zu u. erhitzt 15 Stdn. in einem Druckgefäß auf 130—140°. Nach Entfernen des NH<sub>3</sub> u. Ansäuern scheidet sich I in sehr guter Ausbeute als hellgraues, in W. sehr schwer lösl., in Na-Acetat- oder -Carbonatlg. leicht lösl. Pulver ab. Die alkal. Lsgg. zeigen violette Fluoreszenz. I liefert 2 Reihen von Azofarbstoffen, je nachdem, ob sie in saurem oder alkal. Medium mit Diazoverbb. vereinigt wird. (D. R. P. 676 856 Kl. 12q vom 27/8. 1937, ausg. 13/6. 1938.)  
GANZLIN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Melvin A. Perkins, Milwaukee, und Clifford E. Carr, South Milwaukee, Wis., V. St. A., *Verbindungen der Pyrazolanthronreihe*. 6-Chlor-1,9-pyrazolanthron (I) wird in saurem Medium alkyliert, das entstandene 6-Chlor-N-alkylpyrazolanthron durch alkoh. Kalischnmelze zu 6,6'-Dichlor-N,N'-dialkyldipyrazolanthron kondensiert oder zu 2-Halogen-6-chlor-N-alkylpyrazolanthron halogeniert u. dieses zu 6,6'-Dichlor-N,N'-dialkyldipyrazolanthron reduziert. In Beispielen ist die Darst. der *N-Methylverb.* erläutert. — I wird durch Erhitzen von 6-Chloranthrachinon-1-hydrazin, das durch Diazotieren u. Red. von 1-Amino-6-chloranthrachinon gewonnen wird, in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten. — Farbstoffzwischenprodd. u. Farbstoffe. (A. P. 2 155 364 vom 24/2. 1936, ausg. 18/4. 1939.)  
DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Myron S. Whelen, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Verbindungen der Pyrazolanthronreihe*. 1-Amino-6-chloranthrachinon wird diazotiert u. zu 6-Chloranthrachinon-1-hydrazin red.; hieraus beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6-Chlorpyrazolanthron, F. 273,5—275°. In gleicher Weise werden 6-Brom- u. 6-Fluorpyrazolanthron aus 1-Amino-6-brom- bzw. -6-fluoranthrachinon gewonnen. Aus den 6-Halogenpyrazolanthronen gelangt man durch Schmelzen mit KOH u. A. zu den entsprechenden Halogendipyrazolanthronen; sie können am N dialkyliert werden. — Farbstoffzwischenprodd. u. Farbstoffe. (A. P. 2 155 369 vom 24/2. 1936, ausg. 18/4. 1939.)  
DONLE.

## XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

J. F. McMenamin, *Stabilität von roten Pigmenten*. II. Geprüft wurde die Stabilität von Toluidinrot, chloriertem Pararot, Cd-Rot, Pararot, Ba-Litholrot, Alizarinrot, Litholrubin, Pigmentrubin in 35 Gall. Harzesterlack, magerem Alkydharzlack u. 25 Gall. Phenolharzlack. Die Pigmente wurden rein, sowie in Abmischung mit 80% Lithopone verwendet, auf Al-Blech aufgestrichen u. nach Ablauf eines Jahres mit Aufstrichen der fl. Farbe verglichen. Ferner wurden die Farben auf Stahl an verschied. Orten bewittert. Harzesterlack zeigte mit allen Pigmenten schlechte Glanzbeständigkeit u. Neigung zum Reißen. Viel günstiger verhielten sich Alkydharzfarben, die zweckmäßig mit chloriertem Pararot, Toluidinrot oder Alizarinrot verarbeitet werden, doch geben in diesem Bindemittel auch Cd-Rot u. Pigmentrubin G günstige Resultate. In Abmischung mit Lithopone war die Außenbeständigkeit der Alkydharzfarben unbefriedigend. In Phenolharzlack schnitten die reinen u. verschnittenen Farben recht günstig ab, nur Litholrubin u. Pigmentrubin G zeigten starke Farbtonänderung im polierten Film. Hinsichtlich Glanzbeständigkeit verdienen Litholrot, Litholrubin u. Pigmentrubin den Vorzug. Widerstandsfähigkeit gegen Erosion zeigten Toluidinrot, chloriertes Pararot, Cd-Rot, Pararot u. Pigmentrubin G. (Paint, Oil chem. Rev. 101. Nr. 8. 13. 61. 1939.)  
SCHEIFELE.

Wilhelm Schmidt, *Über die Wirtschaftlichkeit von Zinkgelbrezepten*. Bei der Herst. von Zinkgelb aus Zinkweiß, Schwefelsäure u. Kaliumbichromat dürfte sich zuerst aus ZnO unter Quellungserscheinungen mindestens teilweise Zn(OH)<sub>2</sub> bilden, welches mit der Chromsäure bas. Zinkchromat bildet, das im Verlaufe der Rk. durch Aufnahme von überschüssigem Kaliumbichromat in kristallines Zn-K-Doppelchromat übergeht, In Zinkgelben des Handels liegt der Kaliumbichromatgeh. zwischen den ermittelten Grenzwerten (73,5 u. 147 Teile Bichromat auf 81 Teile ZnO), so daß diese aus Gemischen von bas. Zinkchromat u. Zn-K-Doppelverb. bestehen dürften. Ferner enthalten Zinkgelbe meist noch geringe Mengen von nicht umgesetztem ZnO u. mitgerissenem bas. Zinksulfat. Wirtschaftliche Zinkgelbrezepte sollen auf 4 Mol. ZnO 1 Mol. zweibas. oder 2 Moll. einbas. Säure enthalten, während Zusatz von K-Bichromat zwischen 1 u. 2 Moll. variieren kann. Die W.-Löslichkeit von Zinkgelb ist nicht vom Chromatgeh., sondern lediglich von der Herst.-Temp. abhängig, weshalb warmes Auswaschen des Zinkgelbes zu vermeiden ist. (Farben-Ztg. 44. 845. 12/8. 1939.) SCHEIF.

A. V. Blom, *Holzöl aus Ricinusöl nach patentiertem schweizerischem Verfahren*. Bei der Dehydrierung von Ricinusöl nach dem Dienolverb. (Schwz. P. 193931; C. 1938.

II. 1865) entstehen bei der Entwässerung von Ricinusöl nur konjugierte Doppelbindungen, u. die Bldg. von Estoliden u. isolierten Doppelbindungen wird vermieden. Die homogene Trennung erfolgt mittels eines Komplexsalzes, das von der 9,10-Doppelbindung aufgenommen wird u. hierdurch das H-Atom am C<sub>11</sub>-Atom aktiviert. Auch synthet. Holzöl läßt sich aus Ricinusöl darstellen. Durch Zugabe von Unterchlorsäure erhält man ein trocknendes „Chloroxyöl“, das mit Trimethylamin ein Additionsprodukt ergibt, in dem Cl durch OH ersetzt werden kann. Nach Abtrennung von Trimethylamin u. W. erhält man ein isomeres Trienol. Um die Aktivität des synthet. Holzöls zu mäßigen, setzt man z. B. 5% Linol- oder Ölsäure sowie eine geringe Menge Stearinsäure zu. Trienol neigt weit weniger zur Ranzelbildung als Holzöl. Da die Ricinuspflanze unter den gleichen Bedingungen wie Baumwolle kultiviert werden kann, wird den Baumwollpflanzern der Anbau von Ricinus empfohlen. (Paint, Oil chem. Rev. 101. Nr. 15. 9. 28. 20/7. 1939.)

**Van Willen-Scholten**, *Über die Anwendung von Trockenstoffen*. (Vgl. C. 1939. II. 2476.) Verschied. Trockenstofftypen; Sikkativierung von Bernsteinöl, Holzöl, Leinöl, Leinölstandöl, Oiticicaöl, Sardinienöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl; Sikkativierung der einzelnen Lacktypen; Einfl. von organ. Komponenten, Feuchtigkeit, Licht, Untergrund, Temp. auf Trocknerwrkg.; Beeinflussung der Filmeigg. durch die Trockenstoffe. (Farbe u. Lack 1939. 373—74. 387—88. 399—400. 409—10. 421—22. 433—34. 13/9. 1939.)

**A. J. Pingarron**, *Lithographfarben und die Faktoren, welche ihre Konsistenz beeinflussen*. Die Konsistenz der Druckfarben ist abhängig von Viscosität, Fließfestigkeit [Yield value] u. Thixotropie. (Amer. Ink Maker 17. 23—24. 27. Aug. 1939.)

**A. Kraus**, *Nitrocelluloselacke für besondere Verwendungszwecke*. (Vgl. C. 1939. II. 2589.) Lackierungen mit *wetterbeständigen Nitrocellulosealkydharnzacken* halten mindestens einer 3—4-jährigen schärfsten Beanspruchung stand, ohne Zerstörungserscheinungen aufzuweisen. Geeignete Alkydharztypen: Alftal 222A, Alkydal ST, Beckosol 31, Resenoplast 1. Weichmachersatz etwa 50% auf Kollodiumwolle. Geeignete Weichmacher: Dibutylphthalat, Sipalin MOM, Trikresylphosphat usw. Für den Aufbau wetterfester Nitrocellulose eignet sich eine nicht zu niedrigviscose Kollodiumwolle mit Zusatz von mindestens 50% Weichmacher. Für gewöhnliche Ansprüche u. bei Erfordernis guter Polierfähigkeit eignen sich Schellack oder Cyclohexanonharz in Mengen von etwa 50—60% auf Nitrocellulose. Höchste Ansprüche auf Wetterbeständigkeit lassen sich fast ausschließlich nur mit nichttrocknenden Alkydharzen in 1,5—2-facher Menge auf Nitrocellulose erfüllen. Wetterfeste Lacke für Flugzeuggewebe werden mit hochviscoser Kollodiumwolle u. ohne Harze hergestellt; der Weichmacher (Dibutylphthalat) muß hohe Kältebeständigkeit aufweisen. (Nitrocellulose 10. 143—44. Aug. 1939.)

**I. N. Nasarow**, *Synthese von neuen Lacktypen auf der Basis von Vinylacetylen*. Allg. Übersicht. (Известия Академии Наук СССР. Серия Химическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. chim.] 1938. 651—62. Moskau, Akad. d. Wissensch.)

**L. K. Carrick und W. H. Slabaugh**, *Die Synthese und die Prüfung von Phenol-Furfurolackharzen*. Aus Phenol u. den Kresolen werden in Ggw. saurer oder alkal. Katalysatoren mit Furfurol in verschied. Mengenverhältnissen u. unter wechselnden Rk.-Bedingungen Harze hergestellt. Dabei wird einerseits so verfahren, daß das Phenol mit dem Furfurol unter Rückfluß gekocht, andererseits zunächst Phenol mit *Butyr-aldehyd* (eventuell in Ggw. von Säure) vorkondensiert u. darauf nach Abtreibung unveränderter Anteile mit Furfurol nachkondensiert wird. Die so erhaltenen Harze werden im *Öllack* (1 Harz : 2 Holzöl mit Pb-Acetat als Trockner u. Xylol als Verdünnungsmittel) geprüft. Aus den in Tabellenform wiedergegebenen Ergebnissen folgt, daß die nach dem 2-Stufenverf. hergestellten Harze besser öllösl. u. — wenn aus reinem Furfurol in Abwesenheit von Katalysatoren während der 2. Stufe gewonnen — heller sind. Die 1-Stufenharze sind für Lackzwecke zu dunkel, besitzen aber hohe Alkalibeständigkeit. (Amer. Paint J. 23. Nr. 23. 24—25. 56—57. Nr. 24. 24—25. 54—60. 20/3. 1939. North Dakota, V. St. A., Agricultural Coll.)

**L. K. Scott**, *Fortschritte auf dem Gebiete der Alkydharze*. Die Gleichmäßigkeit der einzelnen Fabrikationsansätze konnte verbessert werden. Kombinationen mit Harnstoffharzen sind für Einbrennemaillen geeignet, während Chlorkautschuk Trockenzeit, W.- u. Alkalibeständigkeit steigert. Es folgt eine Übersicht über einige neuere amerikan. Typen. (Paint, Oil chem. Rev. 101. Nr. 12. 18—20. 8/6. 1939. V. St. A., Jones-Dabney Co., Inc.)

**F. G. Oswald**, *Hydriertes Kolophonium als Modifiziermittel für Alkydharze*. Überblick über die Herst. von Alkydharzen aus hydriertem Kolophonium bzw. den Additionsprodd. aus Terpenen u. Maleinsäureanhydrid (Petrezharze) nach den Patenten der

HERCULES POWDER CO. (Paint, Oil chem. Rev. 101. Nr. 12. 26—30. 8/6. 1939. V. St. A., Hercules Powder Co.) W. WOLFF.

**F. Pabst**, *Kunststoffe und ihre Anwendung*. (Anhang vgl. C. 1939. I. 4397.) Nach einem Überblick über die Wichtigkeit der *Kunststofflenkung* werden die bes. Anforderungen geschildert, die die Kunststoffe bei der Herst. von *Büromaschinen*, *Dichtungen u. Manschetten*, im *Modellbau*, in der *Druckerei*, der *Buchbinderei*, in der *Zahnpflege* usw. zu erfüllen haben. (Kunststoff-Techn. u. Kunststoff-Anwendung 9. 162—68. 195—201. 1939.) W. WOLFF.

**Edwin C. Jahn**, *Kunststoffe aus Holzabfällen*. Vortrag über die Verwendung von Holzmehl, Lignin u. imprägnierten Hölzern. (Vgl. auch C. 1939. I. 1479.) (Chem. metallurg. Engng. 46. 206—07. April 1939. Syracuse, N. Y., V. St. A., College of Forestry.) W. WOLFF.

**Paul Moldrickx**, *Vorläufige Prüfungsbedingungen für säurefeste Schutzanstrichmittel zu Gärfutterbehältern*. Über die vom Institut für Grünlandwirtschaft der Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalt für Tierzucht in Kraftborn zusammen mit dem Reichskuratorium für die Technik in der Landwirtschaft aufgestellten vorläufigen Lieferungs- u. Prüfungsbedingungen. (Bitumen 9. 116—18. Aug. 1939.) SCHEIFELE.

**Thomas Landau**, *Schnellprüfverfahren für Lacke und Anstrichfarben*. Beschreibung der Kurzprüfmeth. von WOLFF u. ZEIDLER, die Beanspruchung der Anstriche durch W.-Dampf, Kälte, Schwefelsäure vorsieht. (Peintures-Pigments-Vernis 16. 134—36. Juli 1939.) SCHEIFELE.

**Reichhold Chemicals, Inc., vorm. Beck, Koller & Co., Inc., Detroit**, übert. von: **Theodore S. Hodgins**, Royal Oak, Mich., V. St. A., *Verbesserung der Trockeneigenschaften von trocknenden, rohen Ölen*. Die Öle, welche natürliche Antioxygene, z. B. Lecithin, Kephalin, enthalten, werden bei Zimmertemp. mit 1% eines kräftigen anorgan. Oxydationsmittels, wie *Benzoylperoxyd* u. 1—5% eines sauren oder alkal. Mittels behandelt. Vgl. A. P. 2133894; C. 1939. I. 1264. (A. P. 2 167 206 vom 16/11. 1938, ausg. 25/7. 1939.) BÖTTCHER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Weichmacher für Anstrichfarben**, gek. durch die Verwendung von *Acetalen aromat. Alkohole*, die in aromat. Kohlenwasserstoffen lösl. sind. Z. B. 20 (Teile) *Polyvinylacetat*, 1,5 *Formaldehydacetal des Phenoxyäthanol* (I), 0,5 *Formaldehydacetal des p-Thiohresoxyäthanol*, 15 *Aluminiumbronze*, 20 *Äthylacetat*, 40 *Toluol*, 3 *Butanol* oder 22 *Polystyrol*, 4 I, 2 *Formaldehydacetal des Kresoxyäthanol*, 1 *Acetaldehydacetal des Phenoxyäthanol*, 58 *Toluol Xylol* (1:1), 14 *Titanidioxyd*. Als Pigmente können *Mennige* u. andere verwendet werden. Es können weitere Weichmacher, wie z. B. *Trikresylphosphat* zugesetzt werden. (It. P. 361 610 vom 11/4. 1938. D. Prior. 10/4. 1937. Zus. zu It. P. 349 408; C. 1938. II. 3019.) HEINZE.

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Rodleben b. Roßlau, Lösung-, Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel für Nitro-, Acetylcellulose, Benzylcellulose, Natur- u. Kunstharze, Kopale u. dergleichen**. Man verwendet esterartige Kondensationsprodd. (I) aus mehrbas. oder einbas. Carbonsäuren u. mehrwertigen Alkoholen (II); man verwendet solche II, die nur eine prim. Hydroxylgruppe u. nur diese in veresterter Form enthalten. Außerdem werden solche I angewendet, die durch Nachveresterung mit einbas. Carbonsäuren erhalten werden. Beispiel. 148 (Gewichtsteile) *Phthalsäureanhydrid* werden mit 197 *1,2-Propylenglykol* (III) solange auf 180—200° erhitzt, bis die SZ. unter 1 gesunken ist. Nach der Abdestillation des überschüssigen III wird eine schwachgelblich gefärbte viscose Fl. erhalten. Fügt man 18 dieses I zu einer Lsg. von 15 Acetylcellulose in 62 Aceton, so erhält man einen *Kabellack*. (F. P. 842 780 vom 30/8. 1938, ausg. 19/6. 1939. D. Priorr. 31/8., 10. u. 11/12. 1937 u. 17/3. 1938.) BÖTTCHER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Frank G. Uhler**, Newburgh, N. Y., V. St. A., *Mattlacke für Gewebe oder dergleichen*. Man mischt eine Dispersion von Nitrocellulose (I) u. eine Dispersion von Acetylcellulose (II), vorzugsweise bei einem Verhältnis von I zu II wie 1:1 zu einer klaren, homogenen Fl. u. fällt das II durch ein Lösungsm., wie Bzll., Alkohole u. Ester, aus u. rührt die Mischung zu einer Dispersion von milchig-weißem Aussehen. Vgl. Aust. P. 101002; C. 1937. II. 2437. (A. P. 2 169 200 vom 6/11. 1937, ausg. 8/8. 1939.) BÖTTCHER.

**Monsanto Chemical Co., übert. von: Charles A. Thomas**, Dayton, O., V. St. A., *Lackharz*. Man vereinigt ein in fetten Ölen lösl. Harz aus *Alkylphenolen* u. *CH<sub>2</sub>O* mit einem durch Polymerisation von *gecrackten KW-stoffen* nach dem Verf. des A. P. 1 836 629; C. 1932. I. 3353 erhältlichen Harz durch Erhitzen in einem Lösungsmittel.



Das entstandene Prod. ist lösl. in KW-stoffen u. dient zur Herst. von *Überzügen*. (A. P. 2163 637 vom 31/7. 1935, ausg. 27/6. 1939.) NOUVEL.

Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Chemische Fabriken, Mainz-Amöneburg, Verfahren zum *Öllösl. machen fossiler Naturharze*. Man verschmilzt Kopale mit fl. bzw. verflüssigten Phenolen (I) u. trennt die I entweder durch Dest. wieder ab oder verarbeitet die Schmelze in bekannter Weise auf öllösl. Phenolformaldehydharze. Man verwendet bes. mehrkernige I bzw. I mit mehreren phenol. Hydroxylgruppen. Beispiele: 1. 108 (Teile) *Kaurikopal* (II) u. 108 *Kresol* (III) werden unter Rückfluß etwa 12—13 Stdn. auf 190—215° erhitzt. Die entstandene dünnfl. Schmelze wird dann durch weiteres Erhitzen im Vakuum unter etwa 15 mm Quecksilberdruck vom III befreit, wobei als Rückstand 102 ausgeschmolzener II mit einem F. 105—115° erhalten werden, der in Ä., Aceton, Bzl. klar lösl. ist u. mit Leinöl zu Öllacken verkocht werden kann. — 2. 85 *Kongokopal* werden mit 85 *o-Phenylphenol* (IV) 5 Stdn. auf 255—260° erhitzt; dabei tritt Lsg. des Kopsals ein. Nach dem Abkühlen auf etwa 110° setzt man 15 Paraformaldehyd zu u. kondensiert 4½ Stdn. bei 100—110°. Man steigert dann die Temp. erneut auf 200° u. erhitzt bis schließlich 250° in einem Vakuum von 15 mm Hg, bis alle flüchtigen Bestandteile, wie Kopalöl u. ungebundenes IV, entfernt sind. Man erhält 105 Harz mit SZ. 53,2. Letztere kann durch Veresterung mit 5,5 Diäthylenglykol bei 240 bis 250° weiter herabgesetzt werden. (D. R. P. 679 266 Kl. 22h vom 8/11. 1931, ausg. 3/8. 1939.) BÖTTCHER.

**Hercules Powder Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: Paul Schnorf, Wiesli, Schweiz, *Polymerisiertes Esterharz*. Die *Kolophoniumester* ein- u. mehrwertiger Alkohole (z. B. Methyl-, Äthyl- usw. Alkohol, Glycerin, Glykole, Pentaerythrit) werden *polymerisiert*, bis der F. 5—100° das Mol.-Gew. 5—100% höher ist als beim Ausgangsprodukt. Als Katalysatoren dienen Metallchloride, wie *AlCl<sub>3</sub>*, *ZnCl<sub>2</sub>*, Mineralsäuren, wie *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>* u. *ultraviolettes Licht*. — Z. B. werden 1500 g *Abielinsäureäthylester* mit 15 ccm *SnCl<sub>4</sub>* 15 Stdn. auf 90° erhitzt. Das gebildete Prod. wird durch Lösen in *Bzl.* oder Ä. u. Waschen dieser Lsg. gereinigt. 355 g leicht gefärbtes Harz (SZ. 1,5) werden erhalten. Die Prodd. dienen zur Herst. von *Firnissen u. Lacken*, für die verschied. Vorschriften angegeben werden. (A. P. 2154 704 vom 9/5. 1936, ausg. 18/4. 1939.) NIEM.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.** (Erfinder: Christoph Dörfelt und Kurt Billig), Frankfurt a. M., *Polymere Verbindungen*. Alkylidenacetessigester werden gemeinsam mit anderen polymerisationsfähigen Verb. polymerisiert, z. B. *Äthylidenacetessigester* mit *Vinylacetat*; *Isopropylidenacetessigester* mit *Acrylsäuremethylester*; *Crotonylidenacetessigester* mit *Styrol*; *Benzylidenacetessigester* mit *Polyvinylalkohol*. (D. R. P. 679 944 Kl. 39b vom 19/8. 1937, ausg. 16/8. 1939.) DONLE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Heinz Sönke, Bad Soden), *Kondensationsprodukte aus Polyvinylalkohol*. Polyvinylalkohol (I) oder ähnliche hydroxylhaltige Polymerisationsprodd. werden mit Ketonacetalen umgesetzt. Man kann auch die Veresterungsprodd. der genannten Polymeren unter gleichzeitig verseifenden Bedingungen mit den Ketonacetalen umsetzen. — 100 (Gewichtsteile) I werden in 450 *Aceton-diäthylacetat* (II) u. 1 konz. HCl 1—2 Stdn. auf 60—80° erhitzt. Beim Einrühren der hochviscosen Lsg., gegebenenfalls unter Zusatz von Emulgatoren, fällt ein weißes, in W. u. PAc. unlösl., in anderen organ. Lösungsmitteln lösl. Pulver aus. I kann auch mit *4-Methoxybutanon-(2)-dimethylacetat* bzw. mit *Acetophenon-diäthylacetat*, *Cyclohexanon-dimethylacetat*; *Polyvinylacetat* oder ein *Mischpolymerisat von Vinylacetat u. Vinylchlorid* können mit II umgesetzt werden. — Verwendung in der Kunststoff- u. Lackindustrie. (D. R. P. 679 792 Kl. 39b vom 19/6. 1936, ausg. 15/8. 1939.) DONLE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Arthur Voss, Frankfurt a. M., und Werner Heuer, Hofheim i. Taunus), *Polymerisationsprodukte organischer Vinylester*. Das Verf. des Hauptpatents ist dahin abgeändert, daß an Stelle der organ. Vinylester ihre Mischungen mit anderen polymerisierbaren ungesätt. organ. Verb., z. B. Mischungen aus *Vinylacetat* u. *Maleinsäuredimethylester* bzw. *Acrylsäure-äthylester* bzw. *Vinylchlorid* polymerisiert werden. (D. R. P. 679 943 Kl. 39b vom 6/2. 1935, ausg. 16/8. 1939. Zus. zu D. R. P. 666 866; C. 1939. I. 5105.) DONLE.

**Chemische Forschungsgesellschaft m. b. H.**, übert. von: Willy O. Herrmann, Hans Deutsch und Bruno von Zychlinski, München, *Aldehydharz*. *Aldehyde* (z. B. *Acetaldehyd* (I) u. dessen Polymere, *Crotonaldehyd*, *Benzaldehyd*, *Zimtaldehyd*) werden durch *therm.* Behandlung oder durch *wasserabspaltende* Mittel, wie *CaCl<sub>2</sub>*, *CuSO<sub>4</sub>*, usw., oder durch Stoffe, wie *NH<sub>3</sub>* oder *Amine* kondensiert bzw. polymerisiert bei Temp. bis zu 100° u. anschließend *hydriert*. Bei der Rk. können modifizierende Stoffe, wie polymerisierbare ungesätt. Verb. (z. B. Polyvinylalkohol, Acrylsäure), Phenole, mehrbas. Säuren u. a., zugesetzt werden. — Z. B. werden 400 (Teile) I mit 250 *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*-

*Lsg.* (20%<sub>0</sub>lg) unter Kühlung behandelt, worauf 120 I u. 250 *Essigsäure* zugesetzt werden. Nach Erhitzen auf 100° werden bei n. Temp. nach u. nach 60 Zn zugesetzt. Das Harz wird in Äthylacetat gelöst, sodann vom Lösungsm. durch Dest. befreit. Die klaren, gelblichen Harze können für *Sprit-* u. *Öllacke*, sowie zur Herst. von *Preßstoffen*, bes. von *Schallplatten*, verwendet werden. (A. P. 2 162 616 vom 13/5. 1936, ausg. 13/6. 1939. D. Prior. 22/12. 1934.) NIEMEYER.

Helmuth Reichhold in Firma Reichhold Chemicals, Detroit, Mich., übert. von: Almon G. Hovey, Pleasant Ridge, und Theodore S. Hodgins, Detroit, Mich., V. St. A., *Säureamidharz* aus Säuren (I) u. Aminen (II). Als I kommen in Frage: Ketsäuren, ungesätt. Säuren, zweibas. Säuren, Oxyssäuren, mehrbas. Säuren, cycl. Säuren u. Aminosäuren, z. B. *Brenztrauben-*, *Acetessig-*, *Phenylglyoxyl-*, *Croton-*, *Zimt-*, *Malein-Milch-*, *Äpfel-*, *Citronen-*, *Salicyl-* oder *p-Aminobenzoesäure*, als II Harnstoff (III), *Isobutylamin*, *Acetamid*, *Anilin*, *Hexamethylentetramin*, *Formamid*, *Phthalimid*, *Succinimid*, *Thioharnstoff*, *Acetanilid*, *Ammoniumoxalat*, *p-Aminobenzoesäure*, *Asparaginsäure*. — Z. B. werden 300 (Teile) *Kolophonium* bei 100° mit 30 III versetzt, worauf die Temp. auf 165° steigt. Nach 10 Min. ist ein in Toluol lösl. Harz gebildet. Je nach Wahl der Komponenten werden *farblose*, *gelbe* oder *rote Harze* erhalten. Verwendung für *Locke*. (A. P. 2 153 801 vom 10/6. 1937, ausg. 11/4. 1939.) NIEMEYER.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

B. D. Porritt, *Untersuchungen über die Natur und die Eigenschaften von Hartkautschuk*. Sammelreferat über die Oberflächenveränderung des Hartkautschuks bei Belichtung, die plast. Verformung bei höheren Temp. u. den Einfl. des Schwefelgeh. u. der Vulkanisationsart auf die elast.-plast. Eigenschaften. Bemerkenswert ist bes., daß die Bldg. von H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. dgl. unter der Einw. des Lichtes in einer Schicht von mol. Dicke stattfindet, so daß die durch diese Zers. bedingte Verminderung des elektr. Oberflächenwiderstandes (Kriechstrom!) nicht durch Zusatz von säurebindenden oder lichtabsorbierenden Füllstoffen verhindert werden kann. (Proc. Rubber Technol. Conf. 1938. 917—32. 24/5. Croydon, Res. Ass. of Brit. Rubber Manufact.) HEROLD.

M. Combet und C. Vilquin, *Moderne Prinzipien für den Alterungsschutz von Kautschukfabrikaten*. Nach einem Überblick über die Entw. der Vulkanisation, des Alterungsschutzes, der Methoden zur Unters. der Alterung u. der Lagerungskontrolle sowie über die Verwendung synthet. Kautschuke für ölfeste Fabrikate, bringen Vff. eigene Verss. über die Wrkg. von Antioxydationsmitteln in hellen u. dunklen Kautschukmischungen (Weißzusatz = ZnO, Lithopon u. Titanweiß; Schwarzzusatz = Ruß). Die Vulkanisate wurden in der O<sub>2</sub>-Bombe bei 70° unter 143 lbs pro Quadratzoll gealtert u. untersucht. Obwohl die Schutzwrgk. in den hellen Mischungen erheblich größer ist als in den dunklen, sind doch bei beiden Reihen die Zusätze mit größter bzw. kleinster Wrkg. dieselben. Das gilt auch für den Einfl. auf Rißbldg. u. Klebrigwerden. Da jedoch die mit den wirksamsten Zusätzen bereiteten hellen Vulkanisate beim Belichten zur Fleckenbldg. neigen, ist für die Praxis eine andere Reihenfolge der Schutzmittel maßgebend (bestes offenbar Resorcyldiol). Für die Lagerung des Kautschuks ist zu beachten, daß Fensterscheiben aus gelbem Glas einen besseren Lichtschutz gewähren als solche aus blauem Glas. (Proc. Rubber Technol. Conf. 1938. 707—16. 24/5. Paris, Etablissements Hutchinson.) HEROLD.

H. P. Stevens und R. Gaunt, *Alterungsversuche an mit Kautschukmilch behandelten Geweben*. Gewebe aus gebleichter Baumwolle wurde mit Kautschukmilch oder mit Kautschukmilchmischungen imprägniert u. im Ofen bei 70° oder im Tageslicht, im UV-Licht, bzw. im Dunkeln bei Zimmertemp. gealtert. Als Maß für die Alterung diente der Geh. an Acetonlöslichem. Die Verss. im Dunkeln bei Zimmertemp. ließen in allen Fällen keine Alterung erkennen. Unter den anderen Bedingungen wurde stets eine anfangs geringe, nach einer bestimmten Zeit aber rasch ansteigende Alterung beobachtet. Gewöhnliche Kautschukmilchimprägnierungen alterten etwa gleichmäßig im Ofen bei 70° u. bei Belichtung bei Zimmertemperatur. Vulkanisation beschleunigt die Alterung im Ofen, setzt aber die Wrkg. des Lichtes erheblich herab. Die zum Teil sehr rasche Alterung ist durch die große Oberfläche des Kautschuks in den imprägnierten Geweben bedingt. Die Wrkg. zahlreicher Zusätze (Farbstoffe, Schutzmittel u. dgl.) wurde untersucht. Ruß ist weniger wirksam als verschied. Farbstoffe, u. einfache Verb. wie *Diphenylamin* u. *m-Toluyldiamin* haben bessere Schutzwrgk. als die üblichen Antioxydationsmittel. Am besten schützt *Schwefel*, u. zwar sowohl in unvulkanisierten als auch in vulkanisierten Imprägnierungen. Mit einer nach SPENCE u. FERRY durch Erhitzen mit Chinon in Abwesenheit von O<sub>2</sub> „vulkanisierten“ Kautschukmilch wurden

keine besonderen Ergebnisse erzielt. (Proc. Rubber Technol. Conf. 1938. 686—96. 24/5. London.)

HEROLD.

R. L. Sibley, *Keton-Aminkondensationsprodukte als Antioxydationsmittel für Kautschuk*. Die Kondensationsprodd. wurden hergestellt entweder durch 24-std. Erhitzen von 1 Mol des Amins mit mehr als 2 Mol des Ketons im Autoklaven auf 200—220° in Ggw. von Brom, Jod oder einer Säure als Katalysator, Abdest. des überschüssigen Ketons u. Vakuumdest. des Rk.-Prod. bei 2—4 mm oder (bes. bei niedrig-sd. Ketonen) durch 48-std. Einleiten des Ketondampfes in das auf 100—110° erhitze u. mit einer nicht flüchtigen Säure als Katalysator versetzte Amin mit nachfolgender Reinigung wie oben. Dargestellt wurden die Kondensationsprodd. von 1. Anilin mit folgenden Ketonen: Chloraceton, Diacetonylcarbinol, Methyläthylketon, Dipropylketon, Mesityloxyd, Äthylidenmethyläthylketon, Acetophenon, Benzophenon, Dibenzylketon, Benzylidenaceton, Dibenzylidenaceton, Campher, Phenyl- $\alpha$ -naphthylketon, Anthrachinon, Naphthanthrachinon u. Tetramethyldiaminobenzophenon; 2. Aceton mit prim. Monaminen: Anilin, *p*-Chloranilin, *p*-Aminophenol,  $\alpha$ -Naphthylamin,  $\beta$ -Naphthylamin, Benzylamin, *o*-, *m*- u. *p*-Toluidin, *m*- u. *p*-Phenetidin, *o*-Anisidin, 2-Aminocymol, *p*-Butylanilin, *p*-tert.-Amylanilin, *o*- u. *p*-Aminobiphenyl, *p*-Aminodimethylanilin u. Äthanolamin; 3. Aceton mit den prim. Polyaminen: 4,4'-Diaminodiphenylmethan, *o*- u. *p*-Phenylendiamin, *m*-Toluylendiamin, Benzidin, Diaminotriphenylmethan, Diaminodiphenylfurylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylcyclohexan u. Bisaminophenylanthracen; 4. Aceton mit den sek. Aminen: Anhydroformaldehydanilin, Monomethylanilin, Diphenylguanidin, Piperidin, Butylidendianilid, Äthylendiphenyldiamin, Benzimidazol, *o*-Aminodiphenylamin u. Diphenylamin; 5. Aceton mit *S*- u. *O*-haltigen Aminen: *p*-Dithioanilin, 4-Aminodiphenylsulfid, 4-Amino-4'-methylidiphenylsulfid, 4-Aminophenyl- $\beta$ -naphthylsulfid, 4-Aminophenyl- $\alpha$ -naphthyläther, 4-Amino-3'-methylidiphenylsulfid u. 4-Amino-4'-methylidiphenyläther; 6. anderen Ketonen desgleichen: Dibenzylketon mit 4-Aminodiphenylsulfid u. Methyläthylketon mit 4-Aminodiphenylsulfid u. mit 2-Aminodiphenyläther u. schließlich 7. Cyclohexanon mit: *p*-Phenetidin, *o*- u. *p*-Aminophenol, *o*- u. *p*-Aminobiphenyl, Cyclohexylamin u. Anilin. Die Rk.-Prodd. sind entweder *Ketanile* (analog den SCHIFFSchen Basen) oder *Heterocyclen* (z. B. 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin aus Aceton u. Anilin). — Von diesen Kondensationsprodd. wird je 1 (Gewichtsteil) gemischt mit 100 *Smoked Sheet*, 50 *Ruß*, 5 *Zinkoxyd*, 3 *Schwefel*, 3 *Stearinsäure*, 2 *Holztee*, 0,8 *Benzthiazylthiobenzoat* u. 0,2 *Diphenylguanidin*. Die Mischungen werden 60, 75 u. 90 Min. bei 134° vulkanisiert, im RIERER-DAVIS-Test die Alterungsgeschwindigkeit ermittelt u. an Stäben 24 Stdn. nach der Vulkanisation, bzw. nach 7-tägigem Altern im GEER-Ofen bei 79° die Biegefestigkeit auf einer FRESTONE-Flexionsmaschine vor u. nach dem Altern gemessen. Von den verschied. Kondensationsprodd. zeigen 16 sehr gute, 24 mittlere u. die übrigen geringe oder keine Oxydationsschutzwirkung. Ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen Konst. u. Wrkg. besteht nicht, wenn auch im allg. die Prodd., die saure Gruppen enthalten oder zu deren Herst. *o*-substituierte Amine oder arom. oder cycl. Ketone verwendet wurden, am wenigsten als Schutzmittel geeignet sind. Sowohl den besten Oxydations- als auch Flexionsschutz geben die Prodd. aus Aceton u. prim. arom. Aminen (bes. Anilin u. dessen *m*- u. *p*-Substitutionsprodd.), also die Verb., die zweifelsohne zum *Dihydrochinolintyp* zu zählen sind. (Proc. Rubber Technol. Conf. 1938. 717—29. 24/5. Nitro, W. Va., Monsanto Chemical Co., Rubber Service Labor. Div.)

HEROLD.

H. Bradley, *Die Anwendung der Aufplatzprobe zur Untersuchung von Kautschuk und kautschukiertem Material*. Vf. beschreibt die beiden Hauptformen der Aufplatzprobe für Schichtmaterial, die in der Verformung einer über eine Öffnung gezogenen Probescheibe entweder durch Luft- bzw. Fl.-Druck oder durch den Druck eines im Mittelpunkt der Scheibe angesetzten Stempels bestehen, wobei die Vorwölbung der Membran als Funktion des Druckes gemessen wird. Mathemat. Ableitungen zeigen, daß im ersten Fall die Spannung u. die lineare Dehnung aus diesen Ablesungen direkt abgeleitet werden können. Im zweiten Fall ist die Vorwölbung proportional der Kubikwurzel aus der angreifenden Kraft; eine ähnliche Beziehung besteht im ersten Fall zwischen Vorwölbung u. Druck. Die Formeln sind durch Verss. bestätigt, die zugleich Aussagen über den Einfl. der Alterung auf verschied. kautschukierte Gewebe u. auf Kautschukkunstleder geben (s. Original). (Proc. Rubber Technol. Conf. 1938. 853—59. 25/5. London, Brit. Boot, Shoe and Allied Trades Res. Ass.)

HEROLD.

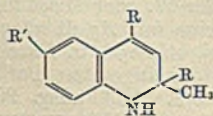
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Umsetzungsprodukte von Kautschuk (I) mit Aldehyden*. I wird in Form von wss. Dispersionen in Ggw. von Säuren u. Schutzkoll. mit Aldehyden oder solche abgebenden Stoffen unter solchen Bedingungen umgesetzt, daß Isomerisierung nicht oder nur in untergeordnetem Maße auftritt. Je

nach der Menge des aufgenommenen Aldehyds, die z. B. bei *Formaldehyd* (II) bis zu 100 Gewichts-% betragen kann, erhält man Prodd. mit kautschuk- bis kunststoffartigen Eigenschaften. — Ein Gemisch von 80 (Raumteilen) eines 60%<sub>ig</sub> Latexkonzentrats u. 80 einer 10%<sub>ig</sub> wss. Lsg. (III) des Na-Salzes einer alkylierten Naphthalinsulfonsäure wird mit einem Gemisch aus 40 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20%<sub>ig</sub>) u. 10 III versetzt; dann fügt man unter Rühren ein Gemisch aus 10 wss. II-Lsg. (30%<sub>ig</sub>) u. 40 III zu u. erhitzt unter Schütteln 20 Stdn. auf 92°. Nach beendiger Rk. wird das Prod. ausgewaschen, getrocknet u. gewalzt. Es kann vulkanisiert werden u. liefert Erzeugnisse, die gegen Quellung widerstandsfähiger sind als die aus I gewonnenen Vulkanisate. In weiteren Beispielen ist die Anwendung verschied. Mengenverhältnisse, sowie anderer Aldehyde (*Acetaldehyd*, *Trioxymethylen*) usw. erläutert. (Holl. P. 45 722 vom 10/12. 1936, ausg. 15/5. 1939. D. Prior. 11/12. 1935.) DONLE.

**Wingfoot Corp.**, Akron, O., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*. 2-Aminobenzothiazole werden mit S behandelt, z. B. wird ein Gemisch von 46,4 g 2-Piperidylbenzothiazol u. 6,4 g S 4 Stdn. im Rohr auf 240—250° erhitzt, die M. mit 150 cem Bzl. behandelt. Beim Eindampfen erhält man 46,5 g einer dunkelroten Fl.; als Nebenprod. entsteht 2-Mercaptobenzothiazol. — Als Ausgangsstoffe sind noch genannt: 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Isobutyl-, 2-n-Heptyl-, 2-(o-Methoxyphenyl)-, 2-(p-Oxyphenyl)-, 2-α-Naphthyl-, 2-Phenyl-, 2-Cyclohexyl-, 2-Diamyl-, 2-Diisopropyl-, 2-Diphenyl-, 2-(o-Chlorphenyl)-, 2-o-Tolylaminobenzothiazol. (E. P. 504 583 vom 4/2. 1938, ausg. 25/5. 1939. A. Prior. 19/6. 1937.) DONLE.

**Monsanto Chemical Co.**, V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*. Ein Alkalisalz eines Mercaptoarylthiazols wird mit einem prim. Amin, wie Cyclohexyl- oder Benzylamin (I), in Ggw. eines Oxydationsmittels, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, u. vorzugsweise einer starken, nicht oxydierenden Säure, in einer dem Alkali entsprechenden Menge, kondensiert. — Aus Cyclohexylamin u. 2-Mercaptobenzothiazolnatrium (II) in Ggw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Cyclohexylaminothiothiazol, F. 103—104°. — Aus I u. II Benzylaminothiothiazol, F. 117—118°. — In gleicher Weise erhält man p-Methylcyclohexylamin-, p-Äthylcyclohexylamin-, Hexahydrobenzylaminothiothiazol, Cyclohexyl- u. Benzylaminothio-4-phenylbenzothiazol, Cyclohexylaminothio-4-methylbenzothiazol usw. Die Prodd. können gemeinsam mit anderen Beschleunigern verwendet werden. (F. P. 841 753 vom 5/8. 1938, ausg. 26/5. 1939. A. Prior. 16/10. 1937.) DONLE.

**Wingfoot Corp.**, Akron, übert. von: **Werner M. Lauter**, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*. Prim. oder sek. arom. Amine, die mindestens einen Arylrest enthalten, werden nach LEUCKART-WALLACH mit Carbonylverb. u. Ameisensäure (I) umgesetzt. Man erhält je nach dem Mol.-Gew. der Ausgangsstoffe definierte Verb. oder Prodd. unbekannter Konstitution. Genannt sind u. a. die Prodd. aus Diphenylamin (II), Diacetonalkohol (III) u. I; p,p'-Diaminodiphenylmethan, Acelon (IV) u. I; Phenyl-β-naphthylamin (V), Acetessigsäureäthylester u. I; V, III u. I; p-Phenylendiamin, IV u. I; II, IV u. I (N-Isopropylidiphenylamin); β-Naphthylamin, IV u. I; V, IV u. I (N-Isopropylphenyl-β-naphthylamin); o-Amino-m-kresol, IV u. I (N-Isopropyl-o-amino-m-kresol), sowie weitere Amine, Ketone, Aldehyde usw. (A. P. 2 153 962 vom 13/7. 1933, ausg. 11/4. 1939.) DONLE.



21/12. 1936, ausg. 30/5. 1939.)

**Firestone Tire & Rubber Co.**, übert. von: **Raymond F. Dunbrook** und **Bingham J. Humphrey**, Akron, O., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*. Sie besitzen die allg. nebenst. Formel, worin R gleich Alkyl u. R' gleich Aryl; genannt ist 2,2,4-Trimethyl-6-phenyl-1,2-dihydrochinolin, F. 102—102,5°. (A. P. 2 160 200 vom DONLE.

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**Arno Müller**, *Die Azulene*. Vf. gibt einen Überblick über das Vork. von *Azulenen* in Naturprodd. u. bespricht die geschichtliche Entw. der Konst.-Erforschung sowie die physikal. Eig. verschied. natürlicher Azulene, von synthet. Azulenen, ferner von einigen ihrer Derivv. nach dem Schrifttum. — 58 Literaturzitate. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 25. 201—03. 261—65. 305. 1939.) ELLMER.

**Sébastien Sabatay** und **Lucien Trabaud**, *Über die Gegenwart von Eugenol in Jasminölen*. In verschied. Jasminölen wurde *Eugenol* in einer Menge von 0,76—3,16%<sub>00</sub> gefunden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 1242—44. 17/4. 1939.) BEHRLE.

**M. G. Igoten** und **D. Sontag**, *Das Bergbohnenkraut*. Außer den in der C. 1939. II. 750 referierten Arbeit angegebenen Verb. wurden im äther. Öl von *Satureia montana* L. nachgewiesen: sehr geringe Mengen *Essigsäure* u. einer cumarinartig riechenden,

aus Methanol in Blättchen krystallisierenden Säure vom F. 56—57°, ferner *l*-Carvon (Semicarbazon, F. 162—164°), *l*-Menthon (Semicarbazon, F. 188—190°), zusammen 0,3%<sub>0</sub>, 25%<sub>0</sub> Alkohole, darunter *l*-Terpineol (3,5-Dinitrobenzoesäureterpinylester, F. 83—84°, Terpinylphenylurethan, F. 113°), *d*-Borneol (3,5-Dinitrobenzoesäurebornylester, F. 152 bis 154°; Bornylphenylurethan, F. 138°), Dihydrocuminalkohol (3,5-Dinitrobenzoesäureester, F. 93°), Linalool (Diphenylurethan, F. 49°), Cineol (Jodolverb., F. 107°) u. etwa 34%<sub>0</sub> Terpene, vor allem *p*-Cymol. (Rev. Marques, Parfums France 17. 143 bis 145. Juni 1939.) ELLMER.

Adrien Albert und R. K. Wyburn, *Vorschriften für starke wässerige Lösungen von flüchtigen Ölen.* (Vgl. C. 1939. II. 959.) Zur Herst. wss. Lsgg. von äther. Ölen mit einem hohen Geh. an diesen eignen sich als Dispersionsmittel am besten eine 20%<sub>0</sub>ig. wss. Lsg. von Kaliumoleat, eine 33%<sub>0</sub>ig. wss. Lsg. von ricinolsaurem Kalium, freies Triäthanolamin enthaltendes Triäthanolaminlinolat u. das durch Behandeln von Ricinusöl mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NH<sub>3</sub> entstehende „Ammoniumricinolsäuresulfat“. — Vorschriften zur Herst. desinfizierender Flüssigkeiten. (Soap, Perfum. Cosmet. 12. 498 bis 500. 534. Juni 1939.) ELLMER.

John Glenn, *Kolloidales Kaolin.* (Rev. Chimica ind. 8. Nr. 86. 33—34. Juni 1939. — C. 1939. I. 2884.) ROTHMANN.

H. Janistyn, *Ungesättigte Fettsäuren (Vitamin F) in der Kosmetik.* (Vgl. C. 1939. I. 3087.) Vitamin F-haltige, mit „Absorptionsgrundlagen“, z. B. Vaseline, Paraffin, Paraffinöl u. Lanolinfraktionen, hergestellte Cremes sind nur bei Ggw. großer Emulgator-mengen u. bei einem Geh. von weniger als 250 SHEPHERD-LINN-Einheiten an wirksamer Substanz pro Gramm beständig, die Wärmebeständigkeit ist begrenzt. Zur Herst. stark wirksamer haltbarer Cremes wird die Anwendung von *Vitamin-F-O-Emulgator* empfohlen. Dieser (viscoses Öl) enthält 200 000 SHEPHERD-LINN-Einheiten pro Gramm; bei Luftausschluß zers. sich die mit diesem Präp. hergestellten Cremes nicht. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 25. 228—30. 25/6. 1939.) ELLMER.

Maison G. deNavarre, *Wie man Absorptionsbasenkonzentrate verwendet.* Beispiele für die Verwendung von *Absorptionsbasenkonzentraten* (= Cholesterin oder ähnliche Prodd. enthaltende Präpp.) zur Herst. von kosmet. Cremes u. pharmazeut. Salben. (Amer. Perfumer, Cosmet., Toilet Preparat. 39. Nr. 1. 27—28. Juli 1939.) ELLMER.

C. Couallier, *Glättende und adstringierende Mittel zur Behandlung von Runzeln.* (Rev. Marques, Parfums France 17. 152. Juni 1939.) ELLMER.

Alex. G. Willmsmer, *Der Ausdehnungswert hydrierter Öle.* Die Übereinstimmung der FF. verschied. Präp. hydrierter Öle bietet keine Gewähr für ein gleiches physikal. Verh. derselben in Mischung mit anderen Fetten oder Wachsen, z. B. in Lippenstift-fertigpräparaten. Diese ist jedoch gegeben bei gleichem Ausdehnungswert. Dieser Wert läßt sich aus den in einem beschriebenen App. für eine gewogene Menge bei einer bestimmten Temp. oberhalb, unterhalb u. knapp unterhalb des F. abgelesenen Voll. errechnen. Berechnungsformel s. im Original. (Soap, Perfum. Cosmet. 12. 501—02. 534. Juni 1939.) ELLMER.

Katadyn G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur künstlichen Alterung von Parfümen*, dad. gek., daß der zur Herst. verwendete A. oder W. oder Mischungen hiervon durch eine *oligodynam.* wirkende Filterschicht, z. B. eine mit *Ag* überzogene Schicht, geführt wird. Durch die Behandlung wird der *Säure-, Aldehyd- u. Fuselgeh.* des A. gesenkt u. der Estergeh. merklich gesteigert, wodurch das angesetzte Parfüm weicher u. lieblicher wird. (D. R. P. 680 285 Kl. 23a vom 5/2. 1933, ausg. 25/8. 1939.) MÖLLERUNG.

Frits Emil Edward Stockelbach, Montclair, N. J., V. St. A., *Mittel zum Absorbieren ultravioletter Strahlen.* Man bringt etwa mol. Mengen von *o*-Kresolinsäure oder 2,3-Oxy-naphthoesäure mit Trioxytriäthylamin zur Rk., so daß die betreffenden Salze entstehen. Die letzteren absorbieren ultraviolette Strahlen von einer Wellenlänge zwischen 2900—3200 Å u. dienen in Mischung mit kosmet. Kremen, Lösungsmitteln oder dgl. zur Haut- u. dgl. -pflege. (E. P. 508 818 vom 18/7. 1938, ausg. 3/8. 1939.) SCHÜTZ.

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

T. Crosbie-Walsh, *Reinerer Zucker.* Beschreibung der Einrichtung u. Arbeitsweise einer modernen engl. Zuckerraffinerie (der Fa. TATE u. LYLE). (Food Manufact. 14. 262—65. Aug. 1939.) A. WOLF.

E. Schmidt, *Die Siedesaturation bei 100°.* Vf. beschreibt an Hand einer Skizze, wie die Siedesaturation erfolgreich durchzuführen ist (vgl. HERKE u. REMPEL, C. 1933. I. 1859). (Cbl. Zuckerind. 47. 784—85. 5/8. 1939.) A. WOLF.

**H. Claassen**, *Zur Frage der Ausführung der II. Saturation*. Stellungnahme zu der Mitt. von SCHMIDT (vgl. vorst. Ref.) unter Erläuterung der theoret. Grundlagen, auf denen die Saturationsvorgänge beruhen (vgl. hierzu C. 1939. I. 826). (Cbl. Zuckerind. 47. 818. 19/8. 1939.) A. WOLF.

**B. E. Krassiltschikow, M. M. Goldberg und M. I. Schoichet**, *Krystallisation der angesäuerten 2. Produktfüllmasse*. Bei der Ansäuerung von 2. Prod.-Füllmasse mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhöht sich die Krystallisationsfähigkeit der Saccharose. Als optimale Bedingungen zur Bearbeitung der Füllmasse mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> haben sich erwiesen: Temp. der Füllmasse 50—40°, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Menge 2% vom Sirupgewicht, Dauer der Krystallisation 8 Stunden. Die Anhäufung von Invertzucker ist unter diesen Bedingungen nur unbedeutend. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 5. 379—88. 1939.) GORDIENKO.

**W. G. Panassjuk**, *Der Gehalt an reduzierenden Stoffen in Strohydrolysaten*. Mitt. II. (I. vgl. C. 1938. II. 971.) Das saure Hydrolysat wurde auf dem W.-Bad bei 70—80° erhitzt, mit BaCO<sub>3</sub> neutralisiert, gefiltert, das Filtrat durch Dest. von Furanderivv. befreit, die Ba-Salze mit A. gefällt, gefiltert, der A. abdest., die Fl. konz. u. darin die Zucker nach folgenden Verff. bestimmt: Glucose (1,417%) als Phenylsazon, Galaktose (0,671%) als Schleimsäure, Mannose (0,031%) als Phenylhydrazon, Xylose (1,356%) als Br.-Cd.-Xylosat, Arabinose (0,055%) als β-Naphthylhydrazon u. Ramnose (0,323%) nach TOLLENS. Eine Entfärbung der dunklen Lsgg. durch A.-Kohle ergab große Zuckerverluste (bis zu 0,51%) bes. an Xylose u. Ramnose. (Химический Журнал. Серия Б. Журнал Прикладной Химии [Chem. J. Ser. B. J. applied Chem.] 11. 1512—16. 1938. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Forsch.-Labor. f. Verarbeitung von Pflanzenabfällen.) POHL.

**R. Breckpot**, *Über die spektrographische Bestimmung der Alkalien und der alkalischen Erden*. (Vgl. hierzu C. 1938. I. 3848.) Die Spektralanalyse im elektr. Bogen kann nicht auf unverarbeitete Mischungen, wie Pflanzenaschen u. dgl., angewandt werden. Die Art der Zus., d. h. die Natur der Anionen sowie das Vorhandensein veränderlicher Mengen von Elementen mit schwachem Ionisationspotential, beeinflusst die Resultate. Die Beschaffenheit des Bogens ist ebenfalls ein wichtiger Faktor. Graphit u. Zink müssen dem Kupfer u. Silber vorgezogen werden. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 7. 49—60. März/April 1939.) A. WOLF.

**Hermann Fink und Richard Lechner**, *Analysenvorschriften für die Gewinnung und Weiterverarbeitung von Holzzucker*. I. *Bestimmung des reduzierenden Zuckers*. Dieselbe erfolgt nach der Meth. von KJELDAHL-BERTRAND durch maßanalyt. Best. des bei der Red. von FEHLINGScher Lsg. abgeschiedenen Cu<sub>2</sub>O mittels Permanganat. Genaue Ausführungsvorschrift u. eine Tabelle für das Verhältnis zwischen mg Cu u. mg Glucose wird wiedergegeben. (Z. Spiritusind. 62. 235—36. 3/8. 1939.) A. WOLF.

## XV. Gärungsindustrie.

**F. Wendel**, *Der Einfluß des Ankeimens auf die Alkoholergiebigkeit des Roggens*. Die A.-Ausbeute ist bei angekeimtem Roggen, dessen Maische aromatischer ist, etwas geringer als bei nichtgekeimtem. Es tritt also schon bei kurzer Keimung ein geringer Schwund ein. (Brennerei-Ztg. 56. 133. 24/8. 1939. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) JUST.

**F. Wendel**, *Beobachtungen an schwergärenden Melassen*. Der Unters.-Befund dreier Melasseproben, die bei der Verarbeitung ungewöhnliches Verh. zeigten, führte zu folgender Beurteilung: Bei den Proben I u. II wurde wegen des mehr oder weniger erheblichen Geh. an gärungshemmenden, flüchtigen Säuren die heiß-saure Klärung empfohlen, da einfaches Separieren nicht mehr genügt. Bei Probe III war der Geh. an Salzen flüchtiger Fettsäuren so hoch, daß sie zur Verarbeitung auf Spiritus nicht geeignet war. (Brennerei-Ztg. 56. 133. Z. Spiritusind. 62. 282—83. 1939. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) JUST.

**Curt Luckow**, *Milchsäure statt Citronensäure*. Angabe von Umrechnungsformeln für Handelsprodukte von Milchsäure. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 80. 521. 17/8. 1939. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFIELD.

**Philip P. Gray und Irwin Stone**, *Oxydation in Bieren*. II. *Oxydationsstabilität in fertigem Bier*. (I. vgl. C. 1939. II. 754.) Vff. beschreiben eine prakt. Meth. zum Vgl. der Stabilität von Flaschenbier. 5 typ. Biere werden untersucht u. der Einfl. zahlreicher Faktoren diskutiert. Im bes. werden die Wirkungen des Geh. an Luftsauerstoff, der Flaschenkellertemp. u. verschied. Metalle studiert. Der Vorschlag, Ascorbinsäure u. ähnliche Substanzen dem Bier als Oxydationsstabilisatoren zuzusetzen, wird näher besprochen. Beim Zusatz von d-Glucoascorbinsäure finden Vff. eine Zunahme der Stabilität. (Wallerstein Lab. Commun. Sci. Pract. Brewing 1939. Nr. 6. 24—34. Aug. 1939. Wallerstein Labor.) JUST.

**M. P. Bolotow**, *Über den Blei- und Kupfergehalt des Weins und seine Ursachen*. Örtliche Weine enthielten 0,12—14,4 bzw. 0,22—3 mg/l Pb bzw. Cu. Dies wird teilweise auf den Pb-Geh. der Lötstellen bzw. Verzinnungen in Filtern u. Pumpen sowie auf Pb-Farbenanstriche der Pressen u. teilweise auf natürliche Ursachen zurückgeführt. Letztere beruhen auf dem nachgewiesenen Pb- bzw. Cu-Geh. der Weintrauben von durchschnittlich 0,1 bzw. 3,45 mg/kg, der seinerseits durch den Pb- u. Cu-Geh. des Erdbodens (11,9 u. 1,23 mg-%) u. des Straßenstaubs (15,9 u. 9 mg-%) bedingt ist. Als höchstzulässiger Pb- bzw. Cu-Geh. des Weins werden 0,2 bzw. 2,3 mg/l angeführt. (Вопросы Питания [Problems Nutrit.] 8. Nr. 2. 100—08. 1939. Kuban, Med. Inst., Lehrkanz. f. allg. Hygiene u. Krassnodar, Inst. f. Epidemiol., Mikrobiol. u. Gesundheitswesen.) POHL.

**H. Valeize**, *Eine Untersuchung über den „oxydativen Bruch“*. Die vorgeschlagenen Methoden zur Vermeidung des „oxydat. Bruches“, nämlich das Pasteurisieren u. die SO<sub>2</sub>-Behandlung, werden nach dem heutigen Stande zusammenfassend besprochen. (Revue Viticult. 91. 46. 151—54. 17/8. 1939.) JUST.

**J. Ribéreau-Gayon**, *Freiwillige Klärung und Stabilisierung von Wein*. Vf. behandelt die verschied. Einflüsse auf die Sedimentierung von suspendierten Teilchen bei Wein u. Most, Wrkg. u. Zweck des Abziehens von dem Bodensatz u. Mängel der Spontanklärung. (Revue Viticult. 91. 46. 73—78. 97—103. 3/8. 1939.) GROSZFELD.

**H. v. Kirchbauer**, *Die biologische Analyse der Anstellhefe*. Zusammenfassender Überblick. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 79. 735—36. 8/9. 1939.) JUST.

**S. T. Schickanz** und **A. D. Etienne**, *Bestimmung von Amylalkohol in Weingeistdestillaten*. Die Best.-Meth. der Vf. beruht darauf, daß das Fuselöl durch Dest. u. Extraktion mit CCl<sub>4</sub> abgetrennt, die Alkohole mit kleinerer C-Kette als Butanol mittels Acetylchlorid verestert u. der Überschub an Acetylchlorid nach dem Verseifen zurücktitriert wird. Ausführliche Beschreibung im Original. Die Kennzahl nach der Acetylchloridmeth. wird als „Amylalkoholwert“ im Gegensatz zum „Fuselölwert“ bezeichnet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11. 390—93. 15/7. 1939. Washington, Treasury Dep. Labor.) JUST.

**H. G. Rempel**, *Die Bestimmung von Fluorid im Wein. Eine Modifikation der Methode von Willard und Winter*. Vf. beschreibt ausführlich eine vereinfachte Best.-Meth. für Fluorid, die auf dem Prinzip der Meth. von WILLARD u. WINTER (C. 1933. I. 3982) beruht. Es wurde festgestellt, daß beim Veraschen kein Fixativ für Fluor zugegeben zu werden braucht. Der Titer wurde mit Thoriumnitrat eingestellt. Es können noch 0,01 mg Fluorid bestimmt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11. 378—80. 15/7. 1939. Fresno, Cal., Twining Labor.) JUST.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**L. Scupin**, *Grundlagen und Auswirkungen der Gemüse- und Obstgroßkühlagerung*. (Z. ges. Kälte-Ind. 46. 151—55. Aug. 1939. Magdeburg, Forschungsgesellschaft f. d. Kühlagerung von Gemüse u. Obst.) HAEVECKER.

**B. Bleyer**, **W. Diemair** und **M. Löweneck**, *Vergleichende bakteriologische Untersuchungen an Gemüse- und Obstkonserven unter Berücksichtigung verschiedener Verpackungswerkstoffe*. Neben Konserven in den üblichen feuerverzinnten Dosen wurden auch solche in elektrolyt. verzinnten u. lackierten Weißblechdosen, schließlich solche in lackierten Schwarzblechdosen geprüft. Obstkonserven waren bei allen Dosensorten frei von lebenden Keimen, hauptsächlich bei Schwarzblechdosen wurden Bombagen von rein chem. Natur beobachtet. Gemisekonserven waren zu 1/3 keimhaltig, die Bombagen teils rein chem., teils durch Säurebildner hervorgerufen, also indirekt chem. Bombagen. Gasbildner fanden sich in keiner Konserve. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß bei lackierten Schwarzblechdosen ein größerer Anteil Dosen mit Keimen, bes. mit thermophilen zu erwarten ist als bei feuerverzinnten Weißblechdosen. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2. 499—507. München, Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.) GROSZFELD.

**J. C. Lanzing** und **A. G. van Veen**, *Über die chemische Zusammensetzung von Nasi tim's*. Angaben über Zus. u. Nährwert des aus Reis mit Zusätzen von Phaseolus radiatus, Cocosmilch, Rindsfett u. Spinat bereiteten Kindernährmittels. Einzelheiten in Tabellen. (Geneskund. Tijdschr. Nederl.-Indië 79. 1705—10. 4/7. 1939. Eijkman Instituut.) GROSZFELD.

**Arao Itano** und **Yasuhiko Tsuji**, *Untersuchungen über Agar*. IV. Einfluß verschiedener Chemikalien auf Schmelzpunkt, Festigkeit, pH-Werte und Hydrolyse von Agar. (Vgl. C. 1935. II. 2534. 1937. II. 688.) Der F. von Agar in 1,5%/ig. Konz. betrug etwa zwischen 71—81° u. stieg mit zunehmender Konzentration. Durch Zusatz von anorgan.

u. organ. Salzen, Alkali u. Zucker wurde keine deutliche Änderung gefunden. Zusatz von Säure senkt den F. schnell, anorgan. Säure wirkt stärker als organische. Keine merkliche Änderung trat ein, wenn Agar allein sterilisiert wurde, Säure verminderte aber seine Güte merklich dabei, andere Chemikalien leicht. Die Festigkeit von Agar wurde durch Zusatz der genannten Stoffe mit wenigen Ausnahmen nicht beträchtlich beeinflusst. Sie wurde etwas verringert durch größere Mengen Fremdstoffe, Säure verminderte merklich, anorgan. wieder stärker als organische. Bes. beim Sterilisieren wurde die Festigkeit, zumal durch anorgan. Säuren, vermindert. Die pH-Werte variierten stark, je nach Gütegrad u. Chemikalienzusatz. Agar zeigte aber sowohl gegen Säure, als auch gegen Alkali Pufferungswirkung. Sterilisierung senkte die pH-Werte. In bezug auf Hydrolyse wurde selbst nach Sterilisierung keine Glucose erzeugt. F., Festigkeit, pH u. Hydrolyse verliefen verschied., je nach Gütegrad, ebenso der Einfl. von Säure u. Alkali; doch wurde keine Korrelation zwischen Gütegrad u. diesen Eig. gefunden. (Ber. Ohara-Inst. landwirtsch. Forsch. 8. 249—71. 1938. [Orig.: engl.]) GROSZFIELD.

**J. Lemmerz**, *Grundsätzliche Fragen der Sauerteigführung*. Vf. behandelt die Sauerteigführung von Roggenmehl, deren Überlegenheit über die Hefeführung in Erhöhung der Eiweißlöslichkeit, Hemmung der diastat. Wrkg. u. Veränderungen der Stärke beruht. Bei Trockensauerteigführung ergab die mkr. Unters. den höchsten Geh. an unveränderten Stärkekörnern. Besprochen werden die übliche Sauerteigführung, das Schlagsauerverf. u. das Schaumsauerverfahren. (Mehl u. Brot 39. 273—78. 309—12. 325—28. 342—45. 1939. Berlin, Inst. f. Bäckerei.) HAEVECKER.

**W. Kröner** und **H. Lamel**, *Zur Kenntnis des Blanchierprozesses bei der Herstellung von Trockenspeisekartoffeln*. Verss. ergaben, daß bei zerkleinerten Kartoffeln nach kurzer Behandlungszeit in W. oder 2%ig. NaCl-Lsg. von 100° Verluste von bis zu 50% der zugefügten Nährstoffmenge (meistens aber weniger) eintreten, so daß möglichst Ausschaltung des Blanchierbades anzustreben ist. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2. 465—69. 1939. Berlin, Forschungsinst. f. Stärkefabrikation.) GROSZFIELD.

**K. Ramiah** und **Rajasekhara Mudaliar**, *Die Proteine des Reiskorns und die Entwicklung der Aleuronschicht*. Vff. haben die Bldg. der Aleuronschicht des Reiskorns während der Entw. fortlaufend untersucht, desgleichen den Einfl. der Düngung auf die Aleuronbildung. Es zeigte sich, daß gefärbter Reis eine dickere Aleuronschicht hat als weißer, der Aleurongeh. ist am höchsten bei rotem Reis. Eine Gründüngung wirkt am günstigsten auf die Aleuronbldg.,  $\text{NaNO}_3$  wirkte merklich geringer. (Indian J. agric. Sci. 9. 39—53. Febr. 1939. Coimbatore.) GRIMME.

**A. Sreenivasan**, *Wirkung einer Schwefelung auf die Qualität von Reis*. Reiskörner nehmen bei  $\text{SO}_2$ -Begasung schnell  $\text{SO}_2$  auf, um so mehr, je feuchter die Luft ist. Bei nachfolgender Lagerung an der Luft wird der größte Teil der absorbierten  $\text{SO}_2$  wieder abgegeben, weitere Mengen entweichen beim Kochen. Jedoch bleibt genügend gespeichert, um der Ware eine gelbliche Farbe u. sauren Geschmack zu verleihen.  $\text{SO}_2$ -behandelter Reis ist schwerer verderblich als unbehandelter. (Agric. and Live-stock India 9. 149—54. März 1939. Bangalore.) GRIMME.

**Tei Hidaka**, *Über die Reiskleie als Rohmaterial für Öl*. 1. Die Zus. von Reiskleie in ihrer Verschiedenheit je nach der Mühle wird in bezug auf Feuchtigkeit, Öl, Protein, Stärke u. Asche mitgeteilt wie auch auf die Änderung der Zus. während des Reinigungsverf. eingegangen. Ebenso ist auch die Zus. von Reiskleiekuchen angegeben. (J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 42. 219—20. Juni 1939 [nach engl. Ausz. ref.].) BEHRLE.

**F. Kiermeier**, *Die Lagerung von Suppenküthern bei tiefen Temperaturen*. Bericht über Verss. an über 200 Hühnern während 17 Monate. Für die Sinnesprüfung wurde ein bes. Punktierungssystem geschaffen, das die Möglichkeit einer wirklichkeitsnahen Bewertung bot. Von wissenschaftlichen Methoden steht nur die Best. der oxydierbaren wasserdampflichten Stoffe in begrenzter Beziehung zur Güte des Muskelfleisches. Zur Kennzeichnung verdorbener Hühner bewährte sich der Verderbenheitsnachw. von TILLMANS. Peroxyde, Aldehyde, Ketone u. Säuregrad unterliegen im Einzelfall starken Schwankungen. Bei  $-8,5^\circ$  gelagerte Hühner hatten im Mittel einen Qualitätsabfall von 29%, bei  $-15^\circ$  bzw.  $-21^\circ$  gelagerte von 15 bzw. 6%. Bei  $-8,5^\circ$  in  $\text{CO}_2$  gelagerte erwiesen sich den bei  $-15^\circ$  in Luft gelagerten bei der Sinnesprüfung als ebenbürtig. Die Häufigkeit u. Stärke des Auftretens von Peroxyden u. Aldehyden nimmt mit Senkung der Lagertemp. ab. Auf Grund der Befunde wurde bei  $-8,5^\circ$  eine Frischhaltung von 3—4 Monaten, bei  $-15^\circ$  oder  $-21^\circ$  eine solche von über 1 Jahr erreicht, wobei bei  $-21^\circ$  sich das natürliche, arteigene Aroma besser erhielt. Der Hauptqualitätsabfall findet zwischen dem 3.—4. Monat statt. Die chem. Werte zeigten keine Stetigkeit u. lassen sich daher bei langdauernden Verss. nicht als Qualitätsmaßstab verwenden. Auf Grund des Gesamtbildes aller Fettveränderung wird der oxydative Einfl. der Luft als Hauptursache des Verderbens, mindestens der Güteabnahme



angesehen. Durch Lagerung in CO<sub>2</sub> können die Veränderungen weitgehend behoben werden. Bei einer Nachlagerung bei +5° können im Mittel Frischhaltezeiten von 16 Tagen erreicht werden; bei 20° kann schon nach 1—2 Tagen Verderben eintreten, wobei sich besonders üble Zers.-Gerüche bilden. Entdarmen der Hühner verkürzt im Gegensatz zur herrschenden Meinung die Haltbarkeitsdauer wesentlich. Gewicht u. Größe der Hühner waren ohne jeden Einfl. auf die Frischhaltung. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2. 471—98. 1939. Karlsruhe, Reichsinst. f. Lebensmittelfrischhaltung.) GROSZFELD.

**Robert Goetting**, *Ändert der Räucherprozeß den ernährungsphysiologischen Wert des Fleisches in bezug auf den Betriebsstoffwechsel?* Diäten mit geräuchertem u. ungeräuchertem Fischfleisch u. frischem, gekochtem u. geräuchertem Fleisch von Schlachtieren wurden vom Vf. an sich u. an Ratten durchgeführt, wobei das Fleischeiweiß Hauptanteil der N-Nahrung war. Es ergaben sich keine Unterschiede im Wert des Harnquotienten C:N u. Vacat-O:N u. damit in der Oxydationslage des Zwischenstoffwechsels. Werden exzessive Grade der Räucherung vermieden, so wird, soweit der Betriebsstoffwechsel in Frage kommt, der ernährungsphysiol. Wert des Fleisches nicht vermindert. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2. 395—404. Juli 1939. Berlin, Univ.) ANKERSMIT.

**Radu Vladesco**, *Beiträge zur Kenntnis des Calciums der Milch.* (Vgl. C. 1939. I. 3648.) Menge des an das Casein gebundenen Calciums in Abhängigkeit vom pH-Wert. Best.-Methoden. (Lait 19. 354—58. April 1939. Bukarest, Chem.-Biol. Labor. d. Veterinärmed. Fakultät.) SCHLOEMER.

**C. Ehrlich**, *Wie steht es mit der Bedeutung, der Feststellung und Bekämpfung des Leukocytengehalts in der Verkehrsmilch?* Definition u. milchgesetzliche Bestimmungen über Milcheiter (gelber Galt); die zur Milcheiterbdg. führenden Eutererkrankungen; Nachteile der Anlieferung von Galtmilch für die Molkerei; Nachw. durch die Anmelkprobe oder durch die TROMMSDORF-Probe; mkr. erkennbarer Eiter; Vork. in der Verkehrsmilch; Bekämpfungsmaßnahmen. (Molkerei-Ztg. 53. 1552—55. 30/6. 1939. Züllichow-Stettin.) SCHLOEMER.

**J. G. Davis**, *Die Nahrungsbedürfnisse der Milchsäurebakterien.* Kulturverss. mit Milchsäurebakterien unter Zusatz von verschied. Kohlenhydraten, Citraten, Malzextrakt usw. (J. Dairy Res. 10. 186—95. Mai 1939. Reading, Univ.) SCHLOEMER.

**J. G. Davis**, *Einfluß von Serum und Blut auf das Wachstum von Milchsäurebakterien in Milch.* Erhitztes Serum u. Blut fördern im allg. das Wachstum. Nicht erhitztes Serum u. Blut können verschied. Typen, z. B. Str. lactis im Wachstum, behindern. (J. Dairy Res. 10. 196—201. Mai 1939. Reading, Univ.) SCHLOEMER.

**William Savage**, *Milch und Pasteurisierung.* (J. Roy. Sanit. Inst. 59. 1—11. Juli 1938.) HAEVECKER.

**E. Hauck**, *Über die Sterilisierung von Milchflaschen.* Beschreibung entsprechender Einrichtungen. (Lait 19. 686—93. Juli/Aug. 1939.) SCHLOEMER.

**Joel Axelsson**, *Die stimulierende Wirkung des Proteins im Tierfutter.* Festgestellt wurde, daß bei wachsenden Tieren der Zuwachs steigt u. gleichzeitig die Futterenergie besser ausgenutzt wird, wenn man den Proteingeh. des Futters bis zu einer gewissen Grenze erhöht. Bei weiterer Erhöhung verschlechtern sich aber Zuwachs u. Energieausnutzung. Der vom Zuwachsgesichtspunkt optimale Proteingeh. geht während der weiteren Entw. der Tiere zurück. Die Ausnutzung des Proteins selbst für den Ansatz beginnt abzunehmen, lange bevor der vom Zuwachsgesichtspunkt optimale Geh. vorliegt, u. diese Abnahme schreitet ständig fort, nachdem dieser Geh. überschritten ist. Dabei geht ein immer größerer %o-Satz des N u. der Energie des Futters in den Urin über. Die günstige Wrkg. des Proteins bei optimalem Geh. tritt also ein, obgleich es in vermindertem Grade für die Synth. ausgenutzt wird, weshalb ein stimulierender Effekt angenommen werden muß. Bei milchenden Tieren scheint gleichfalls eine gesteigerte Ausnutzung der Futterenergie einzutreten, wenn der Proteingeh. über den für das N-Gleichgewicht des Körpers erforderlichen zunimmt. Der optimale Geh. ist allem Anschein nach höher, als man bisher angenommen hat. Die veränderte Auffassung von der Proteinwrkg. bedingt, daß bei Aufstellung der Proteinnorm für prakt. Zwecke die Ausnutzung des Gesamtfutters, nicht die des Produktionsfutters ausschlaggebend sein muß. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetrieb, Abt. B 11. 162 bis 175. 1939. Uppsala, Schweden, Landw. Hochsch.) GROSZFELD.

\* **C. C. Flora, R. E. Ward, S. I. Bechdel, N. B. Guerrand und R. A. Dutcher**, *Carotin in der Ernährung der Milchküher.* Timothy-Heu-Futter verursacht A-Avitaminose, die durch Gaben von frischen Karotten u. von gutem Alfalfa-Heu wieder geheilt werden kann. (J. Dairy Sci. 22. 321—28. Mai 1939. Pennsylvania State College.) SCHLOEMER.

\* —, *Bekämpfung der Schweinerachitis durch richtige Futterzusammenstellung*. Prakt. Angaben über Geh. des Futters an Ca u. P, sowie Zuführung von Vitamin D. (Milchwirtsch. Zbl. 68. 245—50. Aug. 1939.) GROSZFIELD.

**K. Nehring und W. Schramm**, *Über die Wirkung von Harnstoff und Glykokoll auf den Eiweißumsatz und die Zunahme bei wachsenden Schafen. Zur Frage des Eiweißersatzes durch „Amide“*. VII. (VI. vgl. C. 1939. I. 2515.) Die Verss. zeigten, daß amidartige Stoffe, wie Harnstoff u. Glykokoll, auch beim wachsenden Wiederkäuer unter bestimmten Voraussetzungen an Stelle von Eiweiß zur Produktion neuer Körpersubstanz verwandt werden u. den Eiweißbedarf entlasten. Die Tiere brauchen eine gewisse Zeit, um ihren Organismus an die Zufuhr der Amide anzupassen. Ausscheidung von N als gasförmiges NH<sub>3</sub> findet nicht statt. Der S-Ansatz wurde durch Zufütterung von Harnstoff u. Glykokoll wesentlich erhöht, wenn auch nicht bis zu den Werten der Normalgruppe. (Z. Tierernähr. Futtermittelkunde 2. 201—38. 1939.) GROSZFIELD.

**Kurt Adloff**, *Theorie und Praxis der Grünfuttermitteltrocknung*. Vf. bespricht den Wert der künstlichen Trocknung, die Nährstoffverluste in % nach Verss. in Jealott Hills, die Theorie der Trocknung. (Z. Dampfkesselunters.- u. Versicher.-Ges. a. G. 64. 4—6. Jan. 1939.) HAEVECKER.

**H. Claßen**, *Die Trocknung von Zuckerrüben, -blättern und -köpfen, sowie eiweißhaltigem Grünfutter*. (Chl. Zuckerind. 47. 801—02. 12/8. 1939. Gronau i. Hann.) Gd.

**D. M. Hegsted, F. W. Quackenbush, W. H. Peterson, G. Bohstedt, I. W. Rupel und W. A. King**, *Ein Vergleich von Alfalfaensilagen, hergestellt nach den A.I.V.- und Melassemethoden*. Chem. Unterss. ergaben keine ausgesprochenen Unterschiede zwischen beiden Methoden, wenn auch Protein u. Carotin bei der A.I.V.-Meth. besser erhalten waren. Gute Erhaltung war bei 20—25% Trockensubstanz vorhanden. Bei 30% traten größere Protein- u. Carotinverluste auf. Bei beiden Alfalfaensilagen (wie bei Maisensilagen u. Leinmehl) war die Milchproduktion gleich befriedigend, die Wachstumszunahme bei Ratten annähernd gleich groß. Der Carotin- u. Vitamin-A-Geh. des Butterfettes war gewöhnlich höher als bei Heu-Maisensilagenfütterung. Ein höherer Carotingeh. des Futters, bes. bei der A.I.V.-Meth., bedingte jedoch keine parallele Zunahme des Vitamin-A-Geh. des Butterfettes. (J. Dairy Sci. 22. 489—500. Juli 1939. Madison, Wis., College of Agriculture.) ANKERSMIT.

\* **Ottar Rygh**, *Bierhefe als Futtermittel und Vitaminquelle, insbesondere für Federvieh*. Nach einem Überblick über die in der Hefe enthaltenen wertvollen Nährstoffe wird ein Verf. angegeben, mit dessen Hilfe es gelingt, die Hefe ohne Trocknungsprozeß haltbar zu machen. Ein Zusatz von 2%<sub>00</sub> Nipakombin (Mischung der Na-Salze des Äthyl- u. Propylesters der p-Oxybenzoesäure) erweist sich als brauchbar. 2% dieses Hefepräp. werden der n. Kost von Hühnern u. Kühen mit bestem Erfolg zugesetzt. (Svenska Bryggarefören. Månadsbl. 53. 533—39. Dez. 1938.) W. WOLFF.

**Franz Gruzl**, *Grundzüge der Bewertung und Qualifizierung von Weizen bzw. Mehl*. Im Farinographen wird die Leistungsfähigkeit eines Teiges gemessen, die von Elastizität, Dehnbarkeit u. Zähigkeit abhängt. Mit dem Extensographen wird die Dehnbarkeit allein ermittelt. Das mit dem Fermentographen bestimmbare Gasentw.-Vermögen genügt zur Bewertung allein nicht, weil zähe, elast. Teige höheren Druck der Gärgase verlangen als weiche u. dehnbare Teige. Durch Erhitzen kann nur die Dehnbarkeit des Teiges verändert werden. Eine Erhöhung der Elastizität ist nicht möglich. (Kiserletügyi Közlemények [Mitt. landwirtsch. Versuchsstat. Ung.] 42. 1—10. Jan./Juni 1939. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) HAEVECKER.

**F. Bárány**, *Der Einfluß von nitrithaltigem Getreidewasch- und -sprungwasser auf die Ermittlung der künstlichen Bleichung von Mehl*. Mehlproben aus Roggen wurden mit verschied. Mengen W. von verschied. Nitritgeh. behandelt u. mit dem Reagens von GRIESS-ILLOSWAY geprüft. Die Rk. auf Nitrit fiel zwar stets positiv, jedoch so schwach aus, daß sie nicht hinsichtlich der Bleichung des untersuchten Mehles mit Stickoxyden irreführen konnte. (Kiserletügyi Közlemények [Mitt. landwirtsch. Versuchsstat. Ung.] 42. 11—13. Jan./Juni 1939. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) HAEVECKER.

**Oskar Lobeck**, *Eine neue Butterwasserwaage*. Beschreibung einer neuen Waage für die Butterwasserbestimmung nach der Schnellmethode. (Milchwirtschaftl. Zbl. 68. 169—70. 1/6. 1939. Leipzig.) SCHLOEMER.

**Oskar Lobeck**, *Neue Wärmebäder für Butyrometer*. Beschreibung eines Wärmebades, das gleichzeitig als Füll- u. Schüttelgestell verwendbar ist. (Milchwirtschaftl. Zbl. 68. 167—68. 1/6. 1939. Leipzig.) SCHLOEMER.

**F. M. V. Coppen**, *Die Schätzung der Bruchfestigkeit vor dem Schneiden*. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Bestimmung der Bruchfestigkeit nach der Meth. von SCOTT BLAIR (C. 1939. I. 1684) wurde nachgewiesen. (J. Dairy Res. 10. 336—39. Mai 1939. Reading, Univ.) SCHLOEMER.

C. F. Monroe und A. E. Perkins, *Eine Schnellmethode zur Wasserbestimmung in Rauhfutter*. Beschreibung u. Abb. einer Vorr., beruhend auf Trocknung durch 105—110° heißen Luftstrom während 10—30 Minuten. Gute Übereinstimmung mit Ergebnissen im elektr. Ofen bei 100° während 24 Stunden. (J. Dairy Sci. 22. 37—39. Jan. 1939. Wooster, O., Agricult. Experiment Station.)

GROSZFELD.

Ivar Afzelius, *Über die Bestimmung von Protein, Kalk und Phosphorsäure im Heu*. Vereinfachung der Heuanalyse. Rohproteinaufschluß mit 50—100 mg Se (vgl. LUNDIN, ELLBURG u. RIEHM, C. 1936. I. 387); Meth. wird beschrieben. Kalk u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> modifiziert nach WIJKSTRÖM (vgl. C. 1937. II. 311). Heu veraschen, SiO<sub>2</sub> abscheiden, Filtrat auf 100 cem verdünnen, davon 25 cem mit 225 cem LORENZ-Säure (1000 konz. HNO<sub>3</sub> + 1400 H<sub>2</sub>O + 100 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) erhitzen + 25 cem Ammonmolybdatslg. (750 g Ammonmolybdat gelöst, zu Lsg. von 250 g Ammonsulfat in 2250 cem konz. HNO<sub>3</sub>, auffüllen auf 5 l). Durch gewogenen Sintertiegel filtrieren, zuletzt mit Aceton waschen, 1—2 Stdn. im Exsiccator, wägen. Übrige 75 cem verdünnen + 10 cem 1/6g. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg., + einige Tropfen Bromkresolgrün, + NH<sub>4</sub>OH bis Umschlag nach blau, aufkochen, + 10 cem Ammonoxalatlg., filtrieren, lösen in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit 0,1-n. KMnO<sub>4</sub> titrieren. (Svensk kem. Tidskr. 51. 119—23. Juni 1939. Krisianstads kemiska station.)

GABEL.

General Mills, Inc., übert. von: Ferdinand A. Collatz, St. Paul, Minn., V. St. A., *Behandlung von Getreideprodukten*. Etwa 17,5 Teile NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> werden mit solchen Mengen Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (36,8 Teile) vermischt, daß eine neutrale M. entsteht, worauf das Gemisch mit etwa 45,7 Teilen feinem, gefälltem CaCO<sub>3</sub> vermengt wird, so daß es in wss. Lsg. einen pH-Wert von 7 aufweist. 5% dieses Gemisches fügt man dann feines Getreidemehlen zu u. teigt die M. an. Sie eignet sich bes. zur Herst. diätet. Lebensmittel. (A. P. 2166 797 vom 17/8. 1938, ausg. 18/7. 1939.)

KARST.

Glidden Co., Cleveland, O., übert. von: Arthur A. Levinson, Chicago, und James L. Dickinson, Itasca, Ill., V. St. A., *Sojabohnenerzeugnis*. Entöltes Sojabohnenmehl, das vorher, falls nötig, auf 4,5—7% W.-Geh. gebracht ist, wird 1,5—5 Min. unter Druck auf 150—200° erhitzt. Hierdurch wird es entbittert u. dient nach dem Rösten als Nahrungs- oder Futtermittel. (A. P. 2162 729 vom 8/6. 1938, ausg. 20/6. 1939.)

SCHINDLER.

Friedrich Schwerdt, Waldmohr, Pfalz, *Behandlung von Tabakrippen*, dad. gek., daß die Rippen mit Braunstein imprägniert werden. Z. B. die Rippen werden zerkleinert, mit *Tabakeztrakt* besprüht u. mit 8—10% MnO<sub>2</sub> bepudert. Fast völlige Verbrennung des Nicotins beim Rauchen. (D. R. P. 678 464 Kl. 79c vom 9/8. 1936, ausg. 15/7. 1939. Zus. zu D. R. P. 676 250; C. 1939. II. 1991.)

HEINZE.

Fernand Sornet und Gabriel Etienne, Frankreich, *Futtermittel*, bestehend aus einer Mischung von konz. u. bei tiefer Temp. getrocknetem Milchserum mit passend ausgewählten, vorzugsweise gepulverten, vegetabil. Stoffen, z. B. Futterstoffen u. bes. geeignet für junge Tiere. (F. P. 844 198 vom 30/3. 1938, ausg. 20/7. 1939.)

DEMML.

Edgar T. Meakin, San Francisco, Cal., V. St. A., *Herstellung von lagerfähigem und verschiffbarem Fischmehl*. Das durch Kochen mit Dampf, Pressen u. Mahlen erhaltene Fischmehl wird durch Zusammenpressen in einer geeigneten Preßvorr. zu rissefreien, gegen atmosphär. u. Insekten schäden geschützten Formlingen verarbeitet, die durch Polieren eine glatte Oberfläche erhalten. (A. P. 2167 723 vom 3/7. 1936, ausg. 1/8. 1939.)

DEMMLER.

[russ.] M. P. Krassnokutski, Die Technologie der endokrinen und der Spezialrohstoffe der Fleischindustrie. Moskau-Leningrad: Pischtschepromisdat. 1939. (136 S.) 3.60 Rbl.

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

W. Kimura und J. Tsurugi, *Arylierung der Fette*. 1. *Tolylierung des Cameliaöls*. Bei der Kondensation von Cameliaöl mit Toluol in Ggw. von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> (Abb. des App.) wurde durch Arbeiten bei niedriger Temp. (25—34°) unter Anwendung eines gewissen Überschusses an AlCl<sub>3</sub> (30%) u. einer genügenden Menge von Toluol (1400% Überschuß) als Lösungsm. für AlCl<sub>3</sub> der höchste Tolylierungsgrad erreicht. Rk.-Dauer 2—3 Stdn. unter möglichst schnellem Rühren. Es entsteht ein schwach orangefarbenes, klares, viscoses Öl mit den Kennzahlen: D.<sup>30</sup> 0,9429; n.<sup>30</sup> = 1,4890;  $\eta$ <sub>r</sub><sup>30</sup> = 5,346 (P);  $\eta$ <sub>r</sub><sup>16,8-18</sup> = 37,4 (Dynam/cm); SZ. 6,01; VZ. 158,31; EZ. 152,3; JZ. 10,64. Bei n. Verlauf der Tolylierung des Cameliaöls steht seine JZ. mit dem Brechungskoeff. u. dem spezif. Gewicht in linearem Zusammenhang, woran man den Rk.-Verlauf verfolgen kann.

(J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 42. 193—96. Juni 1939. Kioto, Univ. [nach dtsch. Ausz. red.]) BEHRLE.

**Je. Ja. Etnburg**, *Einführung von neuen Methoden der Nahrungsmittelhydrierung*. (Vgl. C. 1939. I. 1096.) Vf. untersucht im halbtechn. Ausmaße einen nach neuem Verf. hergestellten Ni-Katalysator. Schwefelsaures Nickel (500 g/l) wurde unter Kochen innerhalb 10—15 Min. mit reinem Na-Formiat umgesetzt. Nach dem Auswaschen u. Durchblasen des Nd. mit Luft sowie Trocknen innerhalb 6—8 Stdn. bei 100—105° enthält der Nd. noch 10% Restfeuchtigkeit. Das getrocknete Salz wurde mit Öl im Verhältnis 2:1 vermischt u. auf einer Walzmühle fein gemahlen. Die erhaltene Suspension wurde in 4200 kg Öl in einem Autoklaven mittels hochgespanntem Dampf innerhalb 2 Stdn. zunächst auf 200° gebracht, dann innerhalb 1 Stde. auf 240°; diese Temp. wurde 2½—3 Stdn. gehalten, dann wurde schnell auf 130° abgekühlt. Bei 170° wurde H<sub>2</sub> in Mengen von 75 cbm/Stde., bei 200° 150 cbm/Stde. u. von 240° an 600 bis 650 cbm/Stde. in den Autoklaven eingelassen. Auf 1 kg Ni wurden 5—7 cbm H<sub>2</sub> verbraucht. Von diesem Katalysator wird zur Härtung von Sonnenblumensaatoil 0,25—0,5 kg pro t Öl gebraucht. Bei 225—235° erhält man ein Hydrierungsprod. vom F. 31—32°. Bei der Anwendung des Katalysators auf einem Träger (1:1) wird ein Hydrierungsprod. (Ssalomas) vom F. 33—35° u. einem E. von 22—24° erhalten, welches den Anforderungen von Margarinefabriken vollauf genügt. (Маслобійно-Жиrowое Дело [Öl- u. Fett-Ind.] 15. Nr. 1. 14—15. Jan/Febr. 1939.) GUBIN.

**Tokuzo Ishikawa** und **Yoshiyuki Toyama**, *Viscosität und Viscositätsindex von fetten Ölen*. Die Unters. von 29 fetten Ölen u. Polymerisationsprodd. von Lein-, Sardinenu. Ricinusöl ergab, daß im allg. fette Öle mit höheren JZZ. niedrigere Viscosität u. höheren Viscositätsindex aufwiesen, welche Regel sich jedoch nicht auf Öle mit speziellen Bestandteilen, wie Holz-, Ricinus-, Cocos-, Raps-, Senföl usw. erstreckt. Alle Öle mit freien Hydroxylgruppen wie Ricinusöl (I) zeigten niedrigeren Viscositätsindex, der durch Acetylierung im Falle von I erhöht wurde. Bei der therm. Polymerisation von Lein- u. Sardinöl erhöhte sich der Viscositätsindex, u. er wurde niedriger bei I zu Beginn des Erhitzens, während D., Brechungsindex u. Viscosität abnahmen u. die JZ. zunahm. (J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 42. 218—19. Juni 1939. Tokyo, Hatagaya Sibuya-ku, Tokyo, Imp. Ind. Res. Labor. [nach engl. Ausz. ref.]) BEHRLE.

**Desider König**, *Ölgehalt in südserbischen Ölpflanzen*. (Архив Миннекарства Польопривреде [Arch. Minist. Bodenkunde] 5. Nr. 13. 47—58. 1938. Skopje, Inst. f. Hygiene.) LINSER.

**R. Dieterle**, *Die Fettquelle Raps*. Vf. weist auf die Wichtigkeit der richtigen Einbringung, Einlagerung u. Behandlung der Rapserte für die Ölgewinnung hin. (Seifensieder-Ztg. 66. 606—07. 2/8. 1939.) NEU.

**I. T. Slugin**, *Chemische Charakteristik der wichtigsten Sojasorten der Züchtungsstation Ussurijskaja*. Von den neu gezüchteten Sorten steht an der 1. Stelle in bez. auf Fettgeh. die Sorte 033 mit 21,0% gegen 18,94—20,86% Fettgeh. bei den übrigen Sorten. D. des Fettes der untersuchten Sojasorten schwankt von 0,9265—0,9313, die SZ. von 3,05—4,21, die JZ. von 130,11—138,22 usw. (Вестник Дальневосточного Филиала Академии Наук СССР. [Bull. Far Eastern Branch Acad. Sci. USSR] 33. Nr. 1. 202—04. 1939.) GORDIENKO.

**W. Schütze**, *Die Verwendung von Stärke bei der Herstellung von Seifen*. Übersicht über die Verwendung von Stärke als Füllmittel für Seifen. (Fette u. Seifen 45. 522—23. Sept. 1938. Münster i. W.) NEU.

**H. Katz**, *Die Verwendung von Bentonit in Seifen*. Die Eigg. von Bentonit (I) u. die Verbesserung von verschied. Seifen durch Zusatz von I werden angegeben. (Fette u. Seifen 45. 641—42. Nov. 1938. Münster i. W.) NEU.

**H. Steinfeld**, *Calgon*. Vf. behandelt die Eigg. von Calgon (I) u. die durch Zusatz von I verbesserte Wrkg. der Seifen. (Fette u. Seifen 45. 633—34. Nov. 1938. Ludwigshafen a. Rh.) NEU.

**A. Kling**, *Die Streckung geformter Seifen*. Gebräuchliche Seifenfüllmittel sind Neutralsalze, die keinen Washwert haben, Carbonate, die in bezug auf Festigkeit der Seife u. Lagerbeständigkeit nur beschränkt anwendbar sind, Alkaliphosphate, die geeignete Füllmittel sind, organ. Stoffe, von denen Zucker u. Stärke ohne Washwert sind, während Tylose geeignet ist, u. Silicate, die ebenfalls brauchbar sind. (Fette u. Seifen 45. 634. Nov. 1938. Frankfurt a. M.) NEU.

**W. Leithe**, *Die Carbonylzahl in der Fettanalyse*. Zur Best. der CO-Zahl von Fettsäuren werden von farblosen oder schwach gelb gefärbten Prodd. 0,5—2,0 g mit 20 cm Hydroxylaminlg. 2—3 Min. zum Sieden erhitzt, mit wenig Methylorangelsg. versetzt u. heiß mit n.-2-HCl titriert, bis die Farbe eben nach rötlichgelb umschlägt. Der Blindwert wird auf die gleiche Weise festgestellt. Bei dunklen Prodd. werden nach

dem Kochen 10 ccm n.-2-HCl zugesetzt, das Gemisch in einen Scheidetrichter umgegossen, mit 10 ccm W. nachgespült u. mit 10 ccm Ä. die Fettsäuren aufgenommen, das Sauerwasser abgelassen u. der Ä. mit 10 ccm W. nochmal ausgeschüttelt. Die vereinigten Wässer werden mit Methylorange u. n.-2-KOH bis zur grüngelben Färbung versetzt u. bis zur rötlichgelben Farbe titriert. Die Hydroxylaminlg. enthält 40 g Hydroxylaminchlorhydrat gelöst in 80 ccm W., 800 cem 95<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. A. u. Zusatz von 600 cem n.-2-alkoh. KOH. Vom Nd. wird filtriert. CO-Zahl: cem n.-2-HCl Blindwert- cem 2-n. HCl-Probe.  $\times 28,1$ /Einwaage. Voraussetzung ist, daß die Probe in ca. 80<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. A. gelöst gegen Methylorange neutral reagiert. Die n. Fettsäuren entsprechen dieser Forderung, störend wirken stärkere organ. Säuren, wie Oxal- u. Weinsäure. Bei alkal. wirkenden Proben wird entweder die Alkalität gegen Methylorange gesondert bestimmt, oder die Probe wird nach dem Lösen in ca. 10 ccm neutralem A. mit n.-2-HCl gegen Methylorange neutralisiert u. dann die Hydroxylaminlg. zugesetzt. Substanzen, die Hydroxylaminlg. katalyt. zersetzen, wie Fetthärtungskatalysatoren, sind zu entfernen. Beleganalysen. (Fette u. Seifen 45. 615—16. Nov. 1938. Ludwigshafen a. Rh., Forschungslabor. Oppau der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) NEU.

**E. Glimm, L. Kludzinski und H. Fleischhauer, Ist Diphenylcarbazid zum Nachweis ranziger Fette geeignet?** Vff. untersuchen das Verh. von Diphenylcarbazid (I) in verschied. Lösungsmitteln gegen ranziges Olivenöl, wobei überall Farbbrkk. erhalten wurden. I in Methanol u. Äthanol gibt mit ranzigen Fetten keine Farbreaktion. In Eisessig gelöst werden mit ranzigen u. gereinigten Fetten rotviolette Farbtöne erhalten, während I in Tetrachloräthan mit ranzigen u. gereinigten Fetten keine eindeutigen Farbtöne ergibt. Auch in neutralen Lösungsmitteln gibt I mit Glyceriden, gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren, Oxyssäuren, Ketonen, Diketonen, Aldehyden sowie Spuren von Metallionen in Ggw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keine Färbung, wenn die Stoffe in reinem Zustand vorliegen; dagegen werden in gealtertem Zustand rote bis rotviolette Färbungen erhalten. In Ggw. von Fettsäuren wird reines Keton angezeigt, jedoch ist auf Grund der Färbung die Annahme, daß ranziges Fett vorliegt, unwahrscheinlich, da die Empfindlichkeit gegen Keton nur sehr gering ist. Das Auftreten von Färbungen von I in Tetrachloräthan u. in Vaseline wird nach Ansicht der Vff. durch katalyt. akt. O<sub>2</sub> verursacht; katalyt. wirken Spuren von Metallionen, ungesätt. Säuren u. Aldehyde, die O<sub>2</sub> lose binden u. auf I übertragen. Das Auftreten der Färbung erfolgt in stark sauren Fetten schneller als in schwach sauren. Freie Säuren rufen die Färbung nicht allein hervor. I zeigt daher nur qualitativ akt. oder mol. gebundenen O<sub>2</sub> an; zum Nachw. verdorbener Fette ist I nur bedingt brauchbar. Dagegen können mit Hilfe von I Lösungsmittel auf ihre Reinheit geprüft werden. Die Best. mol. gebundenen O<sub>2</sub> mit I in Eisessig war quantitativ nicht möglich, weil keine eindeutigen Färbungen erhalten wurden. (Fette u. Seifen 45. 496—99. Sept. 1938. Danzig, Inst. f. Nahrungsmittelchemie u. landwirtschaftl. Gewerbe d. Techn. Hochschule.) NEU.

**E. Glimm und A. Semma, Die Verwendung der substituierten Salicylaldehyde zur Bestimmung der Ketonranzigkeit der Fette.** Vff. untersuchen die Abhängigkeit der Farbkonkondensation von Substituenten beim Salicylaldehyd zum Nachw. der Ketonranzigkeit von Fetten. Untersucht wurden Acetylsalicylaldehyd, o-Vanillin, 3-Nitrososalicylaldehyd, 2-Oxy-3,5-dimethyl-, 6-Oxy-2,3,5-trimethyl-, 6-Oxy-2,5-dimethyl-, 6-Oxy-2,4-dimethylbenzaldehyd, Vanillin, m-Homosalicylaldehyd, 6-Oxy-3,4-dimethylbenzaldehyd, 5-Nitrososalicylaldehyd, 5-Aminosalicylaldehydchlorhydrat u. 4-Oxy-2-methylbenzaldehyd, ferner wurden 4-Oxy-2-methyl- u. 4-Oxy-3-methylbenzaldehyd geprüft. Das mit HCl u. Keton auftretende Kondensationsprod. halten Vff. für ein 3-Alkyl-2-(oxystyryl)-benzopyryliumchlorid. m- u. p-Verbb. können keine Benzopyryliumverbb. bilden. Aus den Verss. geht hervor, daß nur die in o-Stellung substituierten Salicylaldehyde mit Ketonen farbige Komplexverbb. bilden. Der Substituent muß eine CH<sub>3</sub>- oder CH<sub>3</sub>-O-Gruppe sein. Bei der Prüfung dieser Verbb. mit ketonhaltigen Substanzen war die Farbintensität etwas schwächer als mit Salicylaldehyd. In 1 g ketonranzigem Fett konnten noch 10  $\gamma$  Keton mit diesen Verbb. nachgewiesen werden. Verbb. mit einer anderen Anordnung als C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CHO (1)·OH (2)·R (3) geben entweder mit ketonhaltigen Fetten keine oder schon mit ketonfreien Fetten farbige Verbindungen. Alle anderen o-Oxybenzaldehyde sind daher zum Nachw. der Ketonranzigkeit ungeeignet. (Fette u. Seifen 45. 500—03. Sept. 1938. Danzig, Techn. Hochschule.) NEU.

**Rit Products Corp.,** übert. von: **Wolf Kritchevsky, Chicago, Ill., V. St. A., Ohne Pinsel anwendbarer Rasierkrem.** Die Kreme besteht aus einer plast. Emulsion von öartigen u. wss. Stoffen u. einem kleinen Teil eines Alkyl- oder Aralkylsulfonats, z. B. eines Salzes der Isopropyl-naphthalinsulfosäure, wobei die öartigen Stoffe, wenigstens teilweise, aus einer höheren Fettsäure, wie Stearinsäure, bestehen. Die wss. Stoffe machen

mindestens 50% des ganzen Kremes aus. Beispiel: 5—30% *ölarartige Stoffe*, 50—80% *W.*, 0,5—5% *Sulfonat*. (A. P. 2 167 180 vom 26/9. 1936, ausg. 25/7. 1939.) SCHÜTZ.

**Frank J. Cahn und Morris B. Katzmann**, Chicago, Ill., V. St. A., *Haarwasch-(Shampoo)-Zubereitungen*. Das Mittel besteht aus einer wss. Lsg. von wenigstens 5% des *Esters eines höheren Alkohols einer Sulfofettsäure* von *niedерem Mol.-Gew.*, wobei der *H* der *Sulfo*gruppe ersetzt ist durch das Radikal einer *organ. Base*, das *Sulfofettsäureradikal* weniger als 8 C-Atome u. das *Alkoholradikal wenigstens 8 C-Atome* enthalten. Beispiel: Man löst 200 g *K-Laurylsulfoacetat* in 400 ccm *W.* von 80°, wobei man eine *steife Paste (A)* erhält. Ferner werden 150 g *Weinsäure* u. 141 g *Triäthanolamin* in 400 ccm *W.* gelöst (*B*). *A* u. *B* werden dann bei über 90° zusammengeführt, wobei ein dicker Nd. entsteht u. die ursprünglich viscosa *M. fl.* wird. Der Nd. wird abfiltriert u. das *Filltrat* mit 50 g *Triäthanolamin* neutralisiert. Das erhaltene Prod. besitzt ein sehr gutes Schaum- u. Reinigungsvermögen. (A. P. 2 166 127 vom 8/1. 1938, ausg. 18/7. 1939.) SCHÜTZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Quaternäre, heterocyclische Ammoniumsalze*, die einen *acylierten hydroxyltragenden Kohlenstoffrest* tragen u. der allg. Formel Anion...x·R·O·Acyl entsprechen, worin R Äthylen, Polymethylen, Propylen, Butylen sowie deren Substitutionsprodd., x das N-Atom einer heterocycl. tert. Base, die befähigt ist, Halogenalkyle zu addieren, bedeuten u. worin R u. das Anion an das x gebunden sind u. Acyl einen mindestens 8 C-Atome enthaltenden Rest bedeutet. Tert. Basen, die befähigt sind, Alkylhalogenide anzulagern, werden mit Verbb. der Zus. Halogen·R·O·Acyl umgesetzt. — Der aus *Äthylbromhydrin* u. *Ölsäurechlorid* gewonnene *Ölsäurebromhydrinester* wird mit *Pyridin (I)* erhitzt. Salbenartige, in heißem *W.* lösl. Masse. — Aus *I* u. *Stearinsäuretrimethylenbromhydrinester* gelbliche Masse. — Aus *Ölsäuretrimethylenbromhydrinester* u. *Nicotin* zäher Sirup. — Capillarakt. Wirkung. (D. R. P. 677 698 Kl. 12 p vom 12/7. 1931, ausg. 30/6. 1939. Schwz. Prior. 8/7. 1931. Zus. zu D. R. P. 626 718; C. 1936. I. 5553.) DONLE.

**Lawrence Hugo Flett**, Hamburg, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines sulfonierten Kondensationsproduktes*. Mineralöl mit Kp. 225—275° wird bis zu einer Chloraufnahme von 20—27% chloriert u. dann mit Phenol zu Alkylphenolen kondensiert. Deren Sulfonsäure bzw. Salze, die in üblicher Weise hergestellt werden, sind *capillarakt.* u. geeignet als Zusatz zu *Waschmitteln*, ferner zum *Dispergieren*, als Zusatz beim *Färben, Gerben, Carbonisieren* u. dergleichen. (Schwz. P. 202 246 vom 30/7. 1935, ausg. 1/4. 1939. A. Prior. 31/7. 1934.) MÖLLERING.

## XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

**Richard Hünlich**, *Neuzeitliche Wollreinigung*. Wollwäsche mit *Trichloräthylen* u. ihre Vorzüge. (Appretur-Ztg. 31. 113—14. 30/6. 1939.) FRIEDEMANN.

**Je. A. Bubnowa**, *Wachsen und Emulgierung von gesponnener Naturseide*. Die Vers. zum Wachsen u. Emulgieren der Kette aus *Naturseide* zeigten, daß die Anwendung von Emulsionen von Vorteil ist. Die Menge des aufgetragenen Fettes auf die Fäden beträgt im Mittel 0,44% des Gewichtes der Kette. Die besten Resultate wurden mit einer Emulsion nach folgendem Rezept erzielt: zu 14,1 g gespaltenem (30—35% Fettsäuregeh., gerechnet als Oleinsäure) u. auf 60° erwärmtem Potwaltran werden nach u. nach 0,725 g NaOH, 40° Bé, in 3 l 60° warmem *W.* zugesetzt u. dann unter Umwenden mit 82,5 l 60° warmem *W.* verdünnt, worauf bis zum Erkalten gerührt werden muß. (Извѣст. [Seide] 8. Nr. 8/9. 36—38. Aug./Sept. 1938.) GUBIN.

**R. G. Bateson**, *Sorbit bei der Holzbehandlung. Weitere Versuche über sein Schrumpfs- und Quellvermögen*. (Vgl. C. 1938. II. 2048.) Holzblöckchen wurden in eine 25-vol.-%ig. Sorbitlsg. 27, 56, 85, 115, 145, 174 Tage lang eingelegt, dann bei 25° u. 60% relativer Feuchtigkeit getrocknet, gewogen u. gemessen. Aus den erhaltenen Werten wird die Schrumpfung bzw. Schwellung berechnet. Außerdem wurde der Sorbitgeh. bestimmt. Näheres im Original. (Chem. Trade J. chem. Engr. 105. 93—94. 4/8. 1939. Aylesbury, Blacksburg.) GRIMME.

**Nowak**, *Holzimprägnierung mit Wachsstoffen und Kunstharzen*. Um das Eindringen von Paraffin, Montanwachs oder Kunstharz in das Öl zu begünstigen, werden die Imprägnierstoffe in einem geeigneten Lösungsm. aufgeschlossen. Zur Imprägnierung von Holz mit Gemischen von Montanwachs- u. Kunstharzslsg. dient *Trichloräthylen* als Lösungsm., das nach der Imprägnierung fast vollkommen zurückgewonnen werden kann. Die hierbei erzielte Verbesserung in Festigkeit (bis zu 50%), Quellbeständigkeit

usw. ermöglicht die Verwendung häufig vorkommender Holzarten, wie Buche, Birke, Rüster, Erle usw. (Bautenschutz 10. 87—88. 5/7. 1939.) SCHEIFELE.

**Hermann Gewecke**, *Über die Lebensdauer von nach dem Saftverdrängungsverfahren getränkten Leitungsmasten*. Auf Grund von Erhebungen rechnet V. bei mit  $\text{CuSO}_4$  getränkten Leitungsmasten mit einer Lebensdauer von mehr als 40 Jahren. (Elektrotechn. Z. 60. 805. 6/7. 1939. Berlin.) GRIMME.

**Th. Hennig**, *Oberflächenstruktur von Papier*. Sechs Mikrophotogramme. (Papierfabrikant 37. Techn.-wiss. Teil. 226—28. 30/6. 1939.) FRIEDEMANN.

**W. C. Dahl**, *Einfluß der atmosphärischen Feuchtigkeit auf Papier und Druck*. Fehler, die Papier unter dem Einfl. wechselnder Feuchtigkeiten zeigt, wie unregelmäßige Ausdehnung, Welligwerden, Rollen der Ecken usw. Unzuträglichkeiten, die sich daraus für den Drucker ergeben, wie ungenaue Passer usw. Abhilfe durch gemeinsame Festsetzung von Normalfeuchtigkeiten für Handelspapiere durch Papiermacher u. Drucker. (Paper Trade J. 108. Nr. 26. 25—28. 29/6. 1939.) FRIEDEMANN.

**Georgia Leffingwell und Milton A. Lesser**, *Glycerin in Papier*. Allg. über *Glycerin* beim Aufschluß von verholzten Fasern, zum Weich- u. Geschmeidigmachen von Papier, bes. auch von vegetabilm Pergament u. von Gewebepapieren, sowie über *Glyptale* u. ihre Verwendung zum Imprägnieren, Versteifen usw. von Papieren u. Pappen. (Paper Trade J. 109. Nr. 2. 17—21. 13/7. 1939.) FRIEDEMANN.

**H. Macy und J. C. Olson**, *Orientierende Versuche über die Behandlung von Pergamentpapier mit Natrium- oder Calciumpropionat*. Lagerungsverss. bei hoher Feuchtigkeit u. 50° F mit gesalzener u. ungesalzener Butter, geimpft mit Schimmelsporen u. verpackt in Pergamentpapier, das mit keimfreiem dest. W. u. 8, 16 u. 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsgg. von Natrium- oder Calciumpropionat getränkt wurde, zeigten merklich abnehmende Schimmelbildg. mit Zunahme der Konz. der Propionatlösungen. (J. Dairy Sci. 22. 527—34. Juli 1939. Minnesota, Univ.) ANKERSMIT.

**Marta Halama**, *Wetterfeste Papiere*. „Wetterfeste“ (wasserdampfundurchlässige) *Viscosofolien*. *Wetterfeste Papiere* zur Verpackung von Nahrungsmitteln. Herst. dieser Papiere durch Überziehen geeigneter Papiere mit Nitrolacken. (Papier-Ztg. 64. 701—02. 15/4. 1939.) FRIEDEMANN.

**Je. A. Soroasstrowa**, *Chemische Zusammensetzung der Nadelhölzer im Fernen Osten*. Gute Ausbeute an Cellulose ergab *Abies nephrolepis* Max. u. *Abies holophylla* Max. (rund um 63<sup>0</sup>/<sub>10</sub>), sodann *Pinus silvestris* L. (64,2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) u. *Picea ajanensis* Fisch. (62,79<sup>0</sup>/<sub>10</sub>). *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc. zeigte einen hohen Geh. an Harzen. (Вестник Дальневосточного Филиала Академии Наук СССР. [Bull. Far. Eastern Branch Acad. Sci. USSR] 33. Nr. 1. 198—202. 1939.) GORDIENKO.

**Th. Malanos**, *Der olarime Olivenkern als Rohstoff zur Gewinnung von Zellstoff*. Aus entölten Olivenkernen konnten durch progressive Extraktion mit NaOH bei höchstens 125° aus 100 Teilen Olivenkerne 25 Teile faserige u. 10 Teile amorphe Cellulose erhalten werden, außerdem 1,5 Teile Methylalkohol, 6,5 Teile essigsaurer Kalk u. 9 Teile Teer. (Z. Papier, Papp, Zellulose, Holzstoff 57. 206—07. 31/7. 1939.) FRIEDEMANN.

**L. Grøgaard**, *Über die chemischen Grundlagen zur Schaffung eines kontinuierlichen Kochverfahrens für Sulfitzellstoff*. Unters. der Möglichkeit, die Rk.-Dauer beim Sulfitaufschluß abzukürzen. Die mechan. Beanspruchung des Holzes vor der Kochung ist maßgebend für die Güte des Zellstoffes. Aus kleinen Hackschnitzeln, Sägemehl oder aus in trockenem oder nassem Zustande gepreßtem Holz läßt sich kein guter Zellstoff herstellen. Unter den günstigsten Bedingungen kann einwandfreies Fichtenholz innerhalb von 1 Stde. mit n. Kochsäure von 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Gesamt- u. 1,2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> gebundener  $\text{SO}_2$  bei 170° Maximaltemp. aufgeschossen werden. Dabei wird Zellstoff mit bis zu 92<sup>0</sup>/<sub>10</sub>  $\alpha$ -Cellulose (nach dem Bleichen) gewonnen, so daß eine nachträgliche Veredlung meist überflüssig ist. Bei niedrigerer Aufschlußtemp. werden nur Papierzellstoffe erhalten. Die Viscosität schwankt je nach den Aufschlußbedingungen in weiten Grenzen. Ausbeute an  $\alpha$ -Cellulose nach dem Bleichen 41,5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> des Holzes. Bei Kunstseidenzellstoffen sind niedrigere Viscositäten nur unter Verminderung der Ausbeute zu erreichen. (Wbl. Papierfabrikat. 70. 617—18. 15/7. Zellstoff und Papier 19. 469—70. Papierfabrikant 37. Techn. wiss. Teil. 283—84. Darmstadt, Techn. Hochsch.) NEUMANN.

**I. A. Nagrodski**, *Kochen mit Zwangsumlauf im Sjassskeschen Kombinat*. (Vgl. C. 1939. II. 2486.) Die Verwendung des Zwangsumlaufes für Lauge u. Gas beim Kochen von Cellulose, ergab eine Erhöhung der  $\text{SO}_2$ -Konz. in der Lauge, sowie die Erzielung eines hochwertigeren, hellen Endprod., heller Laugen gleicher D. u. einer 40<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Verringerung der Rückstände. Durch Temp.-Erhöhung (bis auf 110—114 bzw. 148°) läßt sich die Arbeitsdauer bis auf 45 Min. herabsetzen. Die Vergipsung der Rohre ist sehr gering, was auf eine erhöhte Reinheit der Säure zurückzuführen ist. Die Leistung der Kochkessel kann durch die Verwendung einer verbesserten Beschickungs-

vorr. um 9%, erhöht werden. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 17. Nr. 6. 10—16. Juni 1939. Moskau, Papier-Forsch.-Inst.) POHL.

**Roy P. Whitney** und **J. Edward Vivian**, *Chemikalienverluste in der Rauchkammer und ihre Wiedergewinnung bei dem Natronverfahren*. Erfahrungen mit der Niederschlagung der Abgase aus einem *Babcock u. Wilcox-Tomlinson-Wiedergewinnungssofen für die Verarbeitung von Natronzellstoffabläugen* mittels eines elektr. *Cottrell-Staubabscheiders*. (Paper Trade J. 109. Nr. 1. 34—36. 6/7. 1939.) FRIEDEMANN.

**Thomas W. Toovey**, *Das Bleichen von Kraftstoff*. Allg. Besprechung der heute üblichen Arbeitsweisen. (Paper Mill Wood Pulp News 62. Nr. 25. 12—14. Paper Trade J. 108. Nr. 25. 95—97. 1939.) FRIEDEMANN.

**M. I. Archipow** und **A. B. Pakschwer**, *Die Löslichkeit basischer Salze des Kupfers in Ammoniak und die Herstellung von Kupferammonlösungen der Cellulose*. Es wird festgestellt, daß sich die verschied. bas. Salze des Cu in bezug auf ihre Löslichkeit in NH<sub>3</sub> verschied. verhalten. Ihre Löslichkeit liegt zwischen der des CuSO<sub>4</sub> u. des Cu(OH)<sub>2</sub>. Unters. der Abhängigkeit der Löslichkeit von 2 CuSO<sub>4</sub>·5,02 Cu(OH)<sub>2</sub> in 18%ig. wss. NH<sub>3</sub> von der Menge des Lösungsm. ergab, daß sich in großen Mengen weniger löst, was im Zusammenhang mit der Menge der vorhandenen SO<sub>4</sub>-Ionen steht. Der wesentlichste Faktor bei der Lsg. der Cellulose ist die Konz. des Kupfertetramminhydroxyds u. dessen Verhältnis zur Cellulose in der Lösung. Andauernde gleichzeitige Zugabe von NaOH mit der Cellulose vermag deren Lsg. zu beschleunigen. Hierbei wird das vorhandene Cupritetramminsulfat besser ausgenutzt, u. in der Lsg. erhöht sich die Konz. des Cupritetramminhydroxyds. Zusammenfassend ergibt sich, daß die Löslichkeit der bas. Cu-Salze in NH<sub>3</sub> von dessen Konz., der Temp., der Zeit der Lsg. u. von eventuellen Zusätzen abhängt. (Журнал Прикладной Химии [J. Chim. appl.] 12. 894—900. 1939. Iwanow, Chem.-techn. Inst.) ULMANN.

**W. O. Ssedliss** und **M. R. Henkin**, *Die Konkurrenzfähigkeit verschiedener Celluloseester*. I. Allg. Betrachtungen über den Wert verschied. Celluloseester für die Herst. plast. Massen oder anderer Erzeugnisse. (Научно-Исследовательский Институт Пластических Масс. Союзник Стареи. НКТП. [Wiss. Forsch.-Inst. plast. Massen, Volkskommissar. Schwerind., Samml. Aufsätzen] 2. 91—110. 1937.) ULMANN.

**S. N. Uschakov**, **W. I. Gribkowa** und **N. N. Nastai**, *Über die Synthese der Benzylcellulose*. II. (I. vgl. [Wiss. Forsch.-Inst. plast. Massen, Volkskommissar. Schwerind., Samml. Aufsätzen] 1 [1935].) Vff. untersuchen eingehend die Rk.-Bedingungen der Benzylcelluloseherst. bei Variation der Menge von Benzylchlorid, von Zeit u. Temperatur. Von den bei 70—80° getrockneten Fertigprod. werden der C-Geh., die Löslichkeit in A.-Bzl. (1:4), die Zähigkeit, F. u. die mechan. Eig. der daraus hergestellten Fäden bestimmt. Erniedrigung der Temp. der Rk. auf 90—95° verlangsamt die Benzylierung, so daß 15 Stdn. zur Beendigung der Rk. notwendig sind, außerdem muß die angewandte Menge des Benzylchlorids erhöht werden, um vollständige Löslichkeit des Fertigprod. in A.-Bzl. zu erzielen. Wird die Benzylierung länger ausgedehnt, so findet teilweise Hydrolyse statt u. der C-Geh. sinkt. Eine Arbeitsweise bei verlängerter Zeitdauer u. erniedrigter Temp. bringt keine Vorteile in bezug auf Viscositätserhöhung der Lsgg. oder Verbesserung der mechan. Eig. mit sich. Wird von dem bei der Benzylierung bei 115—118° gebildeten W. weniger als 40% der Gesamtmenge entfernt, so sinkt die Löslichkeit der Benzylcellulose wie auch ihr C-Gehalt. Die Viscosität der Lsgg. steigt stark an. Nach Vff. handelt es sich bei der Benzylierung um eine micellar-heterogen verlaufende Rk., die ins Innere der Micelle vordringt. Dieser Prozeß ist nach 2—2½ Stdn. beendet, wonach eine weitgehende Dispergierung der Benzylcellulose stattfindet. Der %-Geh. an C der lösl. Anteile der Benzylcellulose ändert sich kaum im Verlauf der Reaktion. Dagegen fällt die Viscosität während des gesamten Verlaufes der Rk.; die Löslichkeit steigt an. Beim fraktionierten Ausfällen der Benzylcellulose aus A.-Bzl. vermittelst gleichbleibender Mengen von Bzn. zu verschied. Zeiten der Rk. vergrößern sich die ausfallenden Mengen mit dem Fortschreiten der Benzylierung. Anfangs fallen die weniger dispergierten u. benzylierten Anteile aus. (Научно-Исследовательский Институт Пластических Масс. Союзник Стареи. НКТП. [Wiss. Forsch.-Inst. plast. Massen, Volkskommissar. Schwerind., Samml. Aufsätzen] 2. 45—58. 1937.) ULMANN.

**Fritz Hoyer**, *Über Vulkanfaser*. Geschichte, Eig., Fabrikation. (Z. Papier, Pappe, Zellulose, Holzschiff 57. 149—53. 15/6. 1939.) FRIEDEMANN.

**Karl Friedrich**, *Verfahren und Stand der Faserplattenherstellung in Deutschland*. Faserplatten aus verschied. Faserrohstoffen, wie Holz, Bagasse, Stroh usw. Nutzbarmachung von Abfallholz durch Zerfaserung nach dem *Biffar-* u. dem *Defibratorverfahren*.



Herst. der Platten auf bes. Langsiebmaschinen („Fibroplast“), Pressen u. Trocknen. (Papierfabrikant 37. Techn.-wiss. Teil. 261—66. 28/7. 1939.) FRIEDEMANN.

**Felix Fritz**, *Die Herstellung von Wachstuch*. Übersicht. (Nitrocellulose 10. 144 bis 146. 165—67. 1939.) SCHEIFELE.

**Felix Fritz**, *Über Brechen von Wachstuch*. Dauernde Brüchigkeit entsteht meist dann, wenn die Fäden des Gewebes sich mit Öl bzw. Öl-Kaolinmischung vollsaugen u. dadurch verkrusten u. hart werden. Dieser Fehler zeigt sich stets, wenn ungeeigneter Kleister als erster Grund verwendet wurde, der in den Stoff einschlägt, statt auf dessen Oberfläche liegen zu bleiben. Maßnahmen zur Erzielung einer weißen Geweberückseite. Bei einem Farbauftrag ungeeigneter Zus. bricht das Wachstuch selten weiter als bis auf die Kleisterdeckschichten, falls diese selbst einwandfrei gewesen sind. Lithoponestandölfarbe mit Zusatz von 2% Zinkweiß wird als günstige Zus. bezeichnet, die sehr geschmeidigen Farbüberzug liefert. (Nitrocellulose 10. 106—09. Juni 1939.) SCHEIFELE.

**Hellmut Anton und Fritz Riecke**, *Untersuchungen zur Bestimmung und Beurteilung der Wärmedurchgangszahl von Kleidungsstoffen*. Es wird eine Meth. zur Ermittlung der Wärmedurchgangszahl gegeben u. der Nachw. geführt, daß die Wärmedurchgangszahl ohne Berücksichtigung der Strahlungseigg. der Umgebung des Heizkörpers nur mangelhaft gek. ist. Zur Bewertung der wärmehaltenden Eigg. von Geweben wird zweckmäßig der prozentuale Kälteschutz im Parallelvers. an einer unbedeckten Heizplatte u. die Luftdurchlässigkeit ermittelt. (Arch. Hyg. Bakteriol. 122. 333—56. 2/8. 1939. München, Univ.) MANZ.

**T. M. Brown**, *Methode zur Bestimmung der Weichheit von weichem Papier*. Beschreibung des BROWN COMPANY PAPER SOFTNESS TESTER, seiner Bauart, seiner Wrkg.-Weise u. seiner Unterschiede gegenüber den bekannten Steifigkeitsprüfern. (Paper Mill Wood Pulp News 62. Nr. 23. 19—21. 10/6. 1939.) FRIEDEMANN.

**Murray M. Rubin und Milton L. Rubin**, *Flecke und Schmutzstellen in Papier*. Eingehende Schilderung der Erkennung u. Kennzeichnung aller in Papieren vorkommenden Flecke auf mikrophotograph. Wege. Beschreibung der App. u. Arbeitsweisen für die Betrachtung im auffallenden, durchfallenden u. polarisierten Licht. Im Original 5 Bildtafeln mit schwarzen u. farbigen Mikrophotogrammen. (Paper Ind. Paper Wld. 21. 423—34. Juli 1939.) FRIEDEMANN.

**J. Seiberlich und Y. T. Chao**, *Bestimmung der Sauggeschwindigkeit von Zellstoff in Natriumhydroxydlösungen*. Benutzt wurde das Verf. mit Messung der Steighöhe in eintauchenden Streifen (vgl. auch E. P. 455 657; C. 1937. I. 3091). Die Streifen waren 12 cm lang u. 2 cm breit; die Breite erwies sich als sehr wesentlich für die gefundenen Zahlenwerte. Bei der Messung ließ man die Streifen 1,0 cm tief eintauchen, ein anschließender Streifen von 1,5 cm wurde als „Anfangshöhe“ bezeichnet, ein weiterer von 5,0 cm als Steighöhe. Die Zeit zwischen Erreichung der Anfangs- u. der Steighöhe wurde abgestoppt. Geprüft wurde ein n. Sulfitzellstoff, ein gereinigter Sulfitstoff u. ein  $\alpha$ -Stoff. Zwischen Maschinen- u. Querrichtung zeigte sich ein Unterschied der Steigzeit bis 50%, in W. z. B. für n. Sulfit 726 Sek. längs u. 1265 quer. Für gereinigten Sulfitstoff waren die Zahlen 507 bzw. 614, für  $\alpha$ -Stoff 32 u. 39 Sekunden. In 1—25%ig. NaOH lag ein Maximum bei 9 bzw. 12% NaOH; die höchsten Steigzeiten waren 3600 Sek. bei n. Stoff bei 9%, 3000 bei gereinigtem Sulfit bei 12% NaOH u. 240 Sek. bei  $\alpha$ -Stoff u. 15% NaOH. Die Quellung der Blätter hatte bei etwa 9% ein Maximum. Entscheidend für die Sauggeschwindigkeit war die D. der Blätter. (Paper Trade J. 109. Nr. 1. 18—20. 6/7. 1939.) FRIEDEMANN.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Textilhilfsmittel*. Zu E. P. 497 485; C. 1939. I. 4698 ist nachzutragen: Aus Piperidylacetamid u. Chloracetamid (I) erhält man Bis-(carbamylmethyl)-piperidiniumchlorid, F. 185—187° (Zers.). — Aus I u. Diäthylaminoacetamid Bis-(carbamylmethyl)-diäthylammoniumchlorid, F. 207° (Zers.). (F. P. 839 470 vom 17/6. 1938, ausg. 4/4. 1939. E. Prior. 17/6. 1937.) DONLE.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Textilhilfsmittel*. Zu E. P. 497 368; C. 1939. I. 4698 ist nachzutragen: Aus Chloracetylharnstoff u. Pyridin (I) erhält man Ureidoacetylpyridiniumchlorid, F. 230° (Zers.). — Auch reaktionsfähige Ester von Oxyalkylcarbamaten bzw. Salze solcher Ester sind als Ausgangsstoffe geeignet: Man erhitzt 10 (Teile) Chloräthylcarbamate u. 10 I am Rückfluß 10 Stdn. auf 100° u. erhält Carbamylöxyäthylpyridiniumchlorid, F. 122°. (F. P. 839 495 vom 18/6. 1938, ausg. 4/4. 1939. E. Prior. 18/6. 1937.) DONLE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Hydrohalogenide substituierter Isothioharnstoffe*. Thioharnstoff (II) oder seine Abkömmlinge, die wenigstens 1 umsetzungsfähiges H enthalten u. in der Isoform reagieren können, werden mit Halogen-

methylverb. (I) der Formeln  $R-X-CH_2-Hal$  oder  $R_1-X_1-CH_2-Hal$  umgesetzt, wobei  $R = aliph.$ ,  $aliph.$ - $cycloaliph.$  oder  $aliph.$ - $aromat$ . Rest mit mindestens 11 C-Atomen, der Substituenten u. bzw. oder O, S oder N in  $aliph.$  Kette oder als Brücke zwischen einem  $aliph.$  Rest u. einem  $cycloaliph$  oder  $aromat$ . Kern enthalten kann,  $R_1 = Alkyl$  mit oder ohne einen Substituenten,  $X = Oxyphenol$  mit der HO-Gruppe in o- oder p-Stellung zur  $CH_2-Hal$ -Gruppe oder  $-CO-N < R_2$  oder  $-O-CO-N < R_3$  oder  $-NH-CO-N < R_3$ ,  $X_1 = -CO-N < R$  oder  $-O-CO-N < R$ ,

$R_2 = H$  oder  $Alkyl$  u.  $Hal = Halogen$ . Als I kommt bes. die aus  $CH_2O$ , Halogenwasserstoff u. Stearinsäurenitril erhaltene in Frage. Die Stoffe sind Zwischenzerzeugnisse zur Herst. von Textilhilfsmitteln. Z. B. werden 15 (Teile) II mit 22 *Stearinsäurechlor-methylamid* in Bzl.-Lsg. umgesetzt. (E. P. 507 207 vom 8/12. 1937, ausg. 6/7. 1939.)

DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensationserzeugnisse*.  $CH_2O$  oder solchen freimachende Stoffe werden mit Verb. der nebenst. Formel, wobei R einen Alkylen- oder Arylenrest u. X O oder S bedeutet, zu *Zwischenzerzeugnissen für plast. Massen oder Textilhilfsmitteln* kondensiert. — 20 (Teile) *Äthylendiharnstoff* werden mit 0,8 Pyridin in 60 wss.  $CH_2O$ , 30%ig, gelöst, die Lsg. wird bei

90—100° zur Trockne verdampft u. der Rest einige Stdn. auf 110—120° erhitzt. (E. P. 506 507 vom 27/11. 1937, ausg. 29/6. 1939.)

DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung unlöslicher S und N enthaltender Kondensationsprodukte*. Die im Hauptpatent beschriebene Umsetzung von Iminen zu harzartigen Massen wird durch die Mitkondensation von Schwefel verbessert. — 2000 cem einer *Äthyleniminslg.* (50%ig) werden tropfenweise mit 1800 cem  $CS_2$ , in denen 376 g Schwefel gelöst sind, versetzt. Das ausgeschiedene gelbe Harz kann zu einer transparenten M. geschmolzen werden. — 40 cem *N-Benzäthylenimin* u. 100 cem  $CS_2$ , die 18 g Schwefel enthalten, werden wie oben vermischt. In gleicher Weise werden *1,2-Propylenimin* oder *Äthylenpolymere* umgesetzt. — Mit Alkali hergestellte Emulsionen der erhaltenen Prodd. können zur *Behandlung von z. B. Kunstseide* dienen u. machen diese dann für saure Farbstoffe anfärbbar. (F. P. 49 309 vom 17/3. 1938, ausg. 17/2. 1939. D. Prior. 27/3. 1937. Zus. zu F. P. 831 554; C. 1939. I. 5132.) MÖLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung unlöslicher S und N enthaltender Kondensationsprodukte*. Die im Hauptpatent beschriebene Umsetzung zwischen Iminen u.  $CS_2$  wird in Ggw. von Alkali- oder Erdalkalihydraten oder -carbonaten, die in W. lösl. sind, bes. in Ggw. von NaOH-Lsg. ausgeführt. — 2000 cem *Äthylenimin-Lsg.* (50%ig) u. 1000 cem NaOH-Lsg. (9%ig) werden gemischt u. tropfenweise mit 1800 g  $CS_2$  versetzt. Nach 12 Stdn. erhitzt man nochmals auf dem W.-Bad 4 Stdn. mit weiteren 500 cem  $CS_2$ . Das erhaltene gelbe Harz wird mehrmals mit W. gewaschen u. zeigt dann F. 136°. — Ähnliche Harze werden durch gleiche Behandlung von *1,2-Propylenimin* oder *polymere Imine* enthaltenden Gemischen erhalten. — Die erhaltenen Prodd. sind u. a. zum *Animalisieren von Kunstfasern* geeignet. (F. P. 49 310 vom 17/3. 1938, ausg. 17/2. 1939. D. Prior. 27/3. 1937. Zus. zu F. P. 831 554; C. 1939. I. 5132.)

MÖLLERING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Animalisierung von Kunstseide* durch Einbringen eines Rk.-Prod. von *aromat. Isocyanaten* oder *Isothiocyanaten* u. *Äthylenimin* oder dessen Homologen oder C- bzw. N-Substitutionsprodd. in die Spinnlösung. Beispiel. 200 g eines harzartigen Prod. (gemäß E. P. 501595; C. 1939. II. 772) werden in 500 Cyclohexanol unter leichtem Erhitzen gelöst u. in 10 l Viscose verührt. (E. P. 501 804 vom 31/8. 1937, ausg. 30/3. 1939. F. P. 841 158 vom 25/7. 1938, ausg. 12/5. 1939. D. Prior. 4/8. 1937.)

BRAUNS.

Corrado Calloni, Rom, *Gewinnung von Gespinnstfasern aus Faserpflanzen, besonders aus Ginster*. Man behandelt die Faserpflanzen in einer Art Macerierofen mit einer 2%ig. Alkalilsg., die eine oder mehrere Aminosäuren, z. B. Glykokoll, Leucin, Asparaginsäure, u. zwar ca. 0,1%, enthält. Nach dieser Behandlung wäscht man die Fasern, läßt die überschüssige Fl. ablaufen u. behandelt schließlich zwecks Isolierung der Fasern unter Bürstenwalzen. Als Zusatz zur Alkalilsg. kann Cascin verwendet werden. (It. P. 362 718 vom 6/6. 1938.)

PROBST.

Böhme Fettchemie-Ges. m. b. H. (Erfinder: Hans Markert), Chemnitz, *Veredeln von Wollgut*, das bei seinem bestimmungsgemäßen Gebrauch des öfteren der üblichen Wäsche mit warmen wss. Flotten unterliegt, im Stück, als Garn oder als lose Faser, dad. gek., daß die Ware mit *wasserunlös. Celluloseäthern* oder *wasserunlös.*

*Celluloseestern niedrigmol. aliphat. Carbonsäuren* ausgerüstet wird. — Hierfür sind *Celluloseacetat, -formiat* oder *Athylcellulose* beispielsweise verwendbar. Das verfahrensgemäß behandelte Wollgut geht in der Wäsche nicht ein u. filzt nicht; außerdem ist es im Gewicht erhöht u. weist einen kräftigen Griff auf. Weiterhin kann es gewünschtenfalls durch Behandlung mit bekannten *Avivagemitteln* weich gemacht werden. (D. R. P. 676 267 Kl. 8k vom 24/7. 1934, ausg. 31/5. 1939.) R. HERBST.

**Jean Joseph Montpellier**, Carcassonne, Frankreich, *Herstellung von Pappe*, bes. für Wärmeisolierzwecke, aus Holzschliff oder Papierstoff unter Zusatz von Kieselgur u.  $Al_2(SO_4)_3$ , anschließend einer heißen wss. Lsg. von Stearin u.  $Na_2CO_3$  u. schließlich von  $Na_2SiO_3$ . — 35 kg Papierstoffbrei werden mit 1 kg Kieselgur u. 8,75 kg  $Al_2(SO_4)_3$  versetzt. Nach 10 Min. Rühren wird eine heiße Lsg. von 2,8 kg Stearin u. 0,42 kg  $Na_2CO_3$  in 5 l W. zugegeben. Nach weiteren 10 Min. Rühren wird eine Lsg. von 1 kg  $Na_2SiO_3$  in W. zugegeben. Die M. wird zu Pappe verarbeitet. (E. P. 506 624 vom 30/8. 1938, ausg. 29/6. 1939. F. Prior. 8/7. 1938.) M. F. MÜLLER.

**Salgo-Tarjaner Steinkohler Bergbau Act.-Ges.**, Budapest, *Gewinnung von Zellstoff aus Mais, Stroh oder dergleichen* durch Aufschließen mit einer 30—53 $\frac{1}{2}$ %ig.  $HNO_3$  bei Temp. von 10—20°, höchstens 25°, durch Waschen mit W. u. Nachbehandeln mit einer etwa 2 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. von NaOH oder  $Na_2CO_3$ . — Zeichnung. (It. P. 361 995 vom 16/4. 1938. Oe. Prior. 17/4. 1937.) M. F. MÜLLER.

**Brown Co.**, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, N. H., V. St. A., *Gewinnung von gebleichtem Hartholzsulfitzellstoff* mit einem  $\alpha$ -Cellulosegeh. von nicht mehr als 90 $\frac{1}{2}$ % u. mit höchstens 0,3 $\frac{1}{2}$ % an ätherlösl. Anteilen. Der Stoff dient bes. zur Herst. von Nitrocellulose. — Holzschnitzel aus Birken-, Buchen- oder Pappelholz werden mit einer Na-Sulfitslg., die 1 $\frac{1}{2}$ % gebundene  $SO_2$  u. 5 $\frac{1}{2}$ % freie  $SO_2$  enthält, 6 Stdn. lang bei Temp. bis zu 285° F unter Druck gekocht. Danach wird der Stoffbrei gewaschen u. mit  $Cl_2$  oder NaOCl gebleicht. (A. P. 2 159 675 vom 11/6. 1936, ausg. 23/5. 1939.) M. F. MÜLLER.

**Soc. Rhodiacéta**, Frankreich, *Celluloseester*, z. B. Cellulosetriacetat, Cellulosebutyrat. Man benutzt als Katalysator bei der heterogenen Veresterung Borfluorwasserstoffsäure. Als Ausgangsstoff kann Cellulose mit einem  $\alpha$ -Cellulosegeh. von 85—100 $\frac{1}{2}$ % verwendet werden. (F. P. 843 726 vom 20/9. 1938, ausg. 10/7. 1939. D. Prior. 21/1. 1938.) DONLE.

**Henkel & Cie., G. m. b. H.**, Düsseldorf-Holthausen, *Celluloseäther*. Cellulose wird in Ggw. säurebindender Mittel bei erhöhter Temp. mit einem Chlormethylnaphthalin oder Chlormethyltetrahydronaphthalin, z. B. *Ar- $\alpha$ -chlormethyltetrahydro-naphthalin*, umgesetzt. Man erhält in KW-stoffen völlig lösl. Prodd., die zur Herst. von Filmen, Lacken, Überzügen, Isoliermassen, Spinnlsgg. usw. verwendet werden können. (E. P. 504 600 vom 4/7. 1938, ausg. 25/5. 1939. F. P. 839 921 vom 28/6. 1938, ausg. 14/4. 1939. Beide D. Prior. 31/8. 1937.) DONLE.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Herstellung künstlich geformter Gebilde aus Celluloseäther-xanthogenaten*. Man fällt die wenigstens ein Celluloseätherxanthogenat enthaltende geformte Lsg. in einem Bad, das wenigstens ein Alkalicarbonat enthält. Das Xanthogenat wird unter Verwendung von weniger oder mehr als 20 $\frac{1}{2}$ %  $CS_2$ , berechnet auf den Ausgangsäther, hergestellt u. bei einer Reife, die oberhalb der  $C_{24}$ -Stufe, vorzugsweise oberhalb der  $C_{36}$ -Stufe liegt, versponnen. Es kann ihm Cellulosexanthogenat beigemischt werden. Das Fällbad kann außer dem z. B. sek. Alkalicarbonat noch andere anorgan. Salze enthalten, seine Temp. soll über 40° betragen. (It. P. 361 442 vom 24/7. 1936.) PROBST.

**Frederico Spirindelli**, Mailand, *Herstellung von künstlich geformten Gebilden aus Sojabohnencasein*. Man behandelt die aus der in W. macerierten u. breiig gemachten Sojabohne gewonnene Milch mit  $H_2SO_4$  oder Metallsalzen im Überschuß, filtriert das gefällte Sojabohnencasein u. trocknet es bei niedriger Temp. im Vakuum. Dieses Prod. löst man hierauf in Kali- oder Natronlauge, läßt die Lsg. reifen u. verspinnt. (It. P. 362329 vom 13/5. 1938.) PROBST.

[russ.] **N. W. Schulimow, W. S. Fedorow und K. A. Schapkowski**, Die Lehre über die Baumwolle und ihre primäre Bearbeitung. 2. umgearb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Gisleprom. 1939. (408 S.) 11.60 Rbl.

**Kunstseiden- und Zellwolle-Taschenbuch**. Ein praktisches Nachschlagewerk für alle Zweige der Kunstseide und Zellwolle herstellenden und verarbeitenden Industrien unter besonderer Berücksichtigung der Chemo-Technik auf den Gebieten der Veredlung und Verarbeitung. 7. neubearb. u. erw. Aufl. Berlin: Finanzverlag. 1939. (597 S.) 8 $\frac{1}{2}$ . M. 15.—.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

—, *Analysen von bituminösen Pennsylvaniakohlen. Die Kohlenfelder von Pennsylvania. Die Kohlenfelder von Pennsylvania (George H. Ashley). Methoden des Abbaus u. der Gewinnung von Kohlen (Albert L. Toenges u. Robert L. Anderson). Erzeugung, Verteilung u. Verwendung (W. E. Rice u. C. M. Stull). Beziehung von Grubenproben zu den Handelsladungen der Schiffe (N. H. Snyder). Analysen von Grubenproben oder Handelskohlen (N. H. Snyder u. R. J. Swingle). Analysen von Grubenproben (H. M. Cooper u. R. F. Abernethy). Beschreibung von Grubenproben (H. M. Cooper u. R. F. Abernethy).* (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, techn. Pap. 590. 503 Seiten. 1939.)

SKALIKS.

**Wolfram Scheer**, *Über die Entwicklung der Kohleextraktion. Zusammenfassende Übersicht.* (Feuerungstechn. 27. 225—30. 15/8. 1939. Essen.)

SKALIKS.

**Edgar Stansfield**, *Verkokung und Brikettierung von Alberta-Kohlen. Zusammenfassender Bericht über Hochtemp.-Verkokung, Verschmelzung u. Brikettierung von Alberta-Kohlen. Ihre Eignung für die einzelnen Verfahren. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.* (Trans. Canad. Inst. Min. Metallurgy, Min. Soc. Nova Scotia 40. 35—44. 1937.)

WITT.

**H. E. Blayden, W. Noble und H. L. Riley**, *Der Einfluß der Verkokungsbedingungen auf die Kokseigenschaften. II. Wirkung des Druckes, der Temperatur, der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Gärungsdauer auf die Koksfestigkeit.* (I. vgl. C. 1938. I. 3726.) (Iron and Steel 12. 513—15. 10/5. 1939. — C. 1939. II. 284.)

KLEVER.

**S. G. Aronow und B. I. Kusstow**, *Die Gasausbeute beim Verkokern in Abhängigkeit vom Gehalt an flüchtigen Stoffen in Kohlen und Kohlenchargen.* (Vgl. C. 1939. I. 1109.) Kohlen aus dem Donez-Bassin wurden eingehend untersucht, um bes. günstige Chargen, welche maximale Ausbeuten an chem. Verkokungsprodd. u. Gasen abgeben, zusammenzustellen. Es wurden dabei folgende Abhängigkeiten gefunden: in Übereinstimmung mit den Arbeiten von QUAFORT (C. 1936. II. 2265) ergab sich ein proportionales Steigen des Heizwertes von Koksogasen mit der Vergrößerung des Geh. an flüchtigen Stoffen in Ausgangskohlen. Der vergrößerte Geh. an flüchtigen Stoffen in Ausgangskohlen verursacht auch vergrößerte Gasausbeuten; dabei ergaben sich aber innerhalb der einzelnen Kohlegruppen wesentliche Schwankungen. Die Gasausbeuten aus einigen Kohlechargen steigen z. B. um 8—10%, während die flüchtigen Anteile nur um 1,6—3,8% vergrößert wurden. Bei Kohlechargen wurde auch beobachtet, daß schon der vergrößerte Geh. an Gaskohlen in der Charge, ohne Änderung des Gesamtgeh. an flüchtigen Stoffen, vergrößerte Gasausbeuten bewirkt. (Кокс и Химия [Koks u. Chem.] 8. Nr. 12. 17—20. Dez. 1938.)

TOLKMITT.

**K. Krasnodębski, S. Dzieciolowski und W. Malawski**, *Die Verfahren zur Verbesserung von Koks.* Unters. über die Verbesserung der mechan. Eig. von aus Gaskohle erhaltenem Koks ergeben, daß durch Vorbereitung der Kohle u. durch bes. Maßnahmen in der Führung des Verkokungsprozesses ein gewisser Fortschritt zu erzielen ist. Eine Anreicherung an Vitrit durch Zusatz von Kohlenstaub u. dgl. bewirkt eine Härteverminderung um 10%. Ein Zusatz von Koksmehl zur Kohle erhöht die Härte des Koks um einige %. Die besten Ergebnisse werden bei Zugabe von Halbkoks (13—17%) erzielt; die Härte wird um bis 50% erhöht. (Przegląd górnictwo-hutniczy 31. 212—25. April 1939. Rybnik.)

R. K. MÜLLER.

**C. Maurelli**, *Die Entgiftung des Leuchtgases.* (Securitas [Milano] 26. 153—68. Mai 1939. — C. 1939. I. 2902.)

CONSOLATI.

**Gerhard Lorenzen**, *Gasreinigung mit besonderer Berücksichtigung der Entschwefelung und Wiedergewinnung des Schwefels.* (Acqua e Gas 28. 25—45. Febr. 1939. — C. 1939. I. 1900.)

CONSOLATI.

**Szymon Bojanowski**, *Kokereien als Quellen für Schwefel und Schwefelverbindungen.* Poln. Kohlen enthalten 0,6—1% S, davon gehen bei der Verkokung etwa 84,4% auf Koks, 2,2% auf Teer, 0,6% auf Bzl. u. 12,8% auf Gas über. Poln. Kokereis enthält 2,4—4,6 g S/cbm u. wird davon in der Regel nicht befreit. Überblick über die hierfür in anderen Ländern gebräuchlichen Verfahren. (Przegląd chemiczny 2. 521 bis 524. 1938.)

POHL.

**Zbigniew Stanisz**, *Die Schwefelgewinnung aus Gasen mittels A-Kohle.* (Vgl. C. 1938. II. 3287.) Nach einem auf der Meth. von ENGELHARDT (Z. angew. Chem. 34 [1921]. 293) aufgebauten Verf. werden im poln. Werk mit Hilfe einer A-Kohle-Sondermarke 90—100% des im Kokerei-, W.- u. Leuchtgas enthaltenen S abgetrennt u. durch Extraktion mit der 5—6-fachen Gewichtsmenge an (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Lsg. 80—85% dieses S aus der A-Kohle gewonnen. (Przegląd chemiczny 2. 530—32. 1938. Skarżysko-Kamienna, Fabr. f. A-Kohle.)

POHL.

**R. Heilmann**, *Das Erdöl und die Elektroindustrie*. Allg. Überblick über die Entstehung, geograph. Verteilung u. chem. Beschaffenheit des Erdöls. Beschreibung der verschied. physikal. u. chem. Aufbereitungsverf. wie Dest., Cracken, Raffination. Besprochen werden die Eigg. u. Anwendungsbereiche der aus dem Erdöl gewonnenen u. für die Elektroindustrie hauptsächlich in Betracht kommenden Produkte. (Rev. gén. Électr. 45 (23). 749—63. 10/6. 1939.)  
WAHRENHOLZ.

**P. I. Zyganok und L. F. Tschernjawschaja** *Spezifische Feuergefährlichkeit und Gewerbeschutz im Ischimbajewo-Werk*. Es werden die Schädigungen besprochen, die bei der Verarbeitung des Erdöls durch die Bldg. von H<sub>2</sub>S aus den S-Verbb. desselben an App. (bes. Bldg. von porösem FeS, das durch seine pyrophoren Eigg. zu Bränden u. Explosionen führt) u. bes. Werksangehörigen verursacht werden. Die Schutzmaßnahmen werden besprochen. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 20. Nr. 1. 34—36. Jan. 1939.)  
KIRSCHTEN.

**H. L. Baldwin**, *Einführung von Gas in Öllagerstätten*. Zusammenfassende Darst. der Methoden zur Erhöhung des Anteiles der in Erdölfeldern gewinnbaren Ölmengen u. Beschreibung der verschied. Faktoren, die die Wrkg. der Arbeitsweisen beeinflussen. (Mines Mag. 29. 283—87. Juni 1939. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Co.)  
MARDER.

**Robert L. Rude und Colin Barnes**, *Die neueste Entwicklung und Arbeitsweise von Instrumenten zur Überwachung einer Spaltanlage hinsichtlich Durchsatz und Dichte*. Beschreibung einer Meßvorr. zur Überwachung des Rk.-Ablaufes (Durchsatz, D.) in einer Spaltanlage. (Instruments 12. 95—100. März 1939.)  
WAHRENHOLZ.

**C. Căndea und J. Kühn**, *Die Hydrierung des rumänischen Erdöls von Bucsan*. In einer früheren Arbeit (vgl. C. 1939. II. 1813) wurde von im stehenden Autoklaven durchgeführten Hydriervers. berichtet. Vergleichenderweise wurden jetzt Hydriervers. im Drehautoklaven vorgenommen. Bzgl. der Bzn.-Ausbeuten, sowie des Sättigungsgrades der leichteren Fraktionen wird ein günstigerer Hydriereepekt im Drehautoklaven beobachtet. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. 1. 158—63. 1938. Timisoara, Rumänien, Inst. de Chim. de l'Ecole Polytechnique.)  
WAHRENHOLZ.

**I. A. Mussajew und G. D. Galpern**, *Die Hydrierung der Nichtgrenzkohlwasserstoffe*. Mit Kupfer überzogener Asbest ist ein guter Katalysator für die Hydrierung von Nichtgrenz-KW-stoffen. Das Hydrierungsprod. besteht zu 98—99% aus gesätt. KW-stoffen. Aromat. KW-stoffe verändern sich nicht bei den gegebenen Bedingungen (300°, 100—120 at). Das macht die selektive Hydrierung von Gemischen möglich, in denen auch aromat. Komponenten enthalten sind. Ferner bewirkt der Kupferkatalysator die Entfernung von Schwefel aus den Naphthadestillaten. (Журнал Прикладной Химии [J. Chim. appl.] 12. 572—76. 1939. Moskau, Akad. d. Wissensch., Inst. f. mineral. Brennstoffe.)  
STORKAN.

**E. R. Gilliland, R. V. Lukes und H. W. Scheeline**, *Physikalische Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen und ihren Mischungen*. Die Best. der Dampf-Fl.-Gleichgewichte von KW-stoffgemischen bei erhöhten Drucken besteht in der Anwendung der Gleichgewichtskonstanten. Diese Gleichgewichtskonstanten sind zunächst aus den Druck-Vol.-Temp.-Beziehungen der reinen KW-stoffe abgeleitet worden. Die aus den Druck-Vol.-Temp.-Angaben der reinen Komponenten für Gemische angestellten Berechnungen werden jedoch fehlerhaft in der Nähe des krit. Druckes, da das Verhältnis zwischen der Molfraktion einer Komponente im dampfförmigen u. fl. Zustand bei einer gegebenen Temp. u. gegebenem Druck eine Funktion der anderen noch vorhandenen Komponenten ist. Gegenwärtig sind in der Literatur wenig Angaben über die Druck-Vol.-Temp.-Beziehungen von KW-stoffgemischen bei höheren Drucken zu finden. Die hierfür in Betracht kommenden Best.-Methoden werden krit. besprochen. Ausführlich beschrieben wird eine hierfür entwickelte Hochdruckdest.-Apparatur. Die damit erhältlichen Gleichgewichtsdaten werden an Propan-Isobutylengemischen in einem Druckbereich von 200—600 lbs per Quadratzoll u. in einem Temp.-Bereich von 160—218° F festgestellt. — Hohe Drucke beeinflussen maßgeblich die Entalpie von KW-stoffdämpfen. So kann bei der krit. Temp. eine Steigerung des Druckes von Atmosphärendruck auf den krit. Druck eine Entalpieabnahme des Dampfes entsprechend  $\frac{1}{3}$  der Verdampfungswärme der Fl. bei Atmosphärendruck erfolgen. Vff. teilen eine Meth. der Messung der isotherm. Entalpieänderung bei der Expansion von hohem zu Atmosphärendruck mit. Nach dieser Meth. wird der Einfl. des Druckes auf die Entalpie von Bzl. bestimmt. Bzgl. der tabellar. u. graph. mitgeteilten Meßergebnisse, sowie der daraus gezogenen Schlußfolgerungen muß auf das Original verwiesen werden. (Petrol. Technology 2. Nr. 2. Techn. Publ. Nr. 1060. 16 Seiten; Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 132. 132 bis 148. Mai 1939.)  
WAHRENHOLZ.

**Abel de Boulard**, *Flugmotortreibstoffe und Bleitetraäthyl*. Überblick über Herst., Eigg. u. Verwendung von Flugmotortreibstoffen, Bedeutung des Zusatzes von

Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, dessen Eigg. u. Fabrikation sowie hygien. Maßnahmen dabei. (Sci. et Ind. Sond.-Nr. 284 bis. 35—40. 1939.) H. ERBE.

A. T. Wilford, *Dieseltreibstoffe*. Überblick (vgl. auch C. 1937. II. 2459.) (Automobile Engr. 29. 254—56. Juli 1939.) H. ERBE.

E. H. Kadmer, *Über die Entwicklung der Altölaufbereitung*. Kurze Übersicht über die Entw. der Schmierölaufbereitung. (Dtsch. Techn. 7. 434—35. Sept. 1939.) SKAL.

Leo Ivanovszky, *Wachse*. Der Anteil fl. KW-stoffe in Ozokeriten nimmt mit steigendem F. ab. Diese Erscheinung ist jedoch nicht allg. gültig. Es gibt russ. Wachse mit FF. von 85—90°, die 10—15% bei Raumtemp. fl. KW-stoffe enthalten. Für die synthet. Verb. der FISCHER-Synth. trifft dies ebenfalls zu. Paraffin. Wachse bestehen fast völlig aus unverzweigten KW-stoffen, d. h. n-Alkanen, Ozokerite hingegen enthalten außerdem beträchtliche Mengen von Isoalkanen u. sind dad. gekennzeichnet. Solche KW-stoffgemische bezeichnet Vf. als „Echt-Ozokerite“. Nicht alle Isoalkane bestimmen die Ozokeriteigenschaften. Durch frakt. Fällung (HOLDE, WOOG) oder frakt. Lösen (IVANOVSKY) lassen sich derartige KW-stoffgemische in „Echt-Ozokerite“ u. andere KW-stoffe trennen. Da es Isoalkane gibt, deren Eigg. denen der paraffin. Wachse nahekommen, ist eine scharfe Trennung von „Echt-Ozokerit“ u. Paraffinwachs nicht möglich. Es ist anzunehmen, daß die wertvollen Eigg. der Ozokerite nicht nur durch die Isoalkane vom Typus „Echt-Ozokerit“, sondern weitgehend durch die restlichen Isoalkane u. anderen nichtalkan. Verb. bedingt sind. Durch eine Raffination, die die asphalt. Substanzen aus dem Ozokerit entfernt, wird zwar eine Gütesteigerung des Wachses erreicht, bei weiterer Raffination jedoch, wie diese zwecks Farbaufhellung von Natürlichgelb bis Reinweiß durchgeführt wird, ist eine Beeinträchtigung der Güteeigg. des Wachses die Folge. Paraffin. Wachse sind kristallin u. lösen sich leicht in den gebräuchlichen Lösemitteln, Ozokerite hingegen zeigen mikrokrystalline Struktur. In Lsg. gehen nur ein Teil der Isoalkane sowie die nichtalkan. KW-stoffe; die „Echt-Ozokerite“ zeigen im Lösungsm. nur eine Aufquellung. Der F. der Ozokerite hängt nicht vom Mol.-Gew. der KW-stoffe, sondern von deren Vielzahl u. Verteilung ab. Bei gleichem Mol.-Gew. haben die Ozokerite niedrigere FF. als die paraffin. Wachse. Andererseits besitzen die Ozokerite bei gleichem F. größeres Mol.-Gew., größeres spezif. Gew., höheren Refraktationsindex u. höhere Viscosität. Eine zuverlässige Bewertung der im Handel befindlichen zahlreichen Ozokerit-Paraffin-Wachsmischungen ist nach einer vom Vf. mitgeteilten Meth. möglich. Die als Retention (R.) bezeichnete Fähigkeit eines Wachses, in Form einer Paste Lösungsmittel zurückzuhalten, sowie die als „Retentionseffekt“ (Re.) bezeichnete Eig. eines Wachses, die R. eines anderen Wachses zu steigern, bilden die Grundlage dieser Methode. Im allg. nimmt die R. mit steigendem F. eines Wachses ab. Der Re. eines Ozokerits ist immer um so größer, je kleiner dessen eigene R. ist. Das Gleiche trifft bei Paraffinwachs zu. Es sind diese beiden Wachsorten um so wertvoller, je kleiner R., je größer Re. u. höher der Schmelzpunkt. Als Maß der R. gilt die „Retentionszahl“ (Rz.):

$$Rz. = 100 \cdot (S. - Sv.) / S. = 100 \cdot Sr. / S.$$

(Sr. = zurückgehaltene Lösungsm.-Menge, S. = ursprünglich in der Wachspaste vorhandene Lösungsm.-Menge, Sv. = verdampfte Lösungsm.-Menge.) — Der Re. ist eine Funktion von R<sub>max</sub> u. C<sub>Rmax</sub>, wobei R<sub>max</sub> die durch Zugabe eines anderen Wachses maximal erreichbare R. eines Wachses angibt, welches ursprünglich die R. Null (R<sub>0</sub>) besaß. C<sub>Rmax</sub> ist der in % der Mischung ausgedrückte Betrag an zugefügtem Wachs. Daraus folgt, daß der Re. eines Ozokerits immer um so größer ist, je größer R<sub>max</sub> u. je kleiner C<sub>Rmax</sub> sind. Um den Re. einer Ozokeritprobe zu prüfen, ist es nur notwendig, immer die gleiche Sorte eines Paraffinwachses zu verwenden, so daß R<sub>0</sub> konstant bleibt. Aus der Beziehung Re. = R<sub>max</sub>/C<sub>Rmax</sub> kann der Re. mit prakt. ausreichender Genauigkeit erfaßt werden. Ist R<sub>max</sub> für prakt. Zwecke konstant, so ist es möglich, die Güteeigg. eines Ozokerits durch C<sub>Rmax</sub> anzugeben. Ergibt ein unverfälschtes bekanntes (t) Ozokerit den Wert C<sub>Rmax</sub>, die zu untersuchende unbekanntes (u) Probe den Wert C<sup>u</sup><sub>Rmax</sub>, so gilt:

$$\text{Ozokeritgeh. in } \% = 100 \cdot C^u_{Rmax} / C^t_{Rmax}.$$

An Beispielen erläutert Vf. ausführlich die Anwendung der Meth. u. bespricht abschließend die bei Wachsen üblichen Begriffe „Ölfixierung“ u. „Ölaborption“. (Oil and Colour Trades J. 96. 365—70. 11/8. 1939.) WAHRENHOLZ.

W. I. Kusnetzow und I. R. Rominski, *Über die elektrochemische Regeneration von verbrauchten Chromlösungen und ihre Anwendung zur Raffination von entteertem Braunkohlenwachs*. Die Regeneration von verbrauchten schwefelsauren CrO<sub>3</sub>-Lsgg. aus der Raffination des Braunkohlenwachses ist auf elektrolyt. Wege möglich; der Einfl. der Temp., der Elektrodenform u. der Stromdichte wird besprochen. Die erhaltenen regenerierten Lsgg. können zur erneuten Raffination des Wachses benutzt werden,

obwohl der Bleicheffekt nicht vollständig den Bleicheffekt von frischen  $\text{CrO}_3$ -Lsgg. erreicht. (Збірник Інституту Хемічної Технології Академії Наук УРСР [Mem. Inst. chem. Technol. Acad. Sci. Ukr. SSR] 1939. Nr. 10. 165—82.) v. FÜNER.

**W. I. Kusnetzow und N. S. Trofimowski**, *Entteeren von rohem Braunkohlenwachs*. Das Entteeren von Braunkohlenwachs, das aus der Braunkohle von Alexandrijsk durch Bzl.-Extraktion erhalten wurde, kann schon sehr schnell bei 20° mit *Acetessigester* (I) u. *Bzl.-Acetongemisch* (1:3) (II) durchgeführt werden, wobei das Gegenstromprinzip gute Resultate zeigt. Die Ausbeute an Teer beträgt bei I 25,42%, bei II 25,32%; die Zahlen liegen sehr nahe an dem Teergeh. des Rohwachses, der nach der Meth. von SCHNEIDER bestimmt wurde. Die Ausbeute an entteertem Wachs beträgt bei I 70,65%, bei II 70,70%; die Qualität des gereinigten Wachses entspricht in beiden Fällen den für raffiniertes Wachs gestellten Anforderungen. (Збірник Інституту Хемічної Технології Академії Наук УРСР [Mem. Inst. chem. Technol. Acad. Sci. Ukr. SSR] 1939. Nr. 10. 3—37.) v. FÜNER.

**W. I. Kusnetzow, M. S. Trofimowski und L. B. Rapp**, *Über die Löslichkeit von rohem und entteertem Braunkohlenwachs in organischen Lösungsmitteln*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Löslichkeit von rohem u. entteertem Braunkohlenwachs wird bei verschied. Temp. in mehreren organ. Lösungsmitteln bestimmt. Es werden zwei Arten von Lösungsmitteln unterschieden: 1. Wachsextraktionsmittel, wie Bzl., A.-Bzl. (1:1) u. Dichloräthan; 2. Entteerungsmittel für rohes Braunkohlenwachs, wie Acetessigester u. Bzl.-Aceton (1:3). Die Vers. ergaben die Zweckmäßigkeit der Extraktion von Braunkohle bei erhöhter Temp. zur Beschleunigung der Wachsextraktion u. der Entteerung des Rohwachses bei niedriger Temp. zur selektiven Extraktion des Teeres. (Збірник Інституту Хемічної Технології Академії Наук УРСР [Mem. Inst. chem. Technol. Acad. Sci. Ukr. SSR] 1939. Nr. 10. 39—55.) v. FÜNER.

**W. I. Kusnetzow und I. R. Rominski**, *Raffinieren von Braunkohlenwachs mit Chromsäureanhydrid*. I. (Vgl. vorst. Ref.) Das mit Bzl.-Aceton (1:3) oder mit Acetessigester entteerte Braunkohlenrohachs wird mit  $\text{CrO}_3$  (I) in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (II) raffiniert; Verbrauch an I beträgt 120% des Gewichtes des Rohproduktes. Die Raffination dauert 8—10 Stdn. u. wird bei 106—112° durchgeführt; der Prozeß wird in 3 Cyclen unter energ. Rühren durchgeführt; im 1. Cyclus werden 90%, im 2. 20%, u. im 3. 10% von I, bezogen auf das Rohprod., angewandt. Die Konz. an II beträgt 42%, wobei im 1. Cyclus 900 Vol.-%, bezogen auf das Wachs, im 2. Cyclus 500%, u. im 3. Cyclus ebenfalls 500% angewandt werden. Die Raffination wird am besten in geschlossenem Kessel durchgeführt. Das raffinierte Prod. wird bei 105—108° zuerst mit 42%ig. II u. dann mit W. gewaschen. Die Ausbeute an raffiniertem Wachs beträgt 80% vom entteerten oder 56% vom Rohwachs. (Збірник Інституту Хемічної Технології Академії Наук УРСР [Mem. Inst. chem. Technol. Acad. Sci. Ukr. SSR] 1939. Nr. 10. 57—74.) v. FÜNER.

**I. R. Rominski**, *Raffinieren von Braunkohlenwachs mit Chromsäureanhydrid*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Zum weiteren Studium der Raffination mit  $\text{CrO}_3$  werden die physikal.-chem. Konstanten des entteerten u. des raffinierten Braunkohlenwachses bestimmt u. verglichen; es werden bestimmt: SZ., VZ., EZ., JZ., Geh. an Unverseifbarem, Asche, F., sowie % an weißer Farbe nach dem Photometer. Aus dem Vgl. der Konstanten geht hervor, daß neben der Raffination auch eine Veränderung der chem. Zus. des Wachses erfolgt, indem teilweise Verseifung der Ester, Oxydation der Komponenten des unverseifbaren Teiles u. Bldg. von hochmol. Fettsäuren eintritt. Da bei Anwendung von 120%  $\text{CrO}_3$ , bezogen auf Ausgangswachs, vollständig gebleichtes Wachs erhalten wird, gibt der Vf. ein technolog. Schema des Raffinationsprozesses an. (Збірник Інституту Хемічної Технології Академії Наук УРСР [Mem. Inst. chem. Technol. Acad. Sci. Ukr. SSR] 1939. Nr. 10. 75—94.) v. FÜNER.

**I. B. Rominski**, *Raffinieren von Braunkohlenwachs mit Kalium- und Natriumdichromat*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Raffination von entteertem Braunkohlenwachs mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Ggw. von 42%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besprochen. Die Raffination verläuft mit beiden Chromaten prakt. gleich u. nur wenig schlechter als mit  $\text{CrO}_3$ . Die günstigste Temp. ist 105—110°, Dauer 12 Stdn. in 3 Cyclen zu je 4 Stdn.; Verbrauch an Chromat beträgt 145—160 Gewichts-% des entteerten Wachses; im 1. Cyclus werden 80—85%  $\text{CrO}_3$ , im 2. Cyclus 15—20%  $\text{CrO}_3$ , u. im 3. Cyclus 7—10%  $\text{CrO}_3$  angewandt; der Verbrauch u. die Dosierung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind die gleichen wie bei der  $\text{CrO}_3$ -Raffination. Ausbeute an raffiniertem Wachs beträgt 80% des entteerten Wachses. (Збірник Інституту Хемічної Технології Академії Наук УРСР [Mem. Inst. chem. Technol. Acad. Sci. Ukr. SSR] 1939. Nr. 10. 95—118.) v. FÜNER.

**I. R. Rominski**, *Über die Anwendung von Kaliumpermanganat und Manganperoxyd zum Raffinieren von Braunkohlenwachs*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Raffinieren

mit  $\text{KMnO}_4$  u.  $\text{MnO}_2$  kann nicht direkt angewandt werden; diese Oxydationsmittel können nur indirekt zum Raffinieren von Braunkohlenwachs herangezogen werden, indem sie zur Herst. von Oxydationslg. aus  $\text{Cr}^{+++}$ -Lsgg. benutzt werden, die so erhaltenen Chromatlgg. werden dann wie in vorher referierten Fällen zur Oxydation von gefärbten Beimischungen des Waxes benutzt. Die Raffination verläuft schlechter als mit  $\text{CrO}_3$  oder Chromaten. (Збірник Інституту Хемічної Технології Академії Наук УРСР [Mem. Inst. chem. Technol. Acad. Sci. Ukr. SSR.] 1939. Nr. 10. 119—31.) v. FÜNER.

**A. Bardoux**, *Die Straßenemulsionen*. Herst.-Weisen, Eigg. u. Anwendungsgebiete bituminöser Straßenbauemulsionen werden beschrieben. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. I. 43—49. 1938.) CONSOLATI.

**Antoni Klukowski**, *Plastometrisches Kohleuntersuchungsverfahren*. Vf. bespricht die theoret. Grundlagen u. die prakt. Durchführung des plastometr. Kohlenunters.-Verf. nach SSAPOSHNIKOW (C. 1935. I. 3497), beruhend auf der Best. der Stärke der plast. Kohleschicht u. der linearen Schrumpfung bei gleichmäßiger ( $3^\circ/\text{Min.}$ ) einseitiger Erhitzung der Proben, wodurch Bedingungen geschaffen werden, die den in Kokereiföhen herrschenden ähnlich sind. Dem Verf. wird großes prakt. Interesse zugesprochen; es bleibt noch zu überprüfen, ob es sich auch bei Kohlen aus verschied. Schichthöhen eines Vork. bewähren würde. (Przemysl Chem. 23. 178—81. Juni 1939.) POHL.

**Harry T. Rall** und **Harold M. Smith**, *Physikalische und chemische Eigenschaften von Erdölfractionen*. Beschreibung einer Vorr., welche eine genaue u. rasche Bestimmung einer kryoskop. Mol.-Gew.-Best.-App. mit genau abgewogenen zählf. Ölproben u. dem dazugehörigen Lösemittel ermöglicht. Die Ergebnisse der an drei hochviscosen Ölen durchgeführten Mol.-Gew.-Bestimmungen werden krit. besprochen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11. 387—90. 15/7. 1939. Bartlesville, Okla., Petroleum Experiment Station.) WAHRENHOLZ.

—, *Wechsel des Koksrückstandstests wird dem A.S.T.M. empfohlen*. An Stelle der CONRADSON-Meth. wird der RAMSBOTTOM-Test empfohlen. Ein gläserner Verkockungskolben von gegebenen Dimensionen wird sorgfältig getrocknet, gewogen u. mit 1—4 g des zu untersuchenden Öls beschickt. Der Kolben wird alsdann in eine einseitig geschlossene, dimensionierte eiserne Hülse gebracht. Das Ganze wird dann in einem Metallbad 20 Min. auf  $1022 (\pm 9)^\circ\text{F}$  erhitzt. Hierauf wird der abgekühlte Kolben gewogen u. der Rückstand = RAMSBOTTOM-Koks in % ausgedrückt. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber dem CONRADSON-Test ist vor allem eine bessere Reproduzierbarkeit. Einzelheiten im Original. (Nat. Petrol. News 31. Nr. 28. Refin. Technol. R 298—99. 12/7. 1939.) MORNEWEG.

**American Cyanamid Co., V. St. A.**, *Schwimmaufbereitung von Kohlen*, bes. Anthrazitrückständen. Die Flotierzusätze werden in eine Erztrübe eingetragen, die einen höheren Geh. als sonst üblich an Feststoffen enthält (über 50, vorzugsweise über 65%), worauf man die Trübe bis auf das zur Schwimmaufbereitung gebräuchliche Ausmaß verdünnt. Als Sammler dient zweckmäßig ein KW-stoff, z. B. Petroleum, gegebenenfalls unter Benutzung von Schäumern, wie aliphat. Alkoholen mit 7 bis 10 C-Atomen u. gesätt. KW-stoffen. Nach dem Verf. können gröbere Kohlesorten mit höherem Ausbringen verarbeitet werden. (F. P. 844 291 vom 4/10. 1938, ausg. 21/7. 1939. A. Prior. 5/11. 1937.) GEISZLER.

**Walter Wilson**, Pemberton, Wigan, Lancashire, England, *Ausflocken von Kohleteilchen aus den Abwässern von Kohlenwäschen*. Den Abwässern wird eine Suspension zugesetzt, die wie folgt erhalten wurde: 24,5 (g) ulmus fulva, 4,9 Borax, 8,8 Glycerin u. 6,8 Kartoffelstärke werden in 454 ccm sd. W. eingetragen, worauf man mit der 10-fachen Menge W. verdünnt. Die Fl. vermag aus der 8-fachen Menge Abwasser mit 12% C-Staub die Kohleteilchen auszuflocken. (E. P. 507 553 vom 2/3. 1939, ausg. 13/7. 1939.) GEISZLER.

**Hubert Williams**, London, und **Norman Frederick Bette-Bennett**, Edgware, England, *Brennstoff aus zerkleinerter Kohle, Koks, Anthrazit* oder dgl. mit einem Bindemittel unter Zumischung von Brennl. Das Gemisch wird in Formstücke gepreßt u. diese werden in Wachspapier oder dgl. luftdicht verpackt. (E. P. 508 053 vom 4/9. 1937, ausg. 20/7. 1939.) HEINZE.

**Hubert Williams**, London, und **Norman Frederick Bette-Bennett**, Edgware, England, *Brennstoff aus gepulverter Kohle (I) u. Brennl. oder Abfallschmieröl (II), Kochsalz (V), W., Schellack (III) u. Asphalt (IV)*. Z. B. die I wird mit 10 (°/o) II, 10 W., 0,5 V, 2 III u. 3 IV vermischt u. verpreßt. (E. P. 508 000 vom 24/9. 1937, ausg. 20/7. 1939.) HEINZE.

**Jean Benjamin Toustou**, Toulouse, Frankreich, *Verbesserung fester Brennstoffe* durch Zugabe von Katalysatoren. Es werden Metallsalze, die mehrere Oxydations-



stufen durchlaufen können u. Metallverb. zugesetzt, deren Oxyde durch Wasserstoff nicht red. werden. Z. B. dem Brennstoff werden 0,5—2 kg pro t einer Paste folgender Zus. zugegeben: 50 (kg) *W.*, 18 *Natriumsulfat*, 10 *Kaliumsulfat*, 10 *Borsäure* (I), 12 *Natriumbichromat*, 2 *Natriumcarbonat*, 12 *Eisensulfat*, 12 *Magnesiumsulfat*, 12,5 *Mangansulfat* (II) oder 50 *W.*, 10 *Eisencarbonat*, 15 *Ammoniumbichromat*, 1,5 *Magnesiumcarbonat*, 1,5 *Aluminiumsulfat*, 2,5 II u. 10 I. (Schwz. P. 202 497 vom 11/2. 1937, ausg. 17/4. 1939. F. Prior. 18/2. 1936.) HEINZE.

**N. V. Persbrandstofsynacaat Persyn**, Rijswijk, und **Leendert Johannes Jacobus Hazelzet**, Rotterdam, Holland, *Briketherstellung*. Der zerkleinerte Grundstoff wird mit *W.* u. einem *stärkehaltigen Bindemittel* verknetet. Während des Mischens oder danach wird die M. auf die Verkleisterungstemp. der Stärke gebracht. Sodann wird die M. in einem anderen Raum plötzlich hochoerhitzt u. anschließend gepreßt. Bes. gute Wirksamkeit des Bindemittels. (E. P. 506 283 vom 24/11. 1937, ausg. 22/6. 1939.) HEINZE.

**Henri Hennebutte**, Paris, *Verkoken von brennbaren Stoffen*, bes. von *Holz*, dadurch, daß ein turmartiger, beheizter Rk.-Raum im Gegenstrom mit einem kühleren Gas beschickt wird, welches die flüchtigen Rk.-Prodd. abführt u. für eine gleichmäßige Temp. sorgt, sodaß örtliche Überhitzungen vermieden werden. — Zeichnung. (It. P. 361 858 vom 4/5. 1938. F. Prior. 4/5. 1937.) HEINZE.

**Tar & Petroleum Process Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Maurice D. Curran**, Glendale, Mo., V. St. A., *Teilverkokung* von Kohle bei so niederen Temp., daß nur der *W.-Geh.* u. ein Teil der flüchtigen Stoffe ausgetrieben wird. Der Rückstand wird noch heiß zu Formstücken verpreßt, die fast rauchlos brennbar sind. (A. P. 2 162 064 vom 21/12. 1936, ausg. 13/6. 1939.) HEINZE.

**Hugh Quennell**, London, und **Frederick Lloyd**, Sheffield, England, *Behandlung nicht verkokender Kohle* dadurch, daß das feinerkleinerte Gut in einer von außen beheizten drehbaren Retorte auf 400—500° erhitzt wird. Durch bes. Röhreinrichtungen wird die Kohle langsam durch die Retorte hindurchgeführt. Die flüchtigen Stoffe werden in der in der Gasfabrikation üblichen Weise aufgearbeitet. Ein Teil der Gase wird zur Heizung der Retorte verwendet. (E. P. 506 391 vom 25/11. 1937, ausg. 22/6. 1939.) HEINZE.

**Koppers Co.**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., übert. von: **Louis Philippe Joseph Marius Bénézech**, Carmaux, Frankreich, *Koksherstellung*, die in bekannter Weise erfolgt, dad. gek., daß bei Temp. zwischen 130 u. 160° eine *oxydative Vorbehandlung* stattfindet. Der anfallende Koks oder Halbkoks ist bes. hochwertig. — Zeichnung. (A. P. 2 167 100 vom 12/2. 1937, ausg. 25/7. 1939. F. Prior. 14/2. 1936.) HEINZE.

**Alfred Pott**, Essen-Ruhr, *Koks oder Halbkoks aus Kohle, Anthrazit, Torf oder dergleichen*, der keine nicht brennbaren Stoffe mehr enthält, dadurch, daß das Ausgangsmaterial in der Hitze unter Druck mit organ. Lösungsmitteln, wie *KW-stoffen*, z. B. *Tetralin*, *Naphthalin* oder *Phenolen*, *Kresolen* usw. behandelt wird. Die Extrakte werden bei 450—550° der Einw. von *anorgan. Säuren* unterworfen. Der Dest.-Rückstand wird sodann bei 450—1100° verkocht. Das Rk.-Prod. kann für *metallurg. Zwecke* u. zur *Herst. von Elektroden* dienen. (A. P. 2 166 321 vom 16/10. 1935, ausg. 18/7. 1939. D. Prior. 17/10. 1934.) HEINZE.

**Humphreys & Glasgow, Ltd.**, Westminster, und **Joseph Herbert Smith**, Elstree, England, *Herstellung von Wassergas* im Kreisprozeß, wobei der entzündete Brennstoff abwechselnd mit Luft u. Dampf beblasen wird, dadurch, daß anschließend an die Luftdurchleitung zunächst nur ein kurzer Dampfstoß in den Boden des Generators bewirkt wird. Das hierbei entstehende, noch mit Luftstickstoff verunreinigte Wassergas wird gegebenenfalls unter Ausnutzung der freiwerdenden Wärme verbrannt. Sodann wird die Hauptmenge *W.-Dampf* eingeleitet. (E. P. 508 617 vom 2/5. 1938, ausg. 3/8. 1939.) HEINZE.

**Humphreys & Glasgow, Ltd.**, Westminster, und **Joseph Herbert Smith**, Elstree, England, *Herstellung von Wassergas* im Kreisprozeß, wobei der entzündete Brennstoff abwechselnd mit Luft u. Dampf beblasen wird. In der Gaserzeugungsperiode wird der Dampf intermittierend 2 oder mehrmals in verschied. Richtung durch die Kohle geleitet. Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Temperatur. Es fällt ein bes. hochwertiges Wassergas an. (E. P. 508 618 vom 2/5. 1938, ausg. 3/8. 1939.) HEINZE.

**Arthur Robert Griggs**, England, *Carburirtes Wassergas* nach dem Rückführungsverf. dadurch, daß die Carburierungsanlage während der Rückführung des Gases ganz oder in ihrem oberen Teil von überhitztem *W.-Dampf* durchströmt wird. (E. P. 505 724 vom 18/5. 1938, ausg. 15/6. 1939.) HEINZE.

Alfred Johnson, Summit, und Morris M. Brandege, Plainfield, N. J., V. St. A., Herstellung von Heizgas durch eine im Kreislauf geführte Zusammenschaltung einer Wassergasgewinnung mit einer Ölerackung. Das Öl wird der Crackzone bei Atmosphärendruck mit einer Geschwindigkeit von 0,6—1,5 Gallonen pro Min. u. Quadratfuß Crackfläche zugeführt. — Zeichnung. (A. P. 2 166 094 vom 24/6. 1937, ausg. 11/7. 1939.)

HEINZE.

Visura Treuhand-Ges., Zürich, Schweiz, Anreicherung des Bitumengehalts in Ölschiefern durch Schwammzubereitung, dad. gek., daß der Ölschiefer nach vorheriger Vermahlung in einer Schlammtrübe mit Luft unter Zugabe von wenigstens einem schaubildenden Flotationsmittel behandelt wird, so daß sich die organ. Bestandteile des Schiefers im Schaum anreichern. — Als schäumende Flotationsmittel werden zweckmäßig solche verwendet, die keine sammelnden Eigg. besitzen. Durch Erwärmung der Trübe erzielt man bei höherem Ausbringen ein reicheres Konzentrat. (Schwz. P. 202 474 vom 9/10. 1937, ausg. 17/4. 1939.)

GEISLER.

Petroleum Engineering, Inc., übert. von: Paul M. Raigorodsky, Tulsa, Okla., V. St. A., Absorptionsverfahren, bes. zur Gewinnung von leichten KW-stoffen aus Naturgasen u. dgl., indem das Naturgas zuerst unter gleichmäßiger Kühlung mit einem leichteren Lösungsm. (I) u. dann erst mit einem schwereren I gewaschen wird. Das leichtere I wird in einer getrennten Vorr. nur unvollkommen von den absorbierten Gasen befreit u. dann ohne weitere Behandlung in die erste Stufe zurückgeführt, während das schwerere I in einer weiteren Vorr. stets vollständig vor der Rückführung in die zweite Stufe von den absorbierten Stoffen befreit wird. (A. P. 2 168 683 vom 1/7. 1937, ausg. 8/8. 1939.)

ZÜRN.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: Marcus T. Kendall, Long Beach, Cal., V. St. A., Neutralisieren gesäuerter Öle. Mineralöle, bes. Spaltdestillate, die mit Säure gewaschen wurden, werden mit einer Suspension von Ätzkalk in W. neutralisiert. Hierbei verfährt man, um die Bldg. von Emulsionen zu vermeiden, in der Weise, daß man fein verteilten Ätzkalk schnell in die 200—400-fache Menge W. einträgt u. die Suspension sofort zur Neutralisation der gesäuerten Öle verwendet. (A. P. 2 161 580 vom 16/10. 1936, ausg. 6/6. 1939.)

J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: Vanderveer Voorhees, Hammond, Ind., V. St. A., Spaltverfahren. Man erhitzt Mineralöle zunächst in einer Erhitzerschlange auf die Temp. beginnender Spaltung u. leitet sie dann durch zahlreiche parallele enge Rohre, die in einem Kessel angeordnet sind, durch den hochehitztes fl. Metall fließt. In diesen Rohren wird die Spaltung zu Ende geführt. Anschließend werden die Spaltprodd. wie üblich aufgearbeitet. Man kann bei dieser Arbeitsweise hohe Spalttemp. u. damit sehr kurze Spaltzeiten, unter 30 Sek., erzielen, wobei dennoch hohe Bzn.-Ausbeuten erhalten werden. (A. P. 2 160 239 vom 10/7. 1934, ausg. 30/5. 1939.)

J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: Robert F. Ruthruff, Hammond, Ind., V. St. A., Spalt- und Polymerisationsverfahren. Rohöl wird nach Vorwärmung in einer 1. Fraktionierkolonne in Gas, Bzn., Schwerbenzin, Schweröl u. Heizöl fraktioniert. Dieses wird aus dem Syst. abgezogen. Das Schweröl wird zusammen mit dampfförmigen Spaltprodd. in einer 2. Fraktionierkolonne weiter fraktioniert. In dieser Kolonne, die bei etwa 14 at betrieben wird, werden Gas, Bzn. u. Gasöl einerseits, u. Rücklauföl andererseits gewonnen. Dieses wird in einer 1. Erhitzerschlange milde bei etwa 450—495° u. 7—52 at unter Bldg. von etwa 5—15% Bzn. gespalten u. unten in die 2. Kolonne eingeleitet. Hier verdampfen die leichteren Anteile u. treten in den oberen Teil zur weiteren Fraktionierung über. Die Dämpfe aus der 2. Fraktionierkolonne werden in einer 3. Kolonne bei etwa gleichem Druck in Gas u. Bzn. einerseits u. Gasöl andererseits zerlegt. Das Gasöl wird in einer 2. Erhitzerschlange bei etwa 480—565 u. 7—52 at unter Bldg. von 15—40% Bzn. streng gespalten u. unten in die 2. Kolonne eingeleitet. Das Schwerbenzin aus der 1. Kolonne wird in einer 3. Erhitzerschlange bei etwa 510—595° u. 14—110 at einer Reformierung unterworfen u. ebenfalls unten in die 2. Kolonne eingeleitet. Bzn. u. Spaltgase der 3. Kolonne werden gegebenenfalls nach einer Raffination über Bleicherde in der Dampfphase von unkondensierbaren Gasen, wie H<sub>2</sub> u. CH<sub>4</sub>, abgetrennt, in einer 4. Kolonne in stabilisiertes Bzn. u. gasförmige KW-stoffe u. diese in einer 5. Kolonne in eine Äthylen- u. eine höhersd. Fraktion zerlegt. Die höhersd. Fraktion, die im wesentlichen aus Propylen u. Butylen besteht, wird katalyt. zu Bzn. bei etwa 14—70 at u. 100—250° polymerisiert. Als Katalysatoren werden die für die Propylenpolymerisation bekannten verwendet. Die Prodd. werden in den Kolonnen 6—8 in hochsd. Polymerisate, die in die Kolonne 2 zurückgehen, Gasöl u. Polymerbenzin, die abgezogen werden, aufgearbeitet. Die Restgase werden, falls sie vorwiegend Äthylen enthalten, mit diesem aufgearbeitet u., falls

sie gesätt. KW-stoffe enthalten, mit den Dest.-Gasen aufgearbeitet. Die Äthylenfraktion wird therm. u. unter hohem Druck bei etwa 70—204 at u. 450—595° in einer 4. Erhitzerschleife polymerisiert. Die Prodd. werden analog der Propylenpolymerisation in den Kolonnen 9 u. 10 aufgearbeitet. Das Gemisch von Dest.-Bzn. u. Dest.-Gasen aus der 1. Kolonne wird in stabilisiertes Bzn. u. Gase in einer 11. Kolonne getrennt. Aus diesen Gasen, die im wesentlichen aus Butan, Propan u. Äthylen bestehen, trennt man in einer 12. Kolonne das Butan ab, das abgezogen wird, spaltet die Restgase in einer 5. Erhitzerschleife auf Olefine u. setzt sie dem Spaltbenzin-Spaltgasgemisch vor Eintritt in die Kolonne 4 zu. (A. P. 2 160 286 vom 17/12. 1934, ausg. 30/5. 1939. F. P. 49 512 vom 19/5. 1938, ausg. 1/5. 1939. Zus. zu F. P. 831 682; C. 1939. 1. 1300.) J. SCHMIDT.

**Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill.,** übert. von: **Robert E. Ruthruff**, Hammond, Ind., V. St. A., *Spaltverfahren*. Man spaltet Gasöl zusammen mit olefin. Gasen in einer 1. Erhitzerschleife bei etwa 495—565° u. 14—52 at, trennt die hochsd. Anteile unter Entspannung auf etwa 4 at in einem Abscheider ab, fraktioniert die Dämpfe in einer 1. Fraktionierkolonne in Gasöl u. leichtersd. Anteile, die von H<sub>2</sub> u. CH<sub>4</sub> befreit u. dann in einer 2. Kolonne stabilisiert werden. Die Stabilisiergase werden weiter auf eine Propanfraktion aufgearbeitet. Die hochsd. Anteile aus dem Abscheider werden mit dem Propan vom Asphalt befreit u. dann zusammen mit einem getopptem Rohöl in einer 2. Erhitzerschleife bei 425—495° u. 14 at erneut gespalten. Die Spaltprodd. dieser Zone werden dem Abscheider zugeleitet. Das Gasöl aus der 1. Fraktionierkolonne wird in einer 3. Erhitzerschleife in der Dampfphase bei etwa 465—595° u. 14—52 at gespalten, in einem 2. Abscheider von fl. Anteilen (Asphalt) u. in einer 3. Fraktionierkolonne von Gasölanteilen, die in die 3. Erhitzerschleife zurückgehen, befreit u. die verbleibenden Dämpfe werden in einer 4. Kolonne auf stabilisiertes Bzn. u. olefin. Gase, die zur 1. Erhitzerschleife zurückgehen, fraktioniert. (A. P. 2 160 288 vom 8/8. 1935, ausg. 30/5. 1939.) J. SCHMIDT.

**Standard Oil Co.,** übert. von: **Maurice H. Arveson**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Man spaltet leichtes Gasöl, schweres Gasöl u. getopptes Rohöl in 3 voneinander unabhängigen Erhitzerschlangen, vereinigt die Spaltprodd. u. befreit sie in einem Verdampfer von fl. Anteilen u. fraktioniert in einer 1. Fraktionierkolonne die leichtverkokenden Anteile heraus, die in die Spaltzone für die schweren Gasöle zurückgeleitet werden können, fraktioniert die verbleibenden Dämpfe in Bzn. u. leichtes Gasöl, das in die Spaltzone für die leichten Gasöle zurückgeht. Die fl. Anteile aus dem Verdampfer werden zunächst mit Propan von Asphalt befreit u. dann wird die Propanlsg. durch Temp.-Erhöhung in eine nicht verkokende in Propan lösl. Fraktion, die in die Spaltzone für schweres Gasöl zurückgeleitet wird, u. eine schwere in Propan unlösl. Fraktion, die zur Spaltzone für das getoppte Rohöl zurückgeleitet wird, zerlegt. (A. P. 2 160 814 vom 25/6. 1937, ausg. 6/6. 1939.) J. SCHMIDT.

**Summer E. Campbell**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Bei der Raffination von Mineralölen, Teeren oder Schieferölen wird zur Abtrennung des Raffinationsmittels oder auch von W. aus Ölemulsionen in der Weise verfahren, daß man das zu trennende Raffinationsgut von unten nach oben durch einen mit gekörnten Füllstoffen, wie gekörntem Silicagel, gefüllten Turm leitet. Hierbei ist dieser Turmteil außerdem mit dem fl. Raffinationsmittel gefüllt. Am oberen Ende dieses Turmteiles tritt das Öl in einen Abscheideraum über, in der sich die Hauptmenge des Raffinationsmittels absetzt. Dann durchfließt das Öl einen 3. Teil, der mit fl. Raffinationsmittel, aber ohne Füllkörper versehen ist. Das Verf. eignet sich bes. zur Abtrennung von Säureschlamm bei der Raffination von Leichtölen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei niedrigen Temperaturen. Wenn man auf diese Weise Öl-W.-Emulsionen trennen will, ist es zweckmäßig, zunächst eine Trennung von der Hauptmenge des W. in der Wärme vorzunehmen u. dann das Öl durch einen 2. gleichartigen Turm nach starker Kühlung strömen zu lassen. Letzte W.-Spuren werden dann in einem 3. Turm, der mit Steinsalzbrocken gefüllt ist, entfernt. (A. P. 2 158 690 vom 3/9. 1935, ausg. 16/5. 1939.) J. SCHM.

**Chemical Construction Corp.,** New York, übert. von: **Thomas Clifford Oliver**, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., *Erdölraffination unter Gewinnung von Schwefel*. Beim Spalten von Erdöl gehen etwa je ein Drittel des S in das Spaltgas als H<sub>2</sub>S, in das Spaltdestillat als organ. gebundener S u. in den Spalt rückstand. Die Spaltdestillate werden in bekannter Weise mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> raffiniert, der Säureschlamm wird unter Bldg. von SO<sub>2</sub> zers. u. dieses entweder zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiert oder mit dem H<sub>2</sub>S der Spaltgase zu S umgesetzt. Man kann auch den H<sub>2</sub>S zu SO<sub>2</sub> u. weiter zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach bekannten Verf. oxydieren. Bes. gut arbeitet man in der Weise, daß man das SO<sub>2</sub> aus den Gasen der Säureschlammzers. mit W. auswäscht u. diese wss. SO<sub>2</sub> bei etwa 80—90° mit dem

H<sub>2</sub>S aus den Spaltgasen zu S umsetzt. (A. P. 2 153 337 vom 25/8. 1936, ausg. 4/4. 1939.) J. SCHMIDT.

L. Sonneborn Sons, Inc., übert. von: Anton Kinsel, Petrolia, Pa., V. St. A., *Regenerieren von in der Erdölraffination gebrauchtem Bauxit*. Bauxit, der als Adsorptionsmittel bei der Raffination von Mineralölen verwendet wurde, wird durch Erhitzen mit Luft regeneriert. Hierbei wird jedoch die alte Aktivität nicht wieder erhalten, dies wird durch die Anwesenheit von Oxyden des Fe bedingt. Man oxydiert daher so, daß die Fe-Oxyde mindestens teilweise in magnet. Verbb. übergehen u. entfernt diese dann mit einem Magnetscheider. Dann bleibt der Bauxit auch nach häufigem Regenerieren wirksam. (A. P. 2 160 874 vom 5/1. 1937, ausg. 6/6. 1939.) J. SCHMIDT.

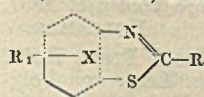
Niederschlesische Bergbau A.-G., Deutschland, *Herstellung von reinen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe*. Man dest. leichte Öle der Bzl.-Reihe in 2 hintereinander geschalteten Kolonnen in der Weise, daß die Kolonnen unten etwa 5° höher geheizt werden als den Kpp. der abzutreibenden KW-stoffe entspricht. Ferner werden 1/2 bis 2/3 der Kolonne als Rückflußkolonne betrieben, wobei diese Teile gesondert beheizbar ausgebildet sind, während der übrige Teil der Kolonnen als reine Rektifikationskolonnen wirken soll. Man kann auf diese Weise in der 1. Kolonne Reinbenzol, in der 2. Kolonne Reintoluol als Kopffraktion u. Xylol als Bodenfraktion gewinnen. (F. P. 841 780 vom 5/8. 1938, ausg. 26/5. 1939. D. Priorr. 5/8. u. 22/9. 1937.) J. SCHMIDT.

Hermann Plauson, Berlin, *Flüssiger Brennstoff aus Heizöl und Sulfitablauge*. Man verwendet als fl. Brennstoff Heizöl, dem man neben geringen Mengen in Alkali 50—70% gereinigter u. auf einen Feststoffgeh. von 50—60% eingedickter Sulfitablauge zusetzt. Gegebenenfalls verd. man dann noch mit 1—5% leichteren KW-stoffölen. Man kann 30—50% der Heizölmenge durch die gleiche Menge feingemahlener Kohle ersetzen. Man kann auch das Heizöl ganz durch feingemahlene Kohle ersetzen, darf dann aber nur 25—30% Kohle im Gemisch anwenden u. muß 1—5% leichte KW-stofföle zusetzen. Diese Heizölgemische ermöglichen eine wirtschaftliche Verwertung der Sulfitablauge als Brennstoff. (D. R. P. 677 063 Kl. 23 b Gr. 4/02 vom 18/4. 1936, ausg. 19/6. 1939.) J. SCHMIDT.

Ferdinand Ringer, Wien, *Fester Brennstoff für Leuchtzwecke* etwa folgender Zus.: 76 (%) *Metaldehyd* (I), 6 *dünne Kunstseidenfäden* von 0,5—1 cm Länge (II), 6 *Benzoyl-superoxyd* (III), 1 *Calciumstearat*, 3 *Lavendöl*, 1 *Fettsäure*, 6 *trockenes Kollodium* (IV), 1 *Borneol* oder 85 I, 7 II, 3 III u. 5 IV. Die Bestandteile werden zusammengeschmolzen u. in Formen erstarren gelassen. (A. P. 2 161 385 vom 2/10. 1937, ausg. 6/6. 1939. Oe. Prior. 7/10. 1936.) HEINZE.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Clarence M. Loane, Hammond, Ind., V. St. A., *Mineralschmieröle*, bes. zum Schmieren von Hartmetallegerungen, wirken nicht korrodierend, wenn sie geringe Zusätze von Thiazinen oder Thiazolen (0,05—2%) erhalten. Beispiele: 2-Amylthiazol; 4-Amylthiazol; 5-Amylthiazol; 2,4-Dihexylthiazol; 2,5-Dihexylthiazol; 4,5-Dihexylthiazol; Trimethylthiazol; Tributylthiazol; 5-Phenylthiazol; Triphenylthiazol; 4-Propyl-2-aminothiazol; 4-Phenyl-2-aminothiazol; 2-Phenylaminothiazol; 4-Butyl-2-phenylaminothiazol; 4-Hexyl-2-mercaptothiazol; 5-Phenyl-2-mercaptothiazol; 2-Butyl-4,5-dihydrothiazol; 4-Amyl-2-mercaptothiazolin; 2-Methylthiazolin; 2-Phenylthiazolin; m-Thiazin; Phenylpenthiazolin; Phenyl- $\alpha$ -dimethyl- $\gamma$ -methylpenthiazolin; Mercapto- $\gamma$ -methylpenthiazolin; Mercapto- $\gamma$ -butylpenthiazolin;  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -dimethylpenthiazolin; p-Thiazin; 2,4-Dibutylthiazin. In Öl nicht lösl. Verbb. werden mittels peptisierender Stoffe, z. B. Al-Naphthenat, Al-Stearat, im Öl verteilt. (A. P. 2 154 096 vom 16/11. 1936, ausg. 11/4. 1939.) KÖNIG.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Clarence M. Loane, Hammond, Ind., V. St. A., *Mineralschmieröle* erhalten geringe Zusätze von Verbb. der nebenst.



Formel (X = Benzolradikal oder Arylenderiv. des Benzolradikals, R = H, Alkyl, Aryl, —SH, —S-Alkyl, —S-Aryl, —NH<sub>2</sub>, —NH-Alkyl, —N-Alkyl; R<sub>1</sub> = H, Alkyl, Amino, Mercapto- oder Benzthiazolgruppe) die eine Korrosion von Hartmetallegerungen verhindern. Beispiele. Mercapto-benzthiazol; 1-Butylbenzthiazol; 3-Hexylbenzthiazol; 6-Octylbenzthiazol; 1,3-Dibutylbenzthiazol; 4,5-Dipropylbenzthiazol; 1-Phenylbenzthiazol; 1-Butylaminobenzthiazol; 1-Butylmercaptobenzthiazol; 1-Mercapto-3-hexylbenzthiazol; 1-Mercapto-4,5-diamylbenzthiazol; 1-Mercapto-6-phenylbenzthiazol; 1-Mercapto-5-chlorbenzthiazol; 1-Mercapto-3-butyl-5-chlorbenzthiazol; 1-Amino-5-hexylbenzthiazol; 1,5-Dimercaptobenzthiazol; 1,5-Dimercapto-3-amylbenzthiazol; Benzthiazolthioglykolsäure; Benzthiazolthiobenzoesäure; Mercaptonaphththiazol; Aminonaphththiazol; Hexylnaphththiazol; Phenylnaphththiazol. Sind die

Verbb. im Öl nicht lösl., so werden sie mittels peptisierend wirkender Stoffe verteilt. (A. P. 2 154 097 vom 27/11. 1936, ausg. 11/4. 1939.) KÖNIG.

**Standard Oil Development Co.**, Delaware, Del., übert. von: **Oliver H. Dawson**, Baytown, Tex., V. St. A., *Grünfluoreszierender Farbstoff für Schmieröle* wird aus Extrakten der „Kerosene u. Dieselölstocks“ gewonnen. Die mit fl. SO<sub>2</sub> erhaltenen Extrakte werden in der fl. oder Dampfphase bei mittleren Temp. (850—950° F) u. hohen Drucken (100—1000 Pfund pro Quadratzoll) gespalten. Der erhaltene Spaltteer wird mit Lösungsmitteln (I) (Naphtha 50 A. P. I, 100—600% des Teers) bei höherer Temp. (200° F) behandelt. Nach Kühlen auf n. Temp., Abtrennen des Unlöslichen u. Entfernen von I erhält man den Farbstoff als schweres Öl, der mit Säure u. Alkali oder Bleicherde noch gereinigt werden kann. Zusatzmenge 1—10%. (A. P. 2 150 363 vom 1/12. 1934, ausg. 14/3. 1939.) KÖNIG.

[russ.] *Leitfaden des Kokereicheimikers*. Herausgegeben von P. A. Judin. Bd. 4. Exploitation von kokereicheimischen Fabriken. Bearbeitet von P. W. Sarowny. Charkow: Glawkoks. 1939. (XVI, 1014 S.) 20 Rbl.

## XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

**J. Thomann**, *Luftschutz und Gasschutz*. 9. Mitt. *Eine Vorlesung über Kampfstoffe für Apotheker und Chemiker*. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 77. 441—44. 5/8. 1939. Bern.) H. ERBE.

**Stampe, Grosskopf, Harms und Weiland**, *Versuche über die Einwirkung von Lost auf den Betrieb eines Wasserwerkes*. Es wurde festgestellt, daß bei der üblichen Trinkwasserreinigung mittels Kiesfilter nie Lost in Tropfen, Tröpfchen oder Emulsionen in das Filtrat gelangte, daß der Kampfstoff aber immer längere Zeit hindurch als wss. Lostlg. im Filtrat erschien. — Durch Verss. wurde die aus dem Verlauf der spontanen Hydrolyse wss. Lostlsgg. ableitbare Erscheinung erhärtet, daß auch im ungünstigsten Falle W., welches aus dem Kiesfilter abfloß, prakt. frei von unzers. Kampfstoff ist, nachdem es 2 Stdn. bei Zimmertemp. stand. — Es wurde als sehr wahrscheinlich befunden, daß das aus den Kiesfiltern abfließende W., auch wenn es noch Kampfstoffreste enthielt, durch das Chloren entgiftet wird. Man soll derartiges W. aber nicht wochenlang trinken. (14 Abb.) (Gasschutz u. Luftschutz 8. 195—203. 1938. Lübeck.) MIELENZ.

**Dynamit-Akt.-Ges. vorm. Alfred Nobel & Co.**, Deutschland, *Tetrazylazid (I)*. Man läßt Cyanhalogenide auf Lsgg. von Stickstoffwasserstoffsäure oder ihren Salzen einwirken. — Z. B. setzt man in 11 W. 40 g BrCN oder 23 g ClCN mit 49 g NaN<sub>3</sub> um. — Ausgangsstoff für die Herst. von Sprengstoffen. (F. P. 843 916 vom 26/9. 1938, ausg. 12/7. 1939.) DONLE.

**Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Act.-Ges.**, *Chemische Fabriken*, Berlin (Erfinder: **Wilhelm Kessen**, Sythen b. Haltern), *Ammonsalpetersprengstoffe*. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (I) wird mit einem Luftstrom getrocknet u. gemahlen, dessen relative Feuchtigkeit geringer ist als 70% u. dessen Temp. unter 30° liegt, u. das so getrocknete I unter den gleichen klimat. Verhältnissen mit den erforderlichen Zusatzstoffen vermengt, gelagert u. patroniert. Die Luft wird entweder durch Absorption der Feuchtigkeit mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Natronkalk oder Silicagel auf den gewünschten Zustand gebracht oder durch Abkühlen auf eine Temp. unter 0° von einem Teil ihrer Feuchtigkeit befreit u. dann auf unter 30° erwärmt. Derartig behandeltes I bzw. die Sprengstoffgemische hieraus ziehen keine Feuchtigkeit an u. erhärten nicht. (D. R. P. 679 511 Kl. 78c vom 1/8. 1937, ausg. 7/8. 1939.) HOLZAMER.

**Lignose Sprengstoffwerke G. m. b. H.**, Berlin (Erfinder: **Jacob Franz Roth**, Schönebeck), *Basische Bleisalze von Polynitrophenolen*. Heiße wss. Lsgg. von Polynitrophenolen oder deren Pb-Salzen werden unter Rühren mit Pb-Essig (I) versetzt. Man erhält aus Pb-Pikrat u. I ein Prod. der Formel Pb(O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[NO<sub>2</sub>]<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Pb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2 Pb(OH)<sub>2</sub> u. aus Styphninsäure u. I ein Prod. der Formel Pb(O<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[NO<sub>2</sub>]<sub>3</sub>)·Pb(OH)<sub>2</sub>. Die Verbh. dienen zur Herst. von *Zündsätzen*. (D. R. P. 679 064 Kl. 12 q vom 13/1. 1938, ausg. 27/7. 1939.) NOUVEL.

**Humane Fur Getter, Inc.**, übert. von: **Ethel P. Marلمان**, Los Animas, Col., V. St. A., *Giftgase erzeugende Masse*. Die M. besteht aus einem Gemisch von 17 (Teilen) Alkalicyanid, 1 MgO u. 5 Capsicum. Bes. geeignet ist ein Gemisch aus 85 Na- oder K-Cyanid, 5 MgO u. 10 Capsicum. Diese M. wird in Patronen, die in dem Maul von

zu tötenden Tieren zur Explosion gebracht werden, eingeschlossen. (A. P. 2166 168 vom 24/1. 1938, ausg. 18/7. 1939.)

**Emile Brille und Yves Pierre Joseph Portzert**, Frankreich, *Gasdichte Überzüge, besonders für Giftgase wie Yperit*, bestehend aus einem Gemisch von 13 (kg) Gummi, genannt „Remilled“, 2 Zinkoxyd, 0,3 Schwefel u. 0,2 Gallipoliharz. — Bes. geeignet sind mehrfache Schichten Cellulosefilm, zwischen die M. gebracht ist. — Durch Kalandrieren kann eine gewisse Vulkanisation bewirkt werden. (F. P. 844 166 vom 26/3. 1938, ausg. 20/7. 1939.)

HOLZAMER.

MÖLLERING.

[russ.] **S. N. Grshebin**, Schädigungen der Haut durch chemische Kampfstoffe. 2. verb. u. erg. Aufl. Rostow: Rosstisdat. 1939. (196 S.) 4.50 Rbl.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**Michael P. Balfe und Philip Uryash**, *Beiträge zum Studium der Zurichtung. VII. Die Zusammensetzung von Ausharungen durch Fischtran und deren Ursache.* (VI. vgl. C. 1939. II. 2005.) Die Ausharungen auf lohgerem Leder bestehen aus polymerisierten Oxydationsprodd. von Lebertran, u. diese Bldg. ist ein unveränderliches Ergebnis der Polymerisation des Lebertrans infolge Oxydation im Leder. Diese Ausharungen bilden sich nicht auf Chromledern, da sich die oxydierten Öle mit den Chromgerbstoffen des Leders verbinden. Ausführliche Tabellen. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 23. 436—41. Aug. 1939. London, British Leather Man. Res. Ass.) MECKE.

**Michael P. Balfe**, *Beiträge zum Studium der Zurichtung. VIII. Faktoren, welche die durch Lebertran auf lohgeren Ledern hervorgerufenen Ausharungen verhindern.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation u. die daran anschließende Gelatinierung des Lebertrans im lohgeren Leder, welche die Ursache der Ausharungen sind, können durch verschied. Stoffe verhütet werden, zu denen die auswaschbaren Stoffe des Leders selbst, freie Fettsäuren, die aus den während der Fettung u. Zurichtung verwendeten Ölen u. Fetten entstehen, sowie freie Fettsäuren, die im Leder während der Zurichtarbeiten gebildet werden, gehören. Das Auftreten der Ausharungen kann also durch einen oder mehrere der oben aufgezählten Stoffe mehr oder weniger stark beeinflusst werden. Ferner können Ausharungen durch Zugabe von Antioxydantien zum Lebertran unterbunden werden. Ausführliche zahlreiche Tabellen. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 23. 442—51. Aug. 1939. London, British Leather Man. Res. Ass.) MECKE.

**Edwin R. Theis**, *Untersuchungen über Chrombrühen. IX. Der Einfluß eines Überschusses von Zucker auf die chemischen Eigenschaften der Chrombrühen.* (VIII. vgl. C. 1938. II. 2881.) Vf. hat Vgl.-Vers. mit 2 Brühentypen (1. hergestellt durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Zucker-Bichromatgemisch u. 2. hergestellt durch Zuckerzugabe zum Säure-Bichromatgemisch) angestellt. Brühe 1 enthält mehr maskierte Chromkomplexe als Brühe 2. Bei Brühe 1 tritt ein größerer Effekt auf die Basizität sowohl in der Kälte als auch in der Hitze ein als bei Brühe 2. Ebenso werden bei Brühe 1 erheblich mehr organ. Säuren während der Oxydations- u. Red.-Rk. gebildet, u. außerdem sind die fertigen Brühen weniger adstringent als die Brühen des zweiten Typus. Dadurch werden bes. Wirkungen während der Gerbung erzielt, u. zwar eine langsamere Gerbung u. damit verbunden eine hellere Ausfärbung, was bei der Herst. von weißem Leder sehr vorteilhaft ist. Außerdem wird ein Narben von bes. Weichheit u. Feinheit erzielt. Ausführliche Tabellen u. Kurven. (J. Amer. Leather Chemists Assoc. 34. 397—406. Juli 1939. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.)

MECKE.

**R. Steyer**, *Herstellung von Eidechsenleder.* Genaue Angaben über Weiche, Äscher, Beize, Bleiche, Gerbung, Aufhellung, Fettung, Färbung u. Zurichtung. (Ledertechn. Rdsch. 31. 57. Aug. 1939.)

MECKE.

**J. R. Blockey, C. H. Spiers und H. G. Beverley**, *Die Eigenschaften des Reduncaholzextraktes.* Inhaltlich ident. mit der C. 1939. II. 2006 referierten Arbeit. (Shoe Leather Reporter 215 (82). Nr. 8. 17—21. 19/8. 1939.)

MECKE.

**A. S. Aisenstein**, *Die Herstellung von Kunstleder nach der Methode der Kautschukfabrikation (ohne Benzin).* Zur Herst. von Kunstleder ohne Bzn.-Verwendung walzt Vf. bei einem Walzenabstand von 1,5 mm zunächst Kautschuk allein, dann mit S, mit der Hälfte des Weichmachungsmittels (Ruberax, Kolophonium, Kiefern-, Steinkohlenteer- u. Cumaronöl, Divinol), mit der Hälfte der einzuführenden Lederfasern u. mit dem Ruß, worauf derselbe Vorgang in gleicher Reihenfolge mit dem Rest der Zusatzstoffe durchgeführt wird; jeder Einzelvorgang dauert 3 Min.; die Anfangstemp. soll 25—30° nicht überschreiten, nach Einführung aller Bestandteile kann die Walztemp. bis auf 45° erhöht werden. Nach Einführung von ZnO wird abgekühlt, 2—3 Min. mit 4 mm Walzenabstand gewalzt, Beschleuniger (Captax, Thiuram) zugegeben, wieder

abgekühlt, auf Platten von 7,5 mm Dicke geformt, auf 5,5 mm Dicke gepreßt, weiter mit 45 kg/qcm gepreßt u. vulkanisiert. Als günstigste Mengen ergaben sich: 32 bis 33% Kautschuk, 13—17% Divinol u. insgesamt 27—30% Weichmacher (vorteilhaft Steinkohlenteeröl oder Cumaronöl). Die nach verschied. Ausführungsformen des Verf. erhaltenen Kunstleder werden beschrieben. (Leder- u. Schuhwarenint. d. SSSR [russ.: Koshewennoobuwnaja Promyschlenost SSSR] 18. Nr. 2. 39—40. 24/2. 1939.) R. K. MÜLLER.

**A. Boidin**, *Analyse von Beizmitteln*. Vf. kommt zu folgenden Schlußfolgerungen über Beizwertbest.-Methoden: 1. Es gibt gegenwärtig keine Meth. der Beizwertbest., die den techn. Wert dieser Prodd. zu bestimmen erlaubt. 2. Es gibt keine Analysenmeth., welche einen nützlichen Vgl. von Beizprodd. verschied. Ursprungs, wie sie gegenwärtig im Handel sind, gestattet. 3. Unter diesen Umständen wäre es gefährlich, irgendeine der vorgeschlagenen Methoden anzunehmen. (Collegium [Darmstadt] 1939. 456 bis 459; J. int. Soc. Leather Trades Chemists 23. 397—99. Aug. 1939. Seclin-Nord.) MECKE.

**A. Küntzel**, *Bemerkung zu dem Bericht von A. Boidin*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. kommt zu dem Schluß, daß eine Beizwertbest.-Meth. — allerdings nur für Beizpräpp., die Pankreasferment enthalten — gefunden worden ist, u. zwar die Meth. von LÖHLEIN-VOLHARD. (Collegium [Darmstadt] 1939. 459—61; J. int. Soc. Leather Trades Chemists 23. 400—01. Aug. 1939. Darmstadt.) MECKE.

**H. Pfanner**, *Nachweis von Glutingerbung*. Kurze Erläuterung über die Best. von Formaldehyd, Phenolen, Naphtholen, Chinonen sowie von Cr-Al-Fe-Cer-Salzen u. Tannin in Leim. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 7. 107—08. Juli/Aug. 1939.) MECKE.

**Charles Kannel**, V. St. A., *Gerbverfahren für Häute*, dad. gek., daß die Blößen in aufgespanntem Zustand einer hin- u. hergehenden bzw. auf- u. abgehenden Bewegung unterworfen u. damit einem gleichmäßigen Druck der Gerbrühe ausgesetzt werden. Vorr. u. Zeichnungen. (F. P. 844 733 vom 14/10. 1938, ausg. 31/7. 1939.) MÖLLERING.

**Wilson & Co.**, Del., übert. von: **Nicholas M. Adams**, Chicago, Ill., V. St. A., *Gerben von Därmen*. Zur Herst. von Tennissaiten werden Schafsdärme mehrere Stdn. in ein 4—10° warmes Bad von auf  $p_H = 2,0$ —5,0 eingestellten synthet. Gerbstoffen eingehängt, auf  $p_H = 7$  ausgewaschen, getrocknet, gedreht u. fertig zugerichtet. (A. P. 2 164 101 vom 19/7. 1937, ausg. 27/6. 1939.) SEIZ.

**Tanning Process Co.**, Boston, übert. von: **Henry W. Hyde**, Dedham, und **David Edgar**, Lynn, Mass., V. St. A., *Trocknung von mineralgegerbtem Leder*. Die gegerbten u. gegebenenfalls gefärbten nassen Leder werden kurze Zeit (40 Min.) mit einem trocknen heißen Luftstrom (bis 120°) u. dann bis zur vollständigen Trocknung mit einem trocknen Luftstrom von 27—95° in einer geeigneten Kammer behandelt. Dabei wird zur Trocknung der mittleren dickeren Lederteile der Luftstrom auf diese gerichtet. Vorr. u. Zeichnung. (A. P. 2 163 478 vom 14/10. 1937, ausg. 8/8. 1939. F. P. 844 671 vom 13/10. 1938, ausg. 31/7. 1939. A. Prior. 14/10. 1937.) MÖLLERING.

**I. A. Webb Belting Co., Inc.**, übert. von: **Alfred M. Hoppenstedt**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Imprägnieren von Leder*. Man behandelt trockenes Leder zum Schutze gegen Säurehydrolyse bei der Lagerung mit einer Lsg. von organ. Stickstoffbasen (Amylamin, Äthylentetramin, Anilin, Xylidin, Pyridin u. Chinolin) in inerten Lösungsmitteln (Bzl.,  $CCl_4$ , Butanol u. Naphtha), bis das Leder im Schnitt eine  $p_H$ -Zahl von 3—4 aufweist. (A. P. 2 162 015 vom 23/9. 1936, ausg. 13/6. 1939.) SEIZ.

**Rudolf Ehrenberg**, Göttingen, *Haltbarmachen von Schuhsohlen gegen Abnutzung*, dad. gek., 1. daß die gereinigte Sohle zunächst mit einem schwer flüchtigen Lösungsm., wie Terpentinöl, Kienöl, vorbehandelt u. dann mehrfach mit einer Aufstrichmasse, bestehend aus einem Gemisch von in einem leichter flüchtigen Lösungsm., wie Bzl. oder Xylol, gelöstem Bitumen, Kienruß u. Seesand oder dgl., bestrichen wird; 2. daß bei Vorhandensein von Löchern unter die Lochränder ein faseriges Material, wie Watte, Zellstoff, untergebracht, ebenfalls mit dem schwer flüchtigen Lösungsm. getränkt u. dann die Aufstrichmasse unter zwischengeschalteter Trocknung so lange aufgebracht wird, bis das ausgefüllte Loch mit der umgebenden Stelle der Sohle annähernd in gleicher Höhe liegt. (D. R. P. 669 948 Kl. 71a vom 29/12. 1936, ausg. 7/1. 1939.) SEIZ.

**Rudolf Ehrenberg**, Göttingen, *Haltbarmachen von Schuhsohlen gegen Abnutzung*, bei dem die gereinigte Sohle zunächst mit einem schwer flüchtigen Lösungsm., wie Terpentinöl, Kienöl, vorbehandelt u. dann mehrfach mit einer Aufstrichmasse, bestehend aus einem Gemisch von in einem leichter flüchtigen Lösungsm., wie Bzl. oder Xylol, gelöstem Bitumen, Kienruß u. Seesand bestrichen wird, dad. gek., daß der Auf-

strichmasse ein Natur- oder Kunstharz zugefügt wird. (D. R. P. 672 827 Kl. 71a vom 29/10. 1937, ausg. 17/3. 1939. Zus. zu D. R. P. 669 948; vgl. vorst. Ref.) SEIZ.

**Rudolf Ehrenberg**, Göttingen, *Halbarmachen von Schuhsohlen gegen Abnutzung*, bei dem die gereinigte Sohle zunächst mit einem schwer flüchtigen Lösungsm., wie Terpentinöl, Kienöl, vorbehandelt u. dann mehrfach mit einer Aufstrichmasse, bestehend aus einem Gemisch von in einem leichter flüchtigen Lösungsm., wie Bzn. oder Xylol, gelöstem Bitumen, Harz, Kienruß, CaCO<sub>3</sub> u. Seesand, bestrichen wird, dad. gek., daß nach dem Trocknen dieses Aufstrichs mit einer Lsg. von Bitumen u. Harz in einem wiederum anderen Lösungsm., wie CS<sub>2</sub>, in dünner Schicht nachgestrichen wird. (D. R. P. 674 943 Kl. 71a vom 12/9. 1938, ausg. 26/4. 1939. Zus. zu D. R. P. 672 827; vgl. vorst. Ref.) SEIZ.

**Oscar Hannach**, Frankreich, *Lederersatz*. Man trinkt ein Faservlies aus tier. oder pflanzlichen Fasern zunächst mit einer Mischung aus 5 (Teilen) Terpentinöl, 70 Petroleum u. 25 CS<sub>2</sub> u. imprägniert mit einer Mischung aus 10—20 Milch, 40—50 W., 20 Latex sowie Glycerin. Nach dem Trocknen wird das Vlies in ein Bad aus 1 NaCl, 1 Alaun, 1 CH<sub>3</sub>-COOH u. 97 W. getaucht, getrocknet, gegebenenfalls gefärbt, gearbt u. fertig zugerichtet. (F. P. 842 441 vom 22/8. 1938, ausg. 12/6. 1939.) SEIZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Kunstleder*. Bei der üblichen Herst. von Kunstleder (I) aus einem wss. Brei von mit organ. Bindemitteln überzogenen Fasern bettet man in die noch nasse oder vorgetrocknete M. Faserstoffbahnen oder einzelne Fäden ein, um die Festigkeit des I zu erhöhen. — Z. B. vermischt man einen Faserbrei aus 1000 (Teilen) W. u. 100 zerfaserten Chromlederabfällen mit 100 einer wss. Dispersion aus 26 Polyvinylacetat u. 14 Trikresylphosphat, fällt das Bindemittel auf den Fasern aus, bringt die eine Hälfte der M. auf ein Sieb, saugt ab, legt ein Gewebe darauf, bringt die andere Hälfte der M. darüber, entwässert wieder u. preßt die M. zu einer dünnen Platte. (F. P. 838 907 vom 4/6. 1938, ausg. 20/3. 1939.) SARRE.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **John Heron Mc Gill**, Manchester, England, *Kunstleder*. Üblichen auf Nitrocellulose beruhenden Überzugsmassen setzt man als Weichmachungsmittel ein Prod. zu, das durch Halogenieren von Kondensationsprodd. aus *Ricinusöl* u. *Polycarbonsäuren* (bzw. deren Anhydriden) erhalten wird. Bes. geeignet ist das Harz, das aus bromiertem *Ricinusölcitrat* besteht. — Eine geeignete M. enthält z. B.: 16 (Teile) Nitrocellulose (etwa 11,4% Stickstoffgeh.), 11 TiO<sub>2</sub>, 33 bromiertes Harz u. 80 Lösungsm. (40% Äthylacetat u. 60% A.). (E. P. 509 711 vom 19/1. 1938, ausg. 17/8. 1939.) MÖLLERING.

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

**T. Perkitny** und **H. Krachówna**, *Zu den Untersuchungen über die Viscosität von Caseinkalkleim*. Untersucht wurden mehrere Caseinsorten, indem sie mit verschied. Mengen Ca(OH)<sub>2</sub> bzw. W. bei 23° unter 1/2-std. Umrühren vermengt u. der erhaltene Leim bei 20° im HÖPPLER-Viscosimeter geprüft wurde. Dabei fand man, daß die Viscosität von den Caseineigg., wie Asche- u. W.-Geh. sowie Säuregrad u. dem Kalkgeh. unabhängig ist. Beim Überschreiten von 7,5% (bezogen auf Caseingewicht) an Ca(OH)<sub>2</sub> beobachtet man eine Zunahme der W.-Festigkeit des Leims u. eine starke Verringerung seiner Beständigkeit. Größte Abhängigkeit besteht zwischen Viscosität u. W.-Geh. des Leims; dies läßt sich graph. darstellen u. ermöglicht eine unmittelbare Ablesung der günstigsten W.-Menge bei der Leimzubereitung. (Przegład chemiczny 2. 594—98. Okt. 1938. Bydgoszcz, Staatl. Sperrholzwerte, Labor.) POHL.

**Alfred Thomas Blakey Kell**, Beckenham, England, *Auf Glas haftendes Bindemittel*, bestehend aus K-Silicat, Lithopon, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, gefällte Kieselsäure, Talk, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. HCl. (E. P. 502 044 vom 15/9. 1937, ausg. 6/4. 1939.) HOFFMANN.

**Corn Products Refining Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Oswald Sturken**, Closter, N. J., V. St. A., *Klebmittel*, bestehend aus einer 20—35%ig. Lsg. von Zein in A., wobei 5—50% (zweckmäßig 20%) HCHO, bezogen auf die Zeinmenge, zugesetzt werden. Der Klebstoff ist bes. zum *Verleimen von Holz, Sperrholz* u. dgl. geeignet. (A. P. 2 156 927 vom 23/9. 1935, ausg. 2/5. 1939.) MÖLLERING.

**Kalle & Co. Akt.-Ges.** (Erfinder: **Waldemar Schwalbe**, **Otto Herrmann** und **Philipp Müller**), Wiesbaden, *Klebefolien* aus mehreren durch Leimschichten miteinander verbundenen, gegebenenfalls gefärbten Cellulosehydratfolien, auf die einseitig eine an sich bekannte Klebstoffschicht aufgetragen ist, dad. gek., daß die der Klebstoffschicht abgekehrte äußere Cellulosehydratschicht durchsichtig ist, während die zwischen dieser durchsichtigen Cellulosehydratschicht u. der Klebstoffschicht befindlichen weiteren Schichten ganz oder teilweise durch Füllstoffe getrübt sind. Als Klebstoff-



schicht wird eine 25<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. wss. Gelatinslg. erwähnt. (D. R. P. 678 846 Kl. 75c vom 25/1. 1933, ausg. 22/7. 1939.)

BRAUNS.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Verbesserung der Wasserunempfindlichkeit von härtbaren Carbamid-Aldehydkunstharzleimen*, gek. durch die Verwendung von wasserabweisenden Substanzen (I), organ. Füllstoffen oder mit wasserabweisenden Substanzen durchtränkten Füllstoffen. Als I können verwendet werden: KW-stoffe, wie Paraffin, chlorierte KW-stoffe, pflanzliche oder tier. Fette u. Öle, Wachse, unlösl. Seifen, wie Al-Stearat, harzsaure Seife u. Al(OH)<sub>3</sub>. Z. B. werden 10 (Teile) Harnstoff-Aldehydharz — hergestellt durch Erhitzen von 100 Harnstoff u. 150 40<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. auf 98—100°, bis eine Probe im 8-fachen Vol. W. verd. eine schwache Trübung zeigt, auf Sirupdicke eingedampft u. im Vakuumschrank getrocknet — mit 8 eines Füllstoffes, bestehend aus gleichen Teilen Roggenmehl u. Kartoffelstärke u. 8 Vol.-Teilen einer 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Paraffinsuspension, zusammengemischt u. durch Anrühren mit W. ein Holzleim hergestellt. (Schwz. P. 203 436 vom 26/9. 1936, ausg. 1/6. 1939.) SEIZ.

**Heinz Merkel**, Dalsheim, und **Paul Spieß**, Kleinkarlbach, *Zusatzmittel für Kunstharzleime* gemäß D. R. P. 675 899, dad. gek., daß der Geh. an Schutzkoll. mehr als 50% des Gewichtes der Mischung beträgt. — Z. B. verwendet man eine Mischung aus 75 (Teilen) trockener, gepulverter Sulfitalblauge u. 25 Spreu als Zusatzmittel zu den Klebstoffen. (D. R. P. 677 722 Kl. 22i vom 3/9. 1937, ausg. 1/7. 1939. Zus. zu D. R. P. 675 899; C. 1939. II. 781.) SEIZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Bürsten*. Zum Einkleben der Haare u. Borsten verwendet man eine Mischung eines in W. lösl. Harnstoff-Formaldehydkondensationsprod., eines Härtungsmittels (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder deren Salze) sowie Füllstoffen, wie Gips, Steinmehl oder Sand. (E. P. 506 358 vom 26/11. 1937, ausg. 22/6. 1939.) SEIZ.

**Chemische Fabrik Grünau Akt.-Ges.** (Erfinder: **Walter Kirchner**), Berlin-Grünau, *Schmelzbare Dichtungsmassen*, bestehend aus einem innigen Gemisch von Bitumenteerprod. oder Gemischen von solchen u. pflanzlichen Faserstoffen, dad. gek., 1. daß sie als pflanzlichen Faserstoff aus mechan. aufgeschlossenem Holz bestehenden Holzfasernstoff enthalten, der in bekannter Weise durch Auswaschen von lösl., koll. lösl. u. koll. feinen Teilchen befreit u. getrocknet worden ist; 2. daß sie neben dem Holzfasernstoff noch anorgan. Füllmittel, im wesentlichen mineral. Faserstoffe, enthalten. (D. R. P. 678 189 Kl. 22i vom 23/2. 1935, ausg. 11/7. 1939.) SEIZ.

## XXIV. Photographie.

**Philippe Van Crombrugge**, *Das Problem des Fixierens*. Theorie u. Praxis des Fixierprozesses für Platten u. Papiere werden besprochen. (Photo. [Bull. Ass. belge Photogr. Cinématogr.] 6. 50—52. Juni 1939.) K. MEYER.

**Merril Distad**, *Ein einfaches Verfahren zur Herstellung photographischer Kopien*. Halbdurchlässige AgBr-Papiere werden als lichtempfindliche Schicht in der Kamera verwendet, u. zwar die Emulsionsseite vom Objektiv abgewendet. (Rev. sci. Instruments 10. 166—67. Mai 1939. Virginia, Minn.) K. MEYER.

**René Garnot**, *Die Reproduktion von Schriftstücken*. Arbeitsvorschriften für die Reflexographie. (Photo pour tous 16. 167—68. Aug. 1939.) K. MEYER.

**Heinz Falta**, *Überblick über die Lichtpausverfahren*. I. Mitt. (Photographische Ind. 37. 825—26. 848—49. 19/7. 1939.) URBAN.

**W. Anderau**, *Netzmittel in der photographischen Technik. Ochsen-galle überholt!* Hinweise auf die Verwendungsmöglichkeit moderner Netzmittel bei der Herst. von Hochglanzbildern. (Camera [Luzern] 18. 8—9. Juli 1939.) K. MEYER.

**A. Seyewetz**, *Über die Fixierung von Farbstoffen am Bildsilber zur Herstellung von negativen und positiven Bildern*. (Congr. Chim. ind. Nancy 18. I. 433—37. 1938. — C. 1939. I. 3338.) K. MEYER.

**G. I. Wasskin**, *Untersuchung der Lichtcharakteristik von Filmaufnahmekohlen*. (Vgl. C. 1939. I. 4868.) Bericht über die Ergebnisse der Unters. des Einfl. verschied. Faktoren (chem. Zus. u. Herst.-Verf. der Kohlen, Brennbedingungen usw.) auf die Lichtstärke, Farbzus. u. Aktivität der Strahlung der Kohlen. (Кинофотохим Промышленность [Kinophotochem. Ind.] 5. Nr. 4. 18—23. April 1939.) KLEVER.

**K. W. Tschibissow**, *Die Entwicklung der photographischen Sensitometrie*. (Historische Übersicht.) (Кинофотохим Промышленность [Kinophotochem. Ind.] 5. Nr. 4. 4—9. April 1939.) KLEVER.