DEPO
Instytut
Uniwersytetu
we Wro

Chemisches Zentralblatt

1944. II. Halbjahr Nr. 17/18 25. Oktober/1. November

Geschichte der Chemie.

J. A. Christiansen, *Professor Dr. Chr. Winter 70 Jahre alt.* Überblick über die Arbeiten des dän. Forschers, bes. auf photograph.-photochem. Gebiet; Bibliographie. (Kem. Maanedsbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. 24. 113—17. 1943.) R. K. Müller

G. F. Hüttig, *Wilhelm Biltz als Kolloidchemiker.* Nachruf auf Wilhelm Biltz u. Zusammenstellung seiner Arbeiten auf kolloidchem. Gebiete. (Kolloid-Z. 106. 161—65. März 1944. Prag.) Hentschel

Z. Karaoglanoff, *Prof. Dr. P. N. Raikoff.* Überblick über Lebenslauf u. Arbeiten des vor drei Jahren verstorbenen bulgar. Forschers. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 21. 293—94. Juni 1943.) R. K. Müller

H. Valentin, *Das Lebenswerk Karl Gottfried Hagens. Anläßlich des 400jährigen Bestehens der Königsberger Albertusuniversität.* (Pharmaz. Ind. 11. 367—73. 15/4. 1944.) Hotzel

K. R. Webb, *Carl Wilhelm Scheele (1742—1786).* Ausführliche Darst. des Lebens von Scheele, Darlegung seiner Verdienste um die erstmalige Darst. organ. Säuren, die Entdeckung des Sauerstoffs, Gewinnung des Phosphors, der Fluß- u. Blausäure, sowie die Erforschung wichtiger Gebiete der organ. u. anorgan. Chemie. (Chem. and Ind. 62. 139—41. 10/4. 1943.) P. Wulff

W. Hartmer, *An der Schwelle der heutigen Chemie. (Zum 200. Geburtstag von Karl Wilhelm Scheele.)* Zusammenfassende Darst. der Arbeiten von Scheele u. ihrer Auswirkungen. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 21. 303—07. Juni 1943.) R. K. Müller

Georg Berg, *Ursprung und Bedeutung der Namen von Mineralien und Elementen.* Geschichtliche Übersicht. (Z. prakt. Geol. 52. 35—39. April 1944. Berlin.) Klever

E. P. Liebmann, *Aus der Geschichte des Berylliums.* Be wurde 1797 von Vauquelin entdeckt, 1828 von Bussy u. Woehler isoliert. Vf. erörtert die Eigg. u. das Vork. des Elements. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 21. 265—66. Mai 1943.) R. K. Müller

L. B. Hunt, *Zur Geschichte der Druckmeßgeräte.* Überblick über die Entw. der Aneroid-Barometer sowie der Rohrwendeldruckmesser unter Nennung der entsprechenden Erfinder u. Konstrukteure (Vidie, Bourdon, Andrée, Primavesi u. Schaeffer, Schinz usw.), sowie der Hauptanwendungsgebiete für die Wetterkunde u. Dampftechnik. (J. sci. Instruments 21. 37—42. 1944. März 1944.) P. Wulff

R. Vollmann, *Die Erfindung des offenen Luftthermometers.* (Ciba Z. 8. 3288 bis 300. März 1944.) Hotzel

R. Vollmann, *Die Erfindung des geschlossenen Thermometers.* (Ciba Z. 8. 3301 bis 03. März 1944.) Hotzel

R. Vollmann, *Die ersten Versuche zur Herstellung übereinstimmender Thermometer.* Ciba Z. 8. 3304—06. März 1944.) Hotzel

R. Vollmann, *Die Thermometer nach Fahrenheit, Réaumur und Celsius.* Zusammen mit den vorst. referierten Arbeiten gibt Vf. einen Überblick über die Geschichte des Thermometers. (Ciba Z. 8. 3307—12. März 1944.) Hotzel

F. Gutierrez, *Die Seife von Starkey oder Terpentinseife.* Das Präp., das Baumé bereits 1793 beschrieb, ist eine Harzseife, die man aus Terpentin u. Alkali gewann. Sie diente nicht als Reinigungsmittel, sondern medizin. Zwecken (innerlich). (Farmac. nueva 9. 177—79. März 1944.) Hotzel

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Holness, *Atombau. Einige Unterrichtsmodelle.* Es wird die Herst. einfacher Atommodelle (nach Bohr-Rutherford) u. Moll.-Modelle aus farbig lackierten Perlen u. Kupferdraht beschrieben (Abb.). (School Sci. Rev. 25. 38—41. Nov. 1943. Walthamstow, Techn. Coll.) Hentschel

R. T. Birge, *Messungen der Loschmidtschen Zahl.* Der neueste auf Grund röntgenograph. Messungen des Vf. an LiF, NaCl u. Diamant bestimmte Wert der Loschmidtschen Zahl beträgt $6{,}02331 \cdot 10^{23}$. (Science [New York] [N.S.] 96. Nr. 2481. 8. 17/7. 42.) Hentschel

Jaime Gonzalez Carrero, *Die Redoxsysteme.* Übersichtsbericht. (Farmac. nueva 9. 65—72. Febr. 1944.) Hotzel

Gaston Charlot, *Das Redoxpotential.* Allg. Ausführungen nebst einer Tabelle der Normalpotentiale von 87 anorgan. Redoxsystemen u. einer Tafel über die Abhängigkeit von E_0 vom p_H. (Ann. Chim. Analyt. 25. 50—52. April 1943.) Bersin

Denise Bézier, *Die Natur des Redoxpotentials in komplexen Lösungen. Das System Ferricyanid-Ferrocyanid.* Es wird nachgewiesen, daß das Potential einer Ferricyanid-Lsg. nicht, wie meist angenommen, von der Konz. der in der Lsg. gleichzeitig vorhandenen Ferriionen abhängt. Es ist zudem wahrscheinlich, daß eine Ferricyanid-Lsg. überhaupt keine mit den Komplex-Ionen im Gleichgewicht stehende Ferri-Ionen enthält. Die Kurven für das Redoxpotential von Ferricyanid u. Ferrocyanid sowie ihren Gemischen werden in Abhängigkeit vom p_H-Wert aufgenommen. Dabei zeigt sich, daß der in saurem Milieu beobachtete Potentialanstieg nicht allein dem Verschwinden der Ferrocyanidionen infolge der geringen Stärke der letzten Säurestufe der entsprechenden Säure zuzuschreiben ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 11. 48—55. Jan./Febr. 1944.) Hentschel

Aage Lund, *Einige Bemerkungen über Autoxydation und Autoxydationshemmung.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. eigener u. fremder Arbeiten, die zur Aufklärung der bei der Autoxydation stattfindenden Prozesse u. bes. der Rolle, welche Hemmungsstoffe spielen, beigetragen haben. Literaturübersicht. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 4. 21—25. April 1944.) E. Mayer

A. S. Leah, *Abnorme Dissoziation in Flammengasen.* In einem als Strömungscalorimeter bezeichneten vertikalen W.-Mantelrohr mit darunter gestelltem Brenner (25% CO+75% Luft) wird die Temp. vergleichsweise mit zwei Widerstandsthermometern gemessen, von denen das eine aus blankem Pt-Rh-Draht, das andere aus einem mit Quarz überzogenen Draht von derselben Gesamtdicke (0,0005 Zoll) besteht; beide liegen nebeneinander im Gasstrom. Wenn der Brennerabstand von den beiden Thermometern von 1,5 Zoll bis auf 17,5 Zoll u. damit die Strömungszeit der Verbrennungsgase bis zu den Drähten von 0,2 bis auf 2,1 sec vergrößert wird, dann zeigt der blanke Draht zunächst eine viel höhere Temp. als der mit Quarz überzogene Draht an (1180 gegen 1020°); jedoch nimmt die Differenz beider Temp.-Anzeigen mit wachsendem Brennerabstand ab, bis bei einem Abstand von ca. 13 Zoll (bei einer Temp. von ca. 500°) die Differenz verschwindet. Jene Differenz wird in Anlehnung an die Unterss. von David, Leah u. Pugh (C. 1941. I. 1641 u. II. 3153) mit einer anomalen Dissoziation von Moll. in den Verbrennungsgasen in Zusammenhang gebracht. Diese würde hiernach in dem gekühlten Rohr erst nach a. 1,5 sec normal geworden sein. Jedoch müssen diese Zeit u. die entsprechende (einheitliche) Temp.-Anzeige von den geometr. Verhältnissen des App. abhängen. (Nature [London] 153. 23—24. 1/1. 1944. Leeds, Univ., Engng. Dep.) Zeise

H. Zeise, *Neuere spektroskopische Untersuchungen der motorischen Verbrennung. I. Klopfender bzw. harter Lauf des Motors und induzierte Prädissoziation.* Zur weiteren Aufklärung der Vorgänge bei der normalen bzw. klopfenden Verbrennung im Motor werden die Emissionsspektren der Flammen in einem Otto-Motor u. einem Diesel-Motor (Einzylinder-Prüfstände) untersucht, wobei als Kraftstoffe nacheinander fast reiner Wasserstoff (Knallgas-Motor), fast reines Methan, Motoren-Methan (ein Gemisch, das nur 50% CH_4 u. daneben noch C_2H_4, C_2H_6, CO, H_2, C_3H_6, N_2 u. C in anderer Form enthielt) sowie fast reines Kohlenoxyd (nur im Otto-Motor) verwendet wurden. Die Spektren ergaben zunächst eine Betätigung verschied. früherer Beobachtungen von Withrow u. Rassweiler. Darüber hinaus ließen sie erkennen, daß bei dem Übergang vom normalen zum harten (klopfähnlichen) Lauf des Motors der scharfe Kopf der OH-Bande bei 3064 Å fast völlig verschwand u. mit ihm die Rotationslinien in der Nähe dieses Bandenkopfes. Dies wurde mit der Möglichkeit einer durch Stöße induzierten Prädissoziation des OH-Mol. in Zusammenhang gebracht u. zu einer engeren Verknüpfung zwischen Ursache u. Wrkg. bei der Entstehung des Klopfens benutzt. Im Spektrum des Diesel-Motors wurden erstmals die von anderen Autoren in den Spektren von Otto-Motoren u. offenen Flammen beobachteten „Kohlenwasserstoff-Flammenbanden" gefunden, deren Träger noch nicht sicher ist. (Motortechn. Z. 5. 378—79. Dez. 1943. Berlin-Adlershof, DVL.) Zeise

A. Aufbau der Materie.

Egil A. Hylleraas, *Potentialschwellen und das sogenannte Kleinsche Paradoxon in der relativistischen Quantenphysik.* Bekanntlich macht sich die Diracsche „Unterwelt" negativer Energiezustände bei der Durchquerung von Potentialsprüngen (deren Höhe größer als die doppelte Ruh-Energie des Elektrons sein muß) dad. bemerkbar, daß der Reflexionskoeffizient einer solchen Potentialwand im allg. einen von 1 verschied. Wert hat. Sauter (Ztschr. Physik 69. [1931] 742) hat gezeigt, daß dieses — sogenannte Kleinsche — Paradoxon verschwindet, wenn man den unstetigen Potentialanstieg zu einem stetigen, dessen Steigerung einen bestimmten Betrag nicht überschreitet, ausglättet. Vf. zeigt nun, daß man denselben Beweis auch führen kann, wenn man den stetigen Anstieg des Potentials durch eine hinreichende Anzahl Stufen ersetzt, wobei die Resultate einer solchen Rechnung sich schon an der einzelnen Stufe überblicken lassen. (Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl. 1943. Nr. 2. 3. 1943.) Touschek

T. S. Chang, *Der Energieimpulstensor materieller Teilchen.* Aus den das Elektronen- bzw. Mesonfeld beschreibenden Größen u. ihren Ableitungen wird ein reeller Lorentz- u. eichinvarianter symmetr. Tensor abgeleitet, dessen Divergenz gleich der auf die Materie ausgeübten Vierer-Kraft ist. Die Energie u. Momentendichte, die sich aus diesem Tensor ableiten läßt, wird mit der verglichen, die sich ergibt, wenn man $-i\hbar\frac{\delta}{\delta x_i}$ als Impulsoperator auffaßt. Die Hamilton-Funktion wird mit $\int T_{14}dt$ verglichen. Abgesehen von kleinen Abänderungen ergibt sich eine gute Übereinstimmung. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. 182. 302—18. 1/3. 1944.) Touschek

I. N. Stranski, *Zur Definition der spezifischen freien Kanten- und Eckenenergien der Krystalle.* Gittergeometr. Abhandlung. (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 105. 287—90. Febr. 1944. Breslau, Techn. Hochschule u. Univ., Physikal.-chem. Inst.) Gottfried

C. H. MacGillavry und H. J. Vos, *Anomale Untergrundschwärzung in Weißenberg-Diagrammen.* Vff. beschreiben anomale Untergrundschwärzungen auf Weiszenberg-Diagrammen. Die Schwärzung kommt dann zustande, wenn der zu untersuchende Krystall zu beträchtlicher Aussendung von Fluorescenzstrahlung angeregt wird, u. ist als Schattenbild des Krystalls in dieser Fluorescenzstrahlung anzusehen. Für einen einfachen Fall wird die Intensität dieser Schwärzung berechnet u. mit der gemessenen übereinstimmend gefunden. Es wird gezeigt, wie man aus dem Verlauf dieser Untergrundschwärzung die Interferenzflecke für die Absorption korrigieren kann, auch wenn die Form des Krystalls unbekannt oder sehr unregelmäßig ist. (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 105. 257—67. Febr. 1944. Amsterdam, Univ., Labor. f. allgemeine u. anorgan. Chemie.) Gottfried

—, *Röntgendiagramme von hydratisierten Calciumsilicaten.* Von den 15 bisher bekannten Calciumsilicathydraten treten 7 als Mineralien auf. In tabellar. Übersicht werden die Darstellungsweise u. das Ergebnis der neueren röntgenograph. Unterss. dieser Verbb. von Mc Murdie u. Flint zusammengestellt. (Cement Lime Manufact. 17. 30—32. März 1944.) Hentschel

Helmut G. F. Winkler, *Zur Krystallstruktur des Montmorillonits.* Es wird auf Grund von Pulver- u. Texturaufnahmen ein neuer Strukturvorschlag für den Montmorillonit gemacht. Mit Ausnahme der innersten variablen Interferenz lassen sich alle unveränderlichen Linien als Interferenzen einzelner Schichtpakete deuten. Solch ein Schichtpaket hat nur in der a- u. b-Richtung unendliche Ausdehnung; in der c-Richtung ist es begrenzt durch die einzige Identitätsperiode c = 6,49 Å. Über die Anordnung der Schichtpakete in Richtung der Schichtnormalen läßt sich nur soviel aussagen, daß ein krystallograph. Orientierung nicht vorliegt. (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A. 105. 291—303. Febr. 1944. Göttingen, Univ., Mineralog.-petrograph. u. Sedimentpetrograph. Inst.) Gottfried

Dan Giušcă, *Krystallchemie einfacher Silicate von seltenen Erden.* Dargestellt, röntgenograph. u. vergleichend untersucht wurden Silicate von seltenen Erden vom Typ R_2SiO_5 u. $R_2Si_2O_7$. Silicate vom ersten Typ traten in einer hexagonalen u. zwei monoklinen Formen auf. Als hexagonal erwiesen sich La_2SiO_5, Nd_2SiO_5 u. Sm_2SiO_5. Die Krystalle zeigen keine Spaltbarkeit u. besitzen negative u. hohe Doppelbrechung. Sm_2SiO_5 tritt außerdem in einer bei hohen Tempp. stabilen monoklinen Form auf. Ebenfalls als monoklin. u. bei hohen Tempp. als stabil erwiesen sich Y_2SiO_5 u. wahrscheinlich auch Sc_2SiO_5. Silicate vom Typ $R_2Si_2O_7$ treten in einer quadrat. u. zwei monoklinen Formen auf. Als quadrat. erwies sich $La_2Si_2O_7$. Monoklin (Form β) krystallisieren

$La_2Si_2O_7$, $Nd_2Si_2O_7$ u. $Sm_2Si_2O_7$, ebenfalls monoklin (γ-Form) Sc_2SiO_7 u. $Y_2Si_2O_7$. (Bul. Laboratorului Mineral. genedoc. 1. 27—37. 1935.) Gottfried

W. H. Glaisher, W. Betteridge und **R. Eborall**, *Sprenkelungen auf Röntgendiagrammen von Aluminiumlegierungen.* Auf Röntgendiagrammen von Leichtmetallguß treten bisweilen unregelmäßige Schwärzungen auf. Vff. stellten fest, daß diese Schwärzungen durch Diffraktion an einzelnen Krystallkörnern bewirkt werden, wobei der direkte Strahl geschwächt wird. Die Sprenkelungserscheinungen sind um so stärker, je grobkörniger das Material ist. Die Unterss., die zu diesen Ergebnissen führten, u. die Röntgendiagramme dazu werden eingehend besprochen. Die Sprenkelungserscheinungen können die Auswertung von Röntgendiagrammen erheblich stören, da sie die Erkennung wirklicher Fehler erschweren. Es gelang nicht, eine Meth. zu finden, bei der diese Erscheinungen nicht auftreten. (J. Inst. Metals 70. 81—89. Febr. 1943. Brit. Nichteisenmetall-Forschungs-Ges. u. Bristol Aeroplane Company Ltd.)
G. Günther

S. W. K. Morgan und **B. D. Darrah**, *Zinkspritzgußlegierungen. Ihre mechanischen Eigenschaften bei unternormalen Temperaturen.* Vff. untersuchten die mechan. Eigg. der Zinkspritzgußlegierungen *Mazak 3* (Al 4(%)) u. *Mazak 5* (Al 4, Cu 1) sowie einiger Al-Si- u. Al-Si-Cu-Mn-Legierungen u. eines Gußeisens mit 3,5 C, 2,5 Si, 0,4 Mn u. 1,2 P bei Tempp. zwischen +20 u. —40°. Bei den Zinklegierungen nehmen mit abnehmender Temp. Zugfestigkeit u. Härte zu. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Materialien nehmen die an sich sehr hohe Dehnbarkeit u. die Stoßfestigkeit stark ab. Vff. versuchten, die Gründe dieses Effekts durch Unters. der Krystallstruktur der Legierungen aufzuklären. Die Ergebnisse der röntgenograph. Unterss. lassen aber eine eindeutige Erklärung noch nicht zu. (Metal Ind. [London] 63. 354—56. 3/12. 1943.)
G. Günther

A_2. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Gustave Joyet, *Untersuchungen über unipolar ionisierte Gasströmungen und neue Methode zur Bestimmung der Dimension der Ionen.* Über die bisherigen Methoden zur Best. der Größe von Ionen in Gasen durch ihre Beweglichkeit im elektr. Feld (P. Langevin, J. J. Thomson, P. Lenard) hinausgehend, wird eine neue Meth. entwickelt, u. zwar auf Grund einer auf der kinet. Gastheorie basierenden mathemat. Analyse der Dichteverteilung von Ionen eines Vorzeichens, die sich in einem Trägergas bei konstanter Ionenerzeugung am Anfang eines Rohres u. bei stationärer Gasströmung im Rohr einstellt. Die Ladungsträger werden dabei als geringe Beimengung zum Trägergas behandelt. Die Rechnung berücksichtigt nur die sog. „Gasdiffusion", d. h. den Diffusionsstrom der Ladungsträger, der durch die Vernichtung der Ionen an der leitenden Rohrwand bedingt ist u. der einen radialen Gradienten der Ionendichte zur Folge hat. Dagegen wird wegen der formalen Schwierigkeiten die sog. „elektr. Diffusion" (Dessauer) nicht berücksichtigt, d. h. der Anteil der Ionenbewegung zur Wand, der durch die radiale Komponente des elektr. Feldes der Raumladung bedingt ist. Dieser Anteil wird experimentell durch eine Extrapolation eliminiert. — Bei der Messung wird die mittlere Ionendichte in einem Rohrquerschnitt bestimmt; sie nimmt nach der Rechnung des Vf. in Richtung der Gasströmung exponentiell ab. Der Schwächungskoeff. hängt ab einmal von Größen, die durch die experimentellen Bedingungen bestimmt sind, zum andern von der Masse u. dem Durchmesser der Ladungsträger. Daher führt eine Messung jenes Koeff. auf die Größe der Ionen. — Vf. benutzt Al-Rohre von 1,5; 3; 4,8; 7,6 cm Innendurchmesser u. variabler Länge (0—350 cm). Rechnung u. Rauchfadenversuch zeigen in den beiden weitesten Rohren bei konstanter Gasmenge eine laminare Strömung. Die relative Feuchtigkeit wird zwischen 24 u. nahezu 100% variiert. Die Ionen werden in einer Ionisationskammer durch ein Radiumpräp. erzeugt u. dann in einer Trennkammer durch elektr. Felder getrennt. Vf. verwendet die Strömungsmethode von Zeleny. Die Extrapolation auf den Schwächungskoeff. für reine Gasdiffusion erfolgt durch Messungen einmal bei abnehmender Ionendichte, dann (unabhängig) bei abnehmendem Rohrquerschnitt. Beide Verff. ergaben übereinstimmend für Luft die Schwächungskoeff. $\lambda_+ = (0{,}8 \pm 0{,}15)\ 10^{-3}$, $\lambda_- = (1{,}0 \pm 0{,}15)\ 10^{-3}$ in der Beziehung für den Ionenfluß $Q = Q_0 e^{-\lambda x}$; diese Werte gelten für einen mittleren Druck von 711 mm Hg, eine Temp. von 19,5° u. einen Gasdurchsatz von 1000 ccm/sec. Durch Vgl. mit den theoret. Werten folgt, daß das leichte *positive* Ion aus 2 oder 3 Luftmoll., das leichte *negative* Ion aus 2 H_2O- oder O_2-Moll. oder aus je einem H_2O u. O_2 besteht. (Helv. physica Acta 17. 147—58. 1944. Lausanne.) Zeise

A. Nineuil, *Elektronenemission und Oberflächenzustand.* Die den Betrieb von Kathodenstrahlröhren störende Emission von Elektronen bei kalter Elektrode ist auf die Oberflächenbeschaffenheit des Elektrodenmetalls zurückzuführen u. bleibt bei elektrolyt.

poliertem Metall im Gegensatz zum mechan. polierten aus. Für die Beurteilung des Reinheitsgrades der Oberfläche eignet sich die Beobachtung der Kathodenluminescenz. (Mét. Corrosion-Usure 19. (20). 17—20. Jan. 1944.) Hentschel

J. S. Smart und **A. A. Smith**, *Der Einfluß gewisser Elemente auf die Eigenschaften hochreinen Kupfers.* Vff. untersuchten den Einfl. einiger als Verunreinigung in *Kupfer* oft enthaltener bzw. absichtlich zur Verbesserung gewisser Eigg. zugesetzter Elemente auf *Leitfähigkeit* u. *Erweichungstemp.* sauerstofffreien u. sauerstoffhaltigen Kupfers. Als Zusatz wurden angewendet: bis 0,0343(%) *Silber*, bis 0,062 *Antimon*, bis 0,168 *Cadmium*, bis 0,050 *Zinn* u. bis 0,050 *Tellur*. Je 0,001% Zusatz erniedrigen im hartgezogenen Zustand die Leitfähigkeit bei *Ag* um 0,005, bei *Cd* um 0,008, bei *Sn* um 0,09, bei *Sb* um 0,16 u. bei *Te* um 0,23% I. A. C. S. Die Leitfähigkeitsverminderungen werden in den meisten Fällen durch Tempern ganz oder wenigstens teilweise beseitigt. Für den Einfluß auf die Erweichungstemp. gilt die gleiche Reihenfolge (Ordnung nach der Wertigkeit). Steigerung der Erweichungstemp. des Cu (140°) auf 300° wird erreicht durch: 0,034(%) *Ag*, 0,009 *Cd*, 0,007 *Sn*, 0,007 *Sb* oder 0,003 *Te*. Dies gilt bei Ag, Cd, Sb u. Te für sauerstofffreies u. sauerstoffhaltiges Cu, nicht aber bei Sn. Letzteres reagiert mit CuO zu SnO unter Ausscheidung desselben, so daß Sn-Zusätze bei sauerstoffhaltigem Cu nicht die Erweichungstemp. steigern. (Metal Ind. [London] 63. 150—53, 170—72. 10/9. 1943.) G. Günther

Marc Foex, *Untersuchung über die elektrische Leitfähigkeit der Oxyde von Titan Zinn und Cer in Abhängigkeit von der Temperatur und Gasatmosphäre.* Es wird die elektr. Leitfähigkeit von reinen, zu zylindr. Versuchskörpern gepreßten Oxyden der Metalle Ti, Sn, Ce sowohl in Form ihrer Dioxyde wie ihrer niederen Oxyde zwischen 20° bis 1200° gemessen. Der spezif. Widerstand ϱ gehorcht im allg. der Beziehung $\varrho = A \cdot e^{B/T}$ (T absol. Temp., A u. B für jedes Oxyd spezif. Konstanten). Für TiO_2, SnO_2 u. CeO_2 ist der spezif. Widerstand in neutralem Milieu (N_2 oder Vakuum) weit größer als in oxydierendem (O_2, Luft), was sich auf eine schwache Dissoziation dieser Oxyde in Abwesenheit von O_2 zurückführen läßt. Die Oxyde Ti_2O_3 (im Original Ti_3O_5!) SnO u. Ce_2O_3 sind bessere Leiter als ihre entsprechenden Dioxyde. Bei allen diesen Verbb. dürfte es sich um Elektronenleiter handeln. Es wird in diesem Zusammenhang das Leitvermögen dieser Oxyde im Vgl. mit der Farbänderung sowie mit demjenigen der übrigen Metalloxyde erörtert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 11. 6—17. Jan./Febr. 1944. Paris.) Hentschel

H. H. C. Tendeloo, G. J. Vervelde und **A. J. Zwart Voorspuij**, *Elektrochemisches Verhalten ionenaustauschender Stoffe. I. Potentialmessungen an Pflanzenwurzeln.* In Übereinstimmung mit den Literaturangaben sowie eigenen Messungen der Vff. reagiert das Potential von Pflanzenwurzeln sehr deutlich gegen Ionenkonzz. in dem die Wurzel umspülenden Medium. Die Wurzeln verschied. Nutzpflanzen verhalten sich danach wie ziemlich gute Kationenelektroden. Um die Beziehungen zwischen dem Wurzelpotential u. der Ionenkonz. im umgebenden Medium zu beschreiben, wird ein Austauschmechanismus in der Membran angenommen, der auf einem Donnan-Gleichgewicht zwischen Wurzel u. Medium beruht. Abweichend von der Theorie von Lundegårdh ergibt sich ein Verh. der Wurzel als Mischelektrode. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 63. 97—104. 1944. Wageningen, Landwirtschaftl. Hochschule.) Hentschel

H. A. Laitinen, *Das Potential der Ytterbium (3)-Ytterbium-(2)-ionenelektrode.* Da Yb (3)-Ionen in wss. Lsg. durch Zn nicht zu den Yb(2)-Ionen reduzierbar sind, kann das von Walters u. Pearce angegebene Elektrodenpotential von —0,578 V nicht zutreffen. Der Fehler ist auf die nicht zulässige Verwendung einer Pt-Indicatorelektrode zurückzuführen, weil sich in Yb(3)-Yb(2)-Salzlsgg. Mischpotentiale einstellen. Auf Grund der anod. Lsg. des Yb in verd. Amalgamen nach der polarograph. Meth. u. des Vgl. mit der Red. von Yb(3)-Ionen an einer Hg-Oberfläche wird geschlossen, daß das Potential der Yb(3)-Yb(2)-Ionen-Elektrode zwischen —1,05 u. —1,169 V liegen muß. Da die Red. am Hg nahezu reversibel erfolgt, ist der letztere Wert der weitaus wahrscheinlichere. Das Halbwellenpotential von Yb-Amalgam, das in eine Yb(3)-Salzlsg. tropft, beträgt —1,15 V. Dieser Wert wird als wahrscheinlichster Wert für das Normalpotential der Yb-Ionenelektrode angesehen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1133—35. 8/5. 1942. Urbana, Ill.) Hentschel

Pierre Jolibois, *Neue Bemerkungen zur Elektrolyse.* Zusammenfassender Bericht des Vf. über seine Unterss. über die Bedeutung einer die Elektroden bedeckenden W.-Schicht u. über die Funkenelektrolyse. (Bull. Soc. philomath. Paris 124. 164—80. 1942/43.) Hentschel

J. Heyrovský und **J. Forejt**, *Oscillographische Polarographie.* Unter den polarograph. Erscheinungen der Elektrolyse mit einer polarisierten Hg-Elektrode durch An-

wendung einer Wechselstromspannung u. des Elektronenstrahloscillographen sind für analyt. Zwecke die Potential-Zeit-Kurven am aussichtsreichsten. Neben der tropfenden Elektrode wurde als polarisierbare Elektrode auch eine strömende Elektrode benutzt, die einen dünnen Hg-Strahl von 1—2 at aus einer 0,1 mm weiten Capillare schräg durch die (5 mm hohe) Untersuchungslsg. spritzt. Mit dieser strömenden Elektrode wird im Gegensatz zur Tropfelektrode ein stillstehendes Bild erhalten. Als empfindlichstes Oscillogramm wurde die Darst. des ersten Differentialquotienten (Ableitungskurve) der Potential-Zeit-Kurve dV/dt eingeführt. Damit können Depolarisationen in Konzz. bis zu 10^{-4} n. erfaßt u. quantitativ bestimmt werden, wodurch sich die Ableitungskurve zu analyt. Zwecken verwenden läßt. Die dazu erforderliche Versuchseinrichtung u. Schaltung wird beschrieben. Es wurde festgestellt, daß sich die meisten Metalle etwa gleich schnell u. alle bei steigender Frequenz der Wechselspannung langsamer abscheiden. Die Wechselspannung des Leitungsnetzes von 50 Hz. eignet sich zu den meisten Unterss. am besten. Über 1600 Hz. macht sich keine Abscheidung mehr bemerkbar. Die anod. Rk., bei der Cl^- oder CN^--Ionen mit Hg-Ionen reagieren, verschwindet bereits bei 500 Hz; Zn scheidet sich am schnellsten aus ammoniakal., weniger aus sauren u. am wenigsten aus alkal. Lsgg. ab. Cd wird aus KCN-Lsg. viel langsamer als aus sauren oder alkal. Lsgg. abgeschieden. Werden statt des reinen Hg in der Tropfelektrode verd. Amalgame (ca. 0,003%) angewendet, so erhält man dieselben Potential-Zeit-Kurven wie beim Abscheiden von Metallionen. Wenn in der Lsg. Ionen anwesend sind, welche in die Lsg. eintretende Metallionen des Amalgams niederschlagen sollen, treten Übersättigungserscheinungen auf. (Z. physik. Chem. 193. 77—96. Okt. 1943. Prag, Deutsche Karls Univ.) Hentschel

Paul Lacombe, *Die Passivität der Metalle.* Allg. Übersicht unter bes. Berücksichtigung der Oxydfilmtheorie. (Rev. Métallurg. 40. 257—65. Sept. 1943.) Hentschel

V. Čupr, *Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle.* II. (I. vgl. C. 1943. II. 1786.) Als Fortsetzung des 1. Teils wird zunächst das Zeitgesetz der Passivierung von W. J. Müller behandelt, an dem einige rechner. Mängel beseitigt werden. Ferner wird die Beziehung für das Flächenbedeckungsgesetz für den Fall ergänzt, daß sich zwischen der Bedeckungsschicht u. ihren Poren ein Lokalelement ausbildet. Die abgeleitete Gleichung wird im Hinblick auf ihren Wendepunkt, dessen Lage zusammen mit ihren Koordinaten einen Schluß auf den Verlauf der Passivierung einer Elektrode zuläßt, besprochen. Das Tiefenbedeckungsgesetz von Müller wird ebenfalls für den Fall erweitert, daß zwischen der Schicht u. ihren Poren ein Lokalelement entsteht. Daran schließen sich Bemerkungen zu der Gleichung für das Gesamtpotential, zur Leitfähigkeit der Schicht u. zum Diffusionscharakter der Stromstärke des Lokalelementes. Auch wird die Frage der Existenz eines Lokalelementes auf Elektroden unter Berücksichtigung der Arbeit von Smits behandelt. (Korros. u. Metallschutz 20. 98—107. Febr. 1944. Brünn.) Hentschel

A_3. Thermodynamik. Thermochemie.

Mogens Pihl, *Die Grundgesetze der Thermodynamik.* Auf rein phänomenolog. Grundlage gelangt Vf. zu folgenden Sätzen: Das Gleichgewicht eines thermodynam. Syst. ist dadurch bestimmt, daß eine charakterist. Funktion der Parameter des Syst. ein Maximum (Entropie) oder ein Minimum (Potentiale) darstellt. Bei irreversiblen Änderungen nehmen diese Funktionen zu bzw. ab. Bei einem geschlossenen Syst. ist die Entropie eine solche charakterist. Funktion, während man für ein offenes Syst. mit konstanter Temp. als charakterist. Funktion entweder das Potential von Helmholtz (Vol. konstant) oder das von Gibbs (Druck konstant) benutzt. (Fysisk Tidsskr. 41. 117—37. 1943.) R. K. Müller

H. Greinacher, *Über reversible Kreisprozesse mit maximalem thermischem Wirkungsgrad.* Neben dem Kreisprozeß von Carnot (2 Isothermen u. 2 Adiabaten) gibt es, wenn man nicht nur 2 (wie hier), sondern beliebig viele Wärmebehälter zuläßt, unendlich viele umkehrbare Prozesse, die den maximalen Wirkungsgrad $\eta=(T_2-T_1)/T_2$ besitzen. Die einfachsten sind der Kreisprozeß von Clapeyron (2 Isothermen u. 2 Isochoren) u. ein analoger Kreisprozeß, der aus 2 Isothermen u. 2 Isobaren besteht. Allgemeiner ist es zur Erzielung des maximalen Wirkungsgrades *hinreichend*, daß der Kreisprozeß aus 2 Isothermen u. 2 Polytropen bestehe; erstere seien durch $1\rightarrow2$ u. $3\rightarrow4$, letztere durch $2\rightarrow3$ u. $4\rightarrow1$ bezeichnet. Vf. zeigt nun, daß jene Bedingung nicht *notwendig* ist, daß es vielmehr genügt, wenn die auf den Wegen $2\rightarrow3$ u. $4\rightarrow1$ abgegebenen bzw. aufgenommenen Wärmemengen gleich groß sind, was voraussetzt, daß die spezif. Wärme auf diesen Wegen eine reine Temp.-Funktion ist: $c=f(T)$. Dann ergibt sich wie im Falle

von 2 Isothermen u. 2 Polytropen die Beziehung $V_2/V_1 = V_3/V_4$ u. damit wieder $\eta = (T_2 - T_1)$, T_2, wie bei Carnot. Dabei darf c nur eine Funktion des Prod. pV sein (p = Druck), V = Vol.). Der Weg 2 → 3 kann dann beliebig gewählt werden; jedoch ist dadurch der Weg 4 → 1 vollständig festgelegt. Sind diese beiden Wege Polytropen im eigentlichen Sinne, dann liegt der Spezialfall c = const. vor. Die obigen „allgemeineren Polytropen" können als „Isoscaloren" bezeichnet werden; sie haben die allg. Gleichung $\varphi(p,V) = 0$, die sich nur selten in der expliziten Form $p = \psi(V)$ wird angeben lassen; die Kenntnis dieser Funktion ist aber für den Beweis des Vf. nicht erforderlich. — Ein spezieller Kreisprozeß mit dem maximalen Wirkungsgrad u. von bes. Einfachheit besteht nach Vf. aus 2 Isothermen u. 2 Geraden, die nach dem Nullpunkt der p,V-Ebene zielen, entsprechend der Verwendung von 2 Polytropen mit der spezif. Wärme $c = (c_p + c_v)/2$. (Helv. physica Acta 17. 133—38. 1944. Bern, Phys. Inst. d. Univ.) Zeise

G. Ribaud, *Thermodynamische Konstanten der Gase bei hohen Temperaturen.* Überblick über die Definitionen der wichtigsten thermodynam. Funktionen, wobei Vf. die neuerdings üblich werdenden Symbole u. Begriffe gebraucht: (E_i = Energie = f(T,V), H = Enthalpie = f(T,P), F = E—TS = freie Energie, G = E + PV — TS = H — TS = F + PV = freie Enthalpie, S = Entropie, C_p, C_v = Wärmekapazität bei konstantem Druck bzw. Vol. In einem weiteren Abschnitt werden einige bekannte thermodynam. Beziehungen abgeleitet. Die bei dem Übergang vom idealen zum realen Gaszustand erforderlichen Korrekturen der thermodynam. Funktionen werden, wie für mäßig hohe Drucke üblich, mit Hilfe der Zustandsgleichung von Berthelot abgeleitet u. mit einigen der Literatur (teilweise ohne Zitate) entnommenen Diagrammen u. Tabellen belegt. Die bekanntesten Methoden zur experimentellen Best. von C_p, C_v bzw. C_p/C_v werden angedeutet u. einige Ergebnisse tabellar. zusammengestellt (bei 20° u. 760 mm Hg bzw. $C_p = 0$ u. $C_v = \infty$). Auf Grund des Gleichverteilungssatzes der Energie wird die theoret. Zus. von C_v aus den Anteilen der Translation, Rotation u. Schwingung bei voller Anregung angegeben u. durch die graph. Darst. der Hauptschwingungsformen von CO_2 sowie H_2O erläutert; die Einflüsse der Zentrifugalstreckung (infolge der Rotation), der Anharmonizität der Schwingungen u. der Elektronenanregung werden nur erwähnt. Zum Schluß wird die statist. Berechnung der thermodynam. Funktionen mit Hilfe der Zustandssumme u. des grundlegenden Boltzmann-Planck-Ansatzes $S = K \ln W$ (W = thermodynam. Wahrscheinlichkeit) angedeutet (Wiedergabe der wichtigsten Formeln). Daß die hierin eingehenden Daten auf spektroskop. Wege gefunden werden, wird kurz erwähnt; Vf. gedenkt in einem weiteren Heft näher darauf einzugehen. (Actualités sci. Ind. 946. 50 Seiten. 1943. Paris, Sorbonne. Sep.) Zeise

G. Ribaud, *Erzwungene Konvektion der Wärme im Gebiete der laminaren Strömung.* Allg. Überblick für laminare Strömungsverhältnisse. Dieser Überblick stützt sich im wesentlichen auf bekannte Werke der deutschen u. angelsächs. Literatur; Vf. hat aber einige Näherungslösungen u. einige Bemerkungen beigesteuert, z. B. hinsichtlich der Beziehungen zwischen dem therm. Profil u. dem dynam. Profil, die er zur Definition der therm. Grenzschicht benutzt, in Analogie zur dynam. Grenzschicht von Prandtl. Es seien daher nur die Kapitelüberschriften wiedergegeben: I. Grundformeln der Wärme u. der kinet. Theorie der Gase. II. Strömung von Fluida. III. Konvektion der Wärme im laminaren Gebiet. IV. Anwendung der allg. Gleichung der Wärmeübertragung im stationären Gebiet. V. Konvektion der Wärme in einem zylindr. Rohr. VI. Beziehungen zwischen der Reibung u. der Konvektion. — Einige Tabellen der wichtigeren Zahlenwerte sind eingefügt, ebenso einige Diagramme. (Mém. Sci. physiques Nr. 40. 1—61. 1939. Paris.) Zeise

G. Ribaud und **E. Brun,** *Erzwungene Konvektion der Wärme im Gebiete der turbulenten Strömung.* Der frühere (vgl. vorst. Ref.) Bericht von Ribaud über die Wärmeübertragung durch Konvektion im laminaren Strömungsgebiet wird hier bzgl. des turbulenten Gebietes fortgesetzt unter der Voraussetzung, daß die Gesamtbewegung des Fluidums der Wand parallel ist. Als weitere Ergänzungen sollen in zwei anderen Heften derselben Sammlung die erzwungene Konvektion längs irgendwelchen Hindernissen (Zylindern, Ebenen), die normal oder schräg gegen die Geschwindigkeit der Gesamtbewegung gerichtet sind, sowie die natürliche Konvektion behandelt werden. — Auch der vorliegende Überblick stützt sich vorwiegend auf die deutsche u. angelsächs. Literatur. Die einzelnen Kapitel behandeln: I. Die Turbulenz. II. Die turbulente Reibung. III. Konvektion der Wärme, allg. Theorie. IV. Konvektion der Wärme, praktische Entwicklungen. — Zahlreiche Diagramme u. einige Tabellen. (Mém. Sci. physiques Nr. 46. 3—82. 1942. Paris.) Zeise

J. E. Garside, A. R. Hall und **D. T. A. Townend,** *Fließverhältnisse bei der Entstehung von Gasströmen.* Die Strömungserscheinungen u. Wirbelbildungen sowie die

beginnende Turbulenz beim Ausströmen von *Butan* u. *Propan* aus einem engen Rohr lassen sich mit dem Verf. der Momentschattenphotographie gut wiedergeben; bes. ist der sog. Overbeckscbe Wirbel deutlich zu erkennen. (Nature [London] **152**. 748. 25/12. 1943. Leeds, Univ.) Hentschel

J. W. Archbold, *Vorläufige Mitteilung über die Kondensation in Form von Wolken und Tau.* Unter Anwendung der klass. statist. Mechanik wird die Berechnung der Verteilung der W.-Tröpfchen nach ihrer Größe durchgeführt u. das Wachsen der größeren auf Kosten der kleineren behandelt. (London, Edinburgh Dublin philos. Mag. J. Sci. [7.] **34**. 632—42. Sept. 1943. Lagos.) Hentschel

Ch. Chorower, *Verdampfung von Salzlösungen in Beziehung zu meteorologischen Daten. Gradmäßiger Verdampfungskoeffizient in den Salinen der Spanischen Salinenunion.* Auf Grund geeigneter Kenngrößen für die Verdunstung von Salzwasser beschreibt Vf. Unterss., die in den Jahren 1928—30 in verschied. Salinen der Spanischen Salinenunion gemacht wurden. Vf. zeigt die Abhängigkeit des „Verdunstungskoeff." verschied. starker Lsgg. von der Feuchtigkeit, dem Wind u. der Jahreszeit auf. Der Verdunstungskoeff. wird bei n. meteorolog. Bedingungen bei Erhöhung der D. bis 25° Bé kleiner, bei DD. zwischen 25 u. 30° Bé bzw. 30 u. 34° Bé deutet diese Abhängigkeit auf eine Bevorzugung von NaCl bzw. $MgSO_4$ in der Salzlsg. hin. (An. Física Quím. [5] (3). **37**. 69—113. Jan.-Febr. 1941.) Graff

A_4. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

J. J. Bikerman, *Kolloidchemische Neuigkeiten des letzten Jahres.* Krit. Besprechung des Buches von Brunauer über die Adsorption von Gasen u. Dämpfen sowie der Veröffentlichungen von Bach u. Rabinowitsch über Kataphorese, ferner von Rigden sowie Jones u. Barlow über Teilchengrößenbestimmung. (Chem. Age **50**. 63—65. 8/1. 1944.) Hentschel

Harry B. Weiser und **Max F. Roy,** *Der Mechanismus der Bildung des Kohlschütterschen Silbersols.* II. (I. vgl. C. **1934**. I. 1628.) Stabile u. ziemlich reine monodisperse Silberhydrosole werden durch Red. ultrafiltrierter Lsgg. von Ag_2O mit CO in Gefäßen aus geschmolzenem Quarz oder Pyrexglas gewonnen, während Kohlschütter nur polydisperse, unstabile Hydrosole bei der Red. der Lsg. von Ag_2O mit suspendierten Teilchen von Ag_2O durch CO erhielt. Die unter geeigneten Bedingungen durch Red. von Ag_2O mit CO erhaltenen Silbersole sind aus folgenden Gründen reiner u. gleichmäßiger als die durch Red. mit H_2 gewonnenen Sole: Die Red. mit CO läßt sich mit ultrafiltrierten Lsgg. von Ag_2O durchführen, während die Red. mit H_2 nur in Ggw. von festem Ag_2O erfolgt. Ferner verläuft die Red. mit CO vollständig, während die Red. mit H_2 unvollständig bleibt u. zu Solen mit aus Gemischen von Ag u. Ag_2O bestehenden Teilchen führt. (J. physic. Chem. **47**. 325—29. April 1943. Houston, Texas, Rice Inst.) Hentschel

Martial-Félix Taboury und **Jean Salvinien,** *Stöchiometrische Natur einer Dispersion, die durch einen schwerlöslichen anorganischen Niederschlag geschützt wird.* Neben der bekannten Schutzwrkg. mancher Koll. können diese auch durch ihre Ggw. das Ausfallen schwerlösl. Ndd. verhindern. Es besteht dabei für die Konz. an dem zu dispergierenden unlösl. Nd. eine scharf definierte Fällungsschwelle, die in genügend verd. Systemen von der Temp. unabhängig ist. Am Beispiel des durch Gelatinezusatz verhinderten Nd. von $Fe(OH)_3$ werden die Verhältnisse näher untersucht, u. es wird gefunden, daß 1 Mol $Fe(OH)_3$ bei der Fällungsschwelle mit 130 g Gelatine zu einem Komplex zusammentritt, für den eine stöchiometr. Zus. wahrscheinlich ist. Es wird angenommen, daß das $Fe(OH)_3$ von den Restvalenzen der Kettenglieder der Gelatine, —NH—C(R)H—CO—, gebunden wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **217**. 266—68. 6.–27/9. 1943.) Hentschel

Dikran Dervichian, *Micellarstruktur der Seifenlösungen und der Mechanismus der Umwandlungen Sol-Gel, Gel-Koagel.* Im Gegegensatz zur Auffassung von Stauff, wonach man in Seifenlsgg. je nach ihrer Konz. das Vorliegen von zwei verschied. Teilchenarten anzunehmen hat, zeigt Vf., daß man die Erscheinungen auch mit einer einzigen Micellenart (als Doppelelementarlamelle aufgefaßt) erklären kann. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **217**. 299—301. 6.–27/9. 1943.) Hentschel

R. P. Mitra und **K. C. Ghosh,** *Einfluß von Nichtelektrolyten auf das* pH *und die spezifische Leitfähigkeit von Säuretonsolen* (vgl. C. **1944**. I. 924). Zusatz von geringen Mengen A. zu einem Säuretonsol, bei dessen Aufbereitung die organ. Verunreinigungen noch nicht restlos durch Behandlung mit 6%ig. H_2O_2 entfernt worden sind, führt zu einem steilen Anstieg der spezif. Leitfähigkeit u. einem entsprechenden Abfall seines pH-Wertes. Mit steigender Alkoholkonz. erreicht die Leitfähigkeit ein Maximum (der

p_H-Wert ein Minimum) u. fällt dann rasch zu einem konstanten Endwert ab. Außerdem sind die beobachteten Effekte zeitlich veränderlich, so daß man eine Rk. zwischen dem Tonsol u. dem A. annehmen muß. Eine Auslaugung von Säuren durch A. kommt hierbei nicht in Betracht. (J. Indian. chem. Soc. 19. 399—400. Sept. 1942. Kalkutta, Univ.) Hentschel

Ole Lamm, *Über den molaren Reibungskoeffizienten in Lösungen assoziierter und solvatisierter Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung der Diffusionstheorie.* In früheren Arbeiten des Vf. über die Diffusionstheorie wurden Reibungskoeff. eingeführt, die eine Art mittlerer Reibung pro Mol bedeuten, falls die betreffende Komponente in verschied. Molekelarten vorliegt, wie sie bei Assoziation u. Solvatisierung auftreten. Um die Art dieser Mittelwertbldg. kennen zu lernen, wurden Berechnungen für den Fall ausgeführt, daß in einem Zweikomponenten-Syst. die eine Komponente in verd. Lsg. diffundiert. Weiter wurde gezeigt, daß unter idealen Verhältnissen der mittlere Reibungskoeff. der Diffusion mit demjenigen übereinstimmt, der für die Sedimentationsgeschwindigkeit der verd. Komponente bestimmend ist. Diese für Mol-Gewichts-Best. durch Diffusion u. Sedimentation grundlegende Übereinstimmung setzt voraus, daß die partiellen, spezif. Voll. der Assoziate oder Solvate einander gleich sind. Ähnliche Übereinstimmung ist zwischen Diffusion u. Ionenbeweglichkeit unter idealen Verhältnissen vorhanden, was für die Gültigkeit der Diffusionstheorie von Nernst notwendig ist. Wichtig für die allg. Diffusionstheorie ist auch, wie der in ihr enthaltene thermodynam. Faktor den Assoziations- bzw. Solvatationsprozeß berücksichtigt. Die Theorie gestattet, in Kombination mit der Berechnung des mittleren Reibungskoeff. eine möglichst einfache Berechnung des Diffusionskoeff. der Lösung. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 18. Nr. 10. 1—11. 6/4. 1944. Uppsala, Univ.) Hentschel

Ole Lamm, *Notiz über die Ladungseffekte bei Sedimentations- und Diffusionsmessung und die Molekulargewichtsbestimmung an hochmolekularen Metaphosphaten.* (Vgl. C. 1944. II. 726.) Die früher vom Vf. aufgestellte Theorie der Mol.-Gewichts-Best. durch Sedimentations- u. Diffusionsmessungen geladener Substanzen wurde in prakt. wichtiger Beziehung ergänzt u. die Übereinstimmung im Ladungseinfl. bei Mol.-Gewichts-Best. durch Gleichgewichtsmessung u. durch Sedimentations- bzw. Diffusions-Messung hervorgehoben. Durch Messungen des spezif. Leitvermögens an einem hochmol. Kaliummetaphosphat wurde gezeigt, daß die Ladung sehr wohl nicht zu vernachlässigende Werte haben kann. Ein großer Ladungseinfl. auf die Mol.-Gewichts-Best. ist jedoch nicht wahrscheinlich. (Ark. Kem., Mineral. Geol:, Ser. A 18. Nr. 8. 1—7. 13/4. 1944.) Hentschel

Ole Lamm, *Diffusions- und Sedimentationsuntersuchungen über den Lösungszustand einiger anorganischer Säuren.* Vf. untersucht mit Hilfe von Diffusionsmessungen den Dispersionszustand folgender anorgan. Säuren bei 20° in wss. Lsgg.: *Metaborsäure, Metatellursäure* (auch in konz. H_2SO_4), *Phosphormolybdän-* u. *Phosphorwolframsäure* (auch in A.) u. *Molybdänsäure.* Metawolframsäure wurde nur in alkohol. Lsg. untersucht. Aus den Diffusionsdiagrammen u. den aus Diffusionskoeff. u. Zähigkeit berechneten hydrodynam. Radien geht hervor, daß bei den untersuchten Säuren die Teilchengröße die für Kolloide charakterist. Größe nicht erreicht. (Svensk kem. Tidskr. 56. 37—53. Febr. 1944. Uppsala, Univ., Phys.-chem. Inst.) M. Schenk

A. H. Nissan, *Siedepunkt und Viscosität.* Bemerkungen zu der Mitt. von Dutta (C. 1944. II. 623) u. Hinweis auf eine früher angegebene Gleichung des Vf. (C. 1939. II. 1248), in der der log der Viscosität u. ihre Aktivierungsenergie als Potenzreihe von $T/T_{Kp.}$ dargestellt wird. (Nature [London] 152. 630. 27/11. 1943.) Hentschel

Victor Volkovisky, *Untersuchungen über die durch Wärmekonvektion hervorgerufenen Flüssigkeitswirbel.* Vf. untersuchte mit Hilfe einer ausführlich beschriebenen Versuchsanordnung mit kinematograph. Registrierung die Erscheinungen, die beim Fließen von Fll. mit verschied. Viscosität (W., A., Mineralöl, Paraffin) u. verschied. Geschwindigkeit in dünner Schicht über eine schräge, von unten beheizte Wanne auftreten. Es bilden sich dabei eigentümliche Streifungen, die in einzelne Polygone unterteilt sein können. Auch eine Theorie dieser Wirbel im Anschluß an die Unterss. von Bénard, Rayleigh u. Vernotte wird mitgeteilt. Anhangweise wird die verwandte Erscheinung der fransenartigen Bänderung beim Herabfließen von viscosen Fll. behandelt. Bzgl. näherer Einzelheiten siehe Original. (Publ. sci. techn. Ministère de l'Air Nr. 151. 1—97. 1939.) Hentschel

B. Anorganische Chemie.

George W. Watt, William B. Leslie und **Thomas E. Moore**, *Untersuchungen mit flüssigem Ammoniak.* Fortschrittsbericht für das Jahr 1942. (Chem. Reviews 32. 219 bis 29. April 1943.) Hentschel

Vincenzo Caglioti, Giordano Giacomello und Ennio Bianchi, *Strukturanalyse und chemische Bindungen. Untersuchungen über Polymetaphosphate: Natriumtrimetaphosphat.* (Vgl. C. 1942. I. 3176.) 1. *Darst. von Trimetaphosphat*: Ein Gemisch von 1 Tl. Natriumorthophosphat $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ u. 3 Teilen Ammoniumnitrat NH_4NO_3 wird 6 Stdn. bei 300° erhitzt, die schwammige M. erkalten gelassen, H_2O zugeführt, zu einem Brei im Mörser verrieben. Das lösl. Trimetaphosphat $Na_3(PO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ wird durch Filtrieren von den weniger lösl. übrigen Polymeren getrennt u. aus der Lsg. durch Zusatz von 2 bis 3 Teilen Alkohol bei 95° wieder ausgefällt. Gelatinöser Nd. Durch Auflösen in wenig W. u. Ausfällen mit tropfenweisem A.-Zusatz unter energ. Rühren bis zu leichter Opalescenz u. einigen Stdn. Stehenlassen bei 10—15° wird das Triphosphat in schönen, großen Krystallen erhalten, die nach Tagen, beim Liegen im Exsikkator, das Krystallwasser verlieren u. dabei pulverförmig zerfallen. Die wss. Lsg. von $Na_3(PO_3)_3 \cdot 6H_2O$ gibt, mit einer wss. Strychninsulfatlsg. behandelt, schöne weiße Krystalle von seidenartig glänzendem Aussehen. Dieses Strychnintrimetaphosphat besitzt die Formel $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_3 \cdot H_3(PO_3)_3$ u. den F. = 234° u. ist in W. von 18° in Mengen von 2,13% löslich — 2. *Krystallograph. Konstanten.* Trigonale Prismen, unter dem Polarisationsmikroskop von triklinem Aussehen. Gitterkonstanten aus Oscillationsdiagrammen u. Weissenbergaufnahmen: a = 8,41 Å, b = 10,92 Å, c = 9,86 Å, $\alpha = 67°51'$, $\beta = 92°6'$, $\gamma = 106°10'$. Dichte = 1,786; die Elementarzelle enthält 2 Molekeln. Raumgruppe wahrscheinlich P_1. Die Verb. ist strukturell aus $(P_3O_9)'''$-Gruppen, Na-Ionen u. H_2O-Molekeln aufgebaut. — 3. *Die Lage der Atome in der Zelle*: Tabellar. werden die Parameter der 3 Na-Ionen, der 3 P-Atome, der 9 O-Atome u. der O-Zentralatome der H_2O-Molekeln wiedergegeben, u. zwar in Zahlenwerten, die der Projektion auf die ac-Ebene entsprechen. Es wird die Form u. die Dimension der P_3O_9-Gruppe diskutiert u. der Mechanismus besprochen, der zur Polymersation der $(PO_3)'$-Ionen führt. Der Abstand der O″-Ionen u. Na-Ionen, die zur gleichen Molekel gehören, ist ungefähr gleich dem, der zwischen Ionen verschied. Molekeln auftritt. Vff. bringen noch eingehende Intensitätsberechnungen sowie das Patterson-Diagramm zum Beweis der angegebenen Struktur. (Atti R. Accad. Italia, Rend. Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [7.] 3. 761—75. 1942.) Erna Hoffmann

A. Chrétien und R. Rohmer, *Untersuchungen über die Oxydation von Salzen des zweiwertigen Eisens durch Luft.* Es werden die Bedingungen der Luftoxydation von $FeCl_2$, $FeSO_4$ u. einigen anderen Salzen des zweiwertigen Eisens untersucht. — 1. *Eisen(II)-chlorid*: Die zu oxydierende Lsg. enthält $FeCl_2$, Essigsäure sowie als Puffersubstanz Ca-Acetat. Der Oxydationsverlauf ist unabhängig von der Konz. irgendeines der 3 Lösungskomponenten. Die Oxydation wird um so langsamer, je fortgeschrittener sie ist. Die Oxydationsgeschwindigkeit ergibt sich als Folge sehr vieler Faktoren. Eine einfache Proportionalität zwischen ihr u. der jeweils vorhandenen Fe^{++}-Menge existiert nicht. Der Zusatz von Essigsäure hemmt zunächst die $FeCl_2$-Oxydation u. begünstigt sie in den weiteren Phasen der Reaktion. Günstig wirkt ein Essigsäurezusatz erst in einer Menge von mehr als 40 Gewichts-%. Der Einfl. der Säurekonz. ist um so ausgeprägter, je geringer die jeweilige Versuchszeit ist. Der Einfl. der Essigsäure ist am geringsten, wenn sie in einer Konz. von ungefähr 15 Gewichts-% vorliegt. Es bildet sich dann eine Komplexverb., deren Zus. aber nicht näher untersucht wird. Auch die Oxydationsgeschwindigkeit des Fe^{++} zeigt in Abhängigkeit von der Acetatkonz. ein Minimum, doch ist dieses weniger ausgeprägt. Bei gleicher Säurekonz. steigt jedoch die Oxydationsgeschwindigkeit stark mit steigender Acetatkonz. an, u. zwar ist der Anstieg beträchtlicher als bei gleichprozentualem Anstieg der Säurekonzentration. Der %-Satz des durch Luft oxydierten Fe sinkt, bei gleichen Versuchszeiten, rasch u. linear, wenn die Konz. der Lsg. an $FeCl_2$ ansteigt. Mit steigender Temp. wird auch die Oxydationsgeschwindigkeit des Fe^{++} größer. Sie beträgt z. B. in einer wss. Lsg. mit 1,8 Gewichts% $FeCl_2$, 5,7 Gewichts% Ca-Acetat, 28,6 Gewichts% Essigsäure nach 2 Stdn. 100% bei 75°, während die gleiche Lsg. bei 20° nach der gleichen Zeit nur 16% beträgt. Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt zu mit der Strömungsgeschwindigkeit der durchgeleiteten Luft. Dieser Einfl. ist jedoch wenig ausgeprägt. Sodann wird die Darst. u. die analyt. Best. des $FeCl_2$ beschrieben. Die Verwendung von anderen Katalysatoren als Ca-Acetat ergab, daß sämtliche weniger wirksam sind als dieses. Am nächsten kommt noch Manganlactat, weniger wirksam sind dann Manganacetat, Aktivkohle u. Vanadylacetat; $NaNO_2$ wirkt nur anfänglich stark beschleunigend. Ozon wirkt auf $FeCl_2$ selbst oxydierend ein, beschleunigt aber die Oxydationsrk. nicht, wirkt sogar der katalyt. Wrkg. von Mn-(II)-Salzen entgegen. — 2. *Eisen(II)-sulfat.* Die Verss. werden in gleicher Weise wie mit $FeCl_2$ unternommen. Als Katalysator wird an Stelle von $Ca(OOC \cdot CH_3)_2$ das $NaOOC \cdot CH_3$ verwendet. Die Versuchsergebnisse sowohl hinsichtlich des Einfl. der Konz. der Essigsäure, des Katalysators, des Sulfats u. der Temp. sind denen mit Chlorid analog. Die Oxydation wird mit laufendem Fortschreiten langsamer, ein Minimum der

Oxydation tritt wiederum bei den Kurven auf, die die Abhängigkeit von der Säurekonz. wiedergeben. Im ganzen verläuft die Oxydation, unter sonst gleichen Bedingungen langsamer beim $FeSO_4$ als beim $FeCl_2$. — 3. *Eisen (II)-acetat.* Diese Lsgg. werden sehr rasch durch Luft oxydiert, viel rascher als $FeSO_4$ oder selbst $FeCl_2$. — 4. *Eisen-(II)-bicarbonat.* Dieses Salz absorbiert selbst stark verd. Sauerstoff. Es ist als das Salz anzusehen, das am leichtesten oxydiert wird. — 5. *Natriumferropyrophosphat.* Das Salz absorbiert ebenfalls rasch O_2 aus der Luft unter Rotfärbung. — 6. *Eisen-(II)-cyanid.* Wss. Lsgg. dieses Salzes versuchten Vff. vergeblich durch Luft zu oxydieren. — Aus den Verss. ergibt sich im ganzen: Die Oxydation eines Fe(II)-Salzes allein (ohne Katalysator) ist prakt. in neutralem oder saurem Medium unmöglich. In bas. Medium kann sie stattfinden, jedoch wird dann Eisen gefällt. In Ggw. von Ca-Acetat wird eine Fe(II)-Salzlsg. auch in saurem Medium oxydiert, indem sich vorübergehend mit dem Acetat ein leicht oxydierbarer Komplex bildet. Im Falle des Fe(II)-Acetats u. des Fe(II)-Bicarbonats, die beide sehr rasch oxydieren, ist es nicht zu vermeiden, daß sich gleichzeitig ein Nd. bildet. (Ann. Chimie [11]. 18. 267—85. Okt./Dez. 1943.) Erna Hoffmann

Edmond Brun und **Jean Jaffray**, *Die Umwandlungspunkte der Krystalle von Kupfersulfatpentahydrat.* Auf Grund dilatometr. Messungen an in Toluol suspendierten Krystallen von $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ werden folgende drei Umwandlungspunkte (höherer Ordnung) beobachtet bzw. bestätigt gefunden: bei 28,90°; bei 34,85 u. bes. ausgeprägt bei 53,70°. Von diesen scharfen Spitzen abgesehen, verläuft die β-Temp.-Kurve regelmäßig ansteigend. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 217. 371—72. 4.-26./10. 1943.) Hentschel

Adolfo Ferrari, Raffaele Cecconi und **Luigi Cavalca**, *Über die Isomorphie der Hexachloroaurate von Elementen mit verschiedener Wertigkeit.* IV. Mitt. *über die Existenz der Hexachloroaurate* (III. vgl. C. 1942. II. 1217.) 1. *Cäsiumkupferhexachloroaurat* $Cs_4Cu(AuCl_6)_2$ (I). In 50 ccm $^1/_2$ konz. HCl werden 0,4 g CuO gelöst, 1,97 g Au als Goldchlorwasserstoffsäure zugefügt u. die Lsg. mit 13,44 g CsCl versetzt. Braune krystalline Verb., unter dem Mkr. aus Würfeln bestehend, wird 24 Stdn. in der Fl. ruhen glassen, abfiltriert, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. — 2. *Cäsiumzinkhexachloroaurat* $Cs_4Zn(AuCl_6)_2$ (II). Darst. analog unter Verwendung von ZnO an Stelle von CuO. Gelbes Pulver, das unterm Mkr. aus Octaedern besteht. — 3. *Cäsiumcadmiumhexachloroaurat* $Cs_4Cd(AuCl_6)_2$ (III): In 50 ccm halbkonz. HCl 0,86 g $CdCO_3$ lösen, mit dem gleichen Quantum Goldchlorid u. CsCl bis zur Fällung versetzen, im Vakuum über H_2SO_4 trocknen. Gelbe, octaedr. Krystalle. — 4. *Cäsiumquecksilberhexachloroaurat* $Cs_4Hg(AuCl_6)_2$ (IV). Zu einer warmen Lsg. von 100 ccm HCl (10%ig) 1,35 g $HgCl_2$ geben, mit 1,97 g Au in Form von Goldchlorwasserstoffsäure versetzen u. 13,46 g CsCl zufügen. Gelbe, octaedr. Krystalle. — 5. Die *Röntgenaufnahmen* ergaben für die 4 Verbb. die Gitterkonstanten: a = 10,40 Å für I, 10,40 Å für II, 10,63 Å für III u. 10,66 Å für IV. Die berechneten Dichten betragen für I: 4,177, für II: 4,182, für III: 4,046 u. für IV: 4,253. Die Elementarzelle enthält 2 Moleküle. Die Atomlagen werden teilweise angegeben. Aus den krystallograph. Angaben folgt, daß I u. II und III u. IV einander isomorph sind, sie sind ferner isomorph den früher bereits beschriebenen Verbb. $Cu_4Ag_2(AuCl_6)_2$, $Cs_4Au_2(AuCl_6)_2$, $Cs_4Hg_2(HgCl_6)_2$ u. $Cs_3Cd_2(CdCl_6)_2$ sowie den Doppelchloriden $CsCdCl_3$ u. $CsHgCl_3$. (Gazz. chim. ital. 73. 23—29. Jan. 1943. Parma, Inst. f. Allgem. Chem., Sondrio, Chem. Provinziallabor.) Erna Hoffmann

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Josef Hoffmann, *Uran in Kohlen und Torf.* Bestimmt wurde der Urangehalt einer Reihe von Torfen u. Kohlen verschied. Herkunft. Gefunden wurde, daß schwach vertorfte Pflanzen ähnliche Uranmengen wie lebende Pflanzen enthalten. Während der Vertorfung bzw. Verkohlung steigt die Uranmenge sowohl im Verkohlungsprodukt als auch in der Asche. (Chem. d. Erde 15. 277—82. 1943. Wien, Techn. Hochschule, Inst. f. chem. Techn. anorgan. Stoffe.) Gottfried

J. v. Steiger und **O. Bayramgil**, *Yenerit, ein neues Blei-Antimon-Sulfosalz aus Işikdağ (Türkei).* Unter Mitarbeit von **W. Nowacki.** Beschrieben wird ein Blei-Antimon-Sulfosalz aus der Erzlagerstätte von Işikdağ, das als neues Mineral erkannt wurde u. für das der Name Yenerit vorgeschlagen wird. Es tritt auf sowohl derb als auch in Form von sehr feinen Nadeln, allein oder verwachsen mit anderen Mineralien. Der Yenerit ist sehr plastisch, die Farbe grauschwarz, der Strich schwarz, die Härte 2—2,5 u. die Dichte 6,05. Unter dem Erzmikroskop hat das Mineral verglichen mit Bleiglanz einen charakterist. grünlichen Ton. Es zeigt in Öl deutlichen Pleochroismus, starke Anisotropieeffekte, keine Innenreflexe u. leicht schiefe Aus-

löschung. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die chem. Analyse ergab folgende Werte: Pb 57,32(%), Sb 23,60, As 1,83, S 17,06, Cu Spur, Fe Spur, Σ 99,81. Aus der Analyse ergibt sich die rationale Formel 11 PbS · 4 Sb_2S_3. — Eine Drehkrystallaufnahme ergab für die Nadelachse eine Identitätsperiode von 8,05 ±0,05 Å. Pulveraufnahmen zeigten große Ähnlichkeit mit denen von Boulangerit u. Falkmanit, sind aber von beiden deutlich verschieden. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 23. 616. 1943. Basel u. Istanbul.) Gottfried

Karl Hermann Scheumann, *Die deutsche Petrographie in den letzten zehn Jahren.* Zusammenfassende Übersicht. (Forsch. u. Fortsch. 20. 113—17. Mai 1944. Leipzig, Univ.) Klever

Marc Vuagnat, *Die Sandsteine von Taveyannaz des Tals von Illiez und ihre Beziehungen zu den Eruptivgesteinen der Gets.* Petrograph. Untersuchung. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 23. 353—426. 1943. Genf, Univ., Labor. f. Geologie.) Gottfried

H. M. Huber, *Die Kluftminerallagerstätten im südöstlichen Gotthardmassiv.* Untersucht wurden im südlichen Gotthardmassiv die Klüfte im Granit u. Granodiorit, im Amphibolit u. in den Orthogneisen. An Hand der Untersuchungsergebnisse wird versucht, den Einfl. der alpinen Gesteinsmetamorphose auf die Bldg. der Kluftlösungen u. den Krystallisationsverlauf in der Kluft zu erklären. Allg. ergibt sich, daß der Bldg. der Kluftminerallagerstätten alpin eine Tektometamorphose teils vorausgegangen ist, teils sie begleitet hat. Aus diesem Grund sind diese Lagerstätten von der magmat. Abfolge der oberkarbon. Granitintrusion zu trennen u. bzgl. ihrer Verbreitung unabhängig von der Gesteinsart. Es kann ferner der Stoffbestand der Kluftfüllung im wesentlichen aus dem Chemismus des Nebengesteines abgeleitet werden. Für die Art der Stoffbelieferung der Lsgg. ist wesentlich die Fazies des Nebengesteines bei beginnender alpiner Metamorphose. Bes. konzentrierte u. aktive Lsgg. entstehen, wenn im Verlauf der Metamorphose durch Feldspatzersetzung u. Chloritisierung reichlich Alkalien geliefert werden. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 23. 475—537. 1943.) Gottfried

Trygve Strand, *Ein Gneis-Amphibolitkomplex im Grundgestein in Valdres.* Bei den untersuchten Gesteinen überwiegen Ca u. Na stark gegenüber K, in den meisten Gest einen fehlt Kalifeldspat. Die Bestandteile u. Eigg. der Gesteine des Fundorts werden besprochen. (Norges geol. Unders. 1943. Nr. 159. 5—56. April.) R. K. Müller

Albert Streckeisen, *Zur Differentiation im Nephelinsyenitmassiv von Ditro [Rumänien].* Petrograph. Betrachtungen. (Bul. Laboratorului Mineral. genedoc. 1. 65—71. 1935.) Gottfried

F. J. Turner, *Die Entwicklung von Pseudostreifung durch metamorphe Differentiation in den Schiefern von Otago, Neuseeland.* Es wird gezeigt, daß es sich bei der bandartigen Struktur in den paläozoischen Schiefern der obigen Lagerstätten um eine Pseudostreifung handelt, die hervorgerufen worden ist durch metamorphe Differentiation als Folge einer chem. Mobilisation der leichter löslichen Bestandteile des Gesteins. (Amer. J. Sci. 239. 1—16. Jan. 1941. Dunedin, Neuseeland, Univ. of Otago.) Gottfried

D. Organische Chemie.

D_1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Fritz Günther, *Ein Beitrag zum Studium des Einflusses der Präparationsmethode auf das Übermikroskopbild bei einigen hochpolymeren organischen Stoffen.* Es werden Elektronenmikroskop- u. -beugungsaufnahmen verglichen, die nach verschied. Präparationsverff. von zwei einfach gebauten organ. Substanzen, Polystyrol u. polymerer ε-Aminocapronsäure, erhalten wurden. Die Unterss. führen zu keinen widersprechenden Vorstellungen über ihren strukturellen Aufbau. Bei guter Anpassung der Untersuchungsmeth. an die Eigenart des Versuchsmaterials kommt man mit dem Elektronenmikroskop durchaus zu brauchbaren Ergebnissen bei der Erforschung des submikroskop. Aufbaus der Materie. Gegenüber der reinen Übermikroskopie dürfte in Fragen der Strukturforschung die Elektronenbeugung künftig die größere Bedeutung erlangen, bes. da es jetzt möglich ist, die Präpp. im Elektronenmikroskop in definierter Weise zu erhitzen. (Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, A: Chemie, B: Chem. Techn. 1943. Nr. 47. 9—16. Leipzig, Univ., Mineralog. Inst.) v. Kügelgen

E. Franz, E. Schiebold und L. Wallner, *Übermikroskopische Beiträge zur Morphologie der Cellulose.* Es wird zuerst die Abhängigkeit der Elektroneninterferenzeffekte von der Bestrahlungsintensität u. -dauer gezeigt, die auf beträchtliche Veränderungen der Ausgangspräparate (Hydratcellulose) schließen läßt. Die Schichtdicke der Präpp.

schwankt zwischen 20 u. 2000 Å. Die Interferenzeffekte werden an Hand von Abb. gedeutet. Das Diagramm der Hydratcellulose ist nur bei einer sehr vorsichtigen, 3 Min. Belichtungszeit entsprechenden Objektbelastung einigermaßen ausgeprägt zu finden. Bei sehr starker Bestrahlung findet sich meist ein bestimmtes Enddiagramm. Dazwischen gibt es viele Übergänge. Anscheinend entstehen zahlreiche wasserärmere bis wasserlose Cellulosemodifikationen, die schließlich selbst in Glucosane o. ä. übergehen. Weiter wird berichtet über morpholog. übermkr. Unterss. an Cellulosepräpp. mit verschied. Polymerisationsgrad. Es wird die Frage nach geeigneteren Vorstellungen vom molekularen Bau der Cellulose aufgeworfen. (Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, A.: Chemie B.: Chem. Techn. 1943. Nr. 47. 114—124. Berlin-Zehlendorf, Forschungs-Inst. d. Zellwolle- u. Kunstseide-Ringes G. m. b. H., Leipzig, Physik. Abtlg. d. Mineralog. Inst., Berlin, Labor. f. Übermikroskopie d. Siemens & Halske AG.) v. Kügelgen

Charles C. Price, Robert W. Kell und **Edwin Krebs**, *Durch substituierte Acylperoxyde katalysierte Additionspolymerisation.* Es wird die Polymerisation von *Styrol* u. *Methacrylsäuremethylester* unter dem katalyt. Einfl. von *p-Brombenzoylperoxyd, Anisoylperoxyd* u. *Chloracetylperoxyd* näher untersucht. Für die Darst. der genannten Peroxyde nach Vanino u. Uhlfelder wird ein verbessertes Verf. — Arbeiten im heterogenen Syst. durch Zugabe einer benzol. Lsg. des Säurechlorids zu einer wss. Na_2O_2-Lsg. — mitgeteilt. Die mit den Peroxyden erhaltenen Polymerisationsprodd. werden hinsichtlich ihres mittleren Mol.-Gewichts auf Grund kryoskop. u. viscosimetr. Messungen gekennzeichnet u. enthalten durchschnittlich $^1/_2$—$2^1/_2$ Peroxydreste pro Makromolekül. Dies steht in völliger Übereinstimmung mit der Ansicht, daß die Peroxyde unter Zerfall in Radikale als Katalysatoren für die Additionspolymerisation wirken. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1103—06. 8/5. 1942. Urbana, Ill.)
Hentschel

P. H. Given, *Die freie Energie von Methyläther aus dem Methanol-Methylätherglеichgewicht* $2\,CH_3OH\ (Dampf) = CH_3OCH_3 + H_2O\ (Dampf)$. Unter Verwendung neuerer experimenteller Daten über das genannte Gleichgewicht wird die freie Energie des Methyläthers neu berechnet; als wahrscheinlichster Wert ergibt sich für den Standardzustand bei 25° u. 1 at $G^0_{298,1} = -28\,500$ cal. Der Wert ist 2150 cal höher als der bisher von Parks u. Huffman angegebene, die Hauptunsicherheit liegt dabei in der Verbrennungswärme des Methyläthers. (J. chem. Soc. [London] 1943. 589. Nov. Oxford, Dyson Perrins Labor.) Reitz

Pekka Heinänen, *Kinetische Studien über die alkalische Hydrolyse einiger ungesättigten Carbonsäureester.* Die Hydrolyse der Ester wird in 56 gewichts-%igem wss. Aceton bei 0, 15, 25 u. 40° titrimetr. verfolgt; Ausgangskonzz. sowohl an Ester wie an Alkali 0,05 n. Es ergeben sich folgende Werte für die bimol. Geschwindigkeitskonstanten bei 25° u. die Aktivierungsenergien: Capronsäuremethylester $k = 21{,}6 \cdot 10^{-3}$ l Mol^{-1} sec^{-1}, E = 12240 cal; Capronsäureäthylester $7{,}39 \cdot 10^{-3}$, 11870; Crotonsäuremethylester $6{,}87 \cdot 10^{-3}$, 14060; Crotonsäureäthylester $2{,}60 \cdot 10^{-3}$, 13440; Oxidohexensäuremethylester $CH_3—CH(O)—CH_2—CH = CH—COOCH_3$ $86{,}3 \cdot 10^{-3}$, 12920; Hydrosorbinsäuremethylester $66{,}4 \cdot 10^{-3}$, 11750; Sorbinsäuremethylester $5{,}15 \cdot 10^{-3}$, 14690; Sorbinsäureäthylester $1{,}86 \cdot 10^{-3}$, 14080. Für die ster. Faktoren P ergibt sich, daß die Äthylester wie allg. einen kleineren Wahrscheinlichkeitsfaktor haben; die Quotienten $P_{\text{Methylester}}/P_{\text{Äthylester}}$ haben folgende Werte: für Capronsäure 5,5, Crotonsäure 7,5, Sorbinsäure 7,7. Beim Vgl. verschied. Methylester ergibt sich, daß P um so kleiner ist, je beweglicher die Kohlenstoffkette ist: Capronsäure ($10^5 P = 7{,}47$) < Hydrosorbinsäure (9,73) < Crotonsäure (51,5) < Oxidohexensäure (94,6) < Sorbinsäure (111). Es scheint also, daß in einem starren Mol. der empfindliche Bereich leichter zu treffen ist als in einem sehr biegsamen. Der Einfl. der Stellung der Doppelbindung auf die Aktivierungsenergie wird erörtert. Beim Vgl. von Capronsäure- u. Crotonsäureester erkennt man, daß eine α-ständige Doppelbindung elektronenabstoßend wirkt. Umgekehrt wird bei einer β-ständigen Doppelbindung das Carboxyl-C-Atom infolge des induktiven Effektes positiver, woraus sich eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie ergibt, die aber kleiner ist als die Erhöhung durch eine α-ständige Doppelbindung. Bes. groß ist die Erhöhung, wenn in Konjugationsstellung zu der α-ständigen Doppelbindung eine 2. Doppelbindung steht wie bei der Sorbinsäure. Die Äthylester haben durchweg eine etwas kleinere Aktivierungsenergie als die entsprechenden Methylester. (Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenicae], Ser. A. II. Nr. 9. 3—13. 1943. Helsinki, Univ., Chem. Inst.) Reitz

Jean Taboury und **Élie Gray**, *Beitrag zum Studium der Wasserstoffbindung. Identifikation der Phasen durch ihre Röntgenspektren im System Antipyrin-Hydrochinon.* Das

Antipyrin (I) bildet mit Hydrochinon (II) zwei Verbb. im Verhältnis 2 I: 1 II, F. = 131° u. 2 I: 3 II F. = 127°. Die Mischungen mit Zuss. zwischen zwei der folgenden Phasen I, 2 I: 1 II, 2 I: 3 II u. II, geben Diagramme, die durch die Superposition der beiden sie begrenzenden Phasen gegeben sind. Für Raman-Aufnahmen sind die aus einer Schmelze stammenden Krystalle nicht geeignet, da sie gefärbt sind. Bei dem Vers., die Krystalle aus einer alkohol. Lsg. geeigneter Zus. durch Krystallsation zu gewinnen, ergaben sich trotz der richtigen Zus. ganz andere Aufnahmen. Bei 2 I: 1 II schmolzen die aus der alkohol. Lsg. gewonnenen Krystalle bei 127°, während die aus der Schmelze stammenden bei 131° schmelzen. Die Umwandlung der einen in die andere Modifikation ist möglich. Der Umwandlungspunkt liegt bei ungefähr 110°. Um die Verb. 2 I: 3 II zu erhalten, muß man mit einem Überschuß an II in der alkohol. Lsg. arbeiten. Wenn man dies unterläßt, so erhält man die bei 127° schmelzende Modifikation von 2 I: 1 II. Die FF. der beiden Verbb. sind trotz der verschied. Zus. gleich. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 217. 321—22. 4.–26/10. 1943.) Linke

Hermann Ziegenspeck, *Über die längspolarisierte Fluorescenz von Faserfärbungen.* Es wird die Fluorescenz einiger an Fasern adsorbierter Farbstoffe gemessen. Bei *Fluorescinkali, Uranin gelblich, 3-Oxypren- 5,8,10-trisulfonsaurem Na, Eosin gelblich, Corophosphin 0, Primulin Standard, Euchrysin 3 R,* wurde unverkennbar die totale Polarisation des Fluorescenzlichtes parallel zur Fasermicellierung beobachtet. Außer an der Oberfläche u. den bekannten Bruchstellen konnte in Querstellung des Nichol zur Faser kein Leuchten beobachtet werden. Da an diesen Stellen die Orientierung der Teilchen sowieso mangelhaft ist, ist dieser Effekt zu erwarten. Daß die Farbstoffteilchen in den Fasern gerichtet sind, konnte durch die Beobachtung des Dichroismus im durchfallenden weißen Licht bewiesen werden. Alle Farben ergaben positiven Dichroismus, d. h. die Färbung war bei paralleler Stellung zum Nichol dunkler im Tone, bei Querstellung dagegen heller oder farblos. Die besten Ergebnisse zeigten die oben angeführten Farbstoffe. Andere Farbstoffe färbten die Faser nur wenig an u. ergaben somit auch nur eine geringere Fluorescenz. Diese war aber eindeutig polarisiert. Die fluorescierenden Farbstoffe zeigen die Fluorescenz in der Längsrichtung ihrer Teile, die auch die Richtung der größten Absorption, d. h. der Färbung ist. Das Fluorescenzlicht ist in der Längsrichtung polarisiert. (Kolloid-Z. 106. 62—64. Jan. 1944. Augsburg, Marienapotheke.) Linke

G. D. Rieck, *Die Krystallstruktur von α-Bernsteinsäure.* α-Bernsteinsäure wurde hergestellt durch Schmelzen im Ölbad, langsames Abkühlen auf 170° u. nachfolgendes Abschrecken in Wasser. Die Säure bildet nadelförmige Krystalle nach der [001]-Achse, die sich leicht biegen lassen u. parallel der Nadelrichtung sehr gute Spaltbarkeit zeigen. Die Dreh- u. Weissenberg-Aufnahmen ergaben trikline Symmetrie mit den Elementarkörperdimensionen $a = 5{,}72 \pm 0{,}03$, $b = 6{,}85 \pm 0{,}02$, $c = 7{,}57 \pm 0{,}02$ Å; $\alpha = 106°10' \pm 20'$, $\beta = 116° \pm 20'$, $\gamma = 83° 20' \pm 20'$ mit 2 Moll. in der Zelle. Raumgruppe ist C_i^1—P^{-1}. Aus dem hohen Brechungsindex in der Nadelrichtung kann gefolgert werden, daß die Säuremoll. entlang der [001]-Richtung mit ihrer Längsrichtung angeordnet sind, was durch Patterson-Analysen bestätigt werden konnte. Die Parameter wurden nur angenähert bestimmt. Die Struktur ist nahe verwandt der Adipinsäure u. den höheren Homologen der geradzahligen zweibas. Säuren, ist aber verschieden von den Strukturen der β-Bernsteinsäure u. den beiden Formen der Oxalsäure. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 63. 170—80. 1943. Amsterdam u. Utrecht, Univ., Labor. f. Krystallographie u. van't Hoff Labor.) Gottfried

J. N. van Niekerk, *Die Krystallstruktur von 4,4'-Dinitrodiphenyl* $[C_{12}H_8(NO_2)_2]$. Geeignete Krystalle von 4,4'-Dinitrodiphenyl wurden erhalten durch langsame Verdampfung einer Lsg. in Essigsäureäthylester. Die so erhaltenen Krystalle sind bernsteinfarben u. bilden flache Platten oder dünne gestreckte Nädelchen. Die Brechungsindices wurden bestimmt zu $\alpha = 1{,}49$, $\beta > 1{,}78$, $\gamma > 1{,}78$. Aus Schwenkaufnahmen ergeben sich die Zelldimensionen $a = 3{,}77$, $b = 9{,}56$, $c = 15{,}39$ Å mit zwei Moll. in der Elementarzelle. Raumgruppe ist Pc. Die Struktur wurde bestimmt durch doppelte Fourier-Analyse mit Projektion auf die bc- u. ac-Ebene. Im Gitter bilden die Benzolringe regelmäßige Sechsecke mit einer Seitenlänge von 1,41 Å. Die beiden Ringe des Mol. sind koplanar mit einer gemeinsamen Achse; der C—C-Abstand zwischen den Ringen beträgt 1,42 Å. Die C—N-Bindungen liegen nicht in der Ebene der Benzolringe, sondern machen mit ihnen Winkel von etwa $\pm 22°$. Die beiden Abstände N—O sind nicht gleich, sondern betragen 1,14 u. 1,21 Å, der O—O-Abstand 2,00 Å. Die die Sauerstoffatome in den Nitrogruppen verbindenden Linien sind nahezu parallel zu der Ebene der Benzolringe, liegen jedoch etwa 0,42 Å oberhalb u. unterhalb dieser Ebenen. Die kürzeste

Entfernung O—CH benachbarter Moll. beträgt etwa 3,0 Å, die CH—CH etwa 3,6 Å. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 181. 314—29. 6/5. 1943. Kapstadt, Univ.) Gottfried

Dan Giuşcă, *Morphotroper Effekt, bedingt durch das Schließen gewisser spiranartiger Ringe.* Bestimmt wurden die Molekularvolumina u. die krystallograph. Konstanten der folgenden Substanzen: *Methylen-bis-dimethyldihydroresorcin, Cyclopropan-bis-dimethyldihydroresorcindispiran, Äthyliden-bis-dimethyldihydroresorcin, Methylcyclopropan-bis-dimethyldihydroresorcindispiran, Propyliden-bis-dimethyldihydroresorcin, Äthylcyclopropan-bis-dimethyldihydroresorcindispiran, Butyliden-bis-dimethyldihydroresorcin, Propylcyclopropan-bis-dimethyldihydroresorcindispiran, Isobutyliden-bis-dihydroresorcin, Isopropylcyclopropan-bis-dimethyldihydroresorcindispiran, Benzyliden-bis-dimethyldihydroresorcin, Phenylcyclopropan-bis-dimethyldihydroresorcindispiran, Phenyläthyliden-bis-dimethyldihydroresorcin, Methylen-bis-phenyldihydroresorcin, Propyliden-bis-phenyldihydroresorcin, Butyliden-bis-phenyldihydroresorcin, Isobutyliden-bis-phenyldihydroresorcin, Benzyliden-bis-phenyldihydroresorcin, Phenylcyclopropan-bis-phenyldihydroresorcindispiran, Propyldiphenyloktahydroxanthendion, Dibenzylmalonsäurediamid, Bis-dihydrocarbostyrylspiran, Methylamino-bis-diketohydrinden, Piperazin-bis-diketohydrindendispiran, Tetralin-bis-diketohydrindenspiran u. Diäthylamino-bis-diketohydrinden.* Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (Bul. Laboratorului Mineral. genedoc. 1. 1—26. 1935.) Gottfried

H. W. Douglas, *Das elektrophoretische Verhalten einiger Kohlenwasserstoffe und der Einfluß der Temperatur auf dasselbe.* An nach dem Dampfstrahlverf. hergestellten Emulsionen von *Dodecan, Hartparaffin, Hexan, Cyclohexan, $\Delta^{1,2}$-Octadecen, Bzl.* u. *Dekalin* wurde die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert verfolgt. Um auch Werte für diejenigen Stoffe zu erhalten, die keine genügend stabilen Emulsionen liefern, wurde der Kunstgriff angewendet, daß man Flüssigkeitsgemische mit einem geeigneten Trägerstoff (Dodecan) in Tröpfchenform dispergierte. Es zeigt sich, daß die Affinität für Hydroxylionen bei einer Grenzfläche KW-stoff–W. für die verschied. Arten von KW-stoffen (paraffin. u. aromat.) verschied. ist. Für die paraffin. KW-stoffe Dodecan u. Hartparaffin ergeben sich im Temp.-Gebiet von 25 bis 40° prakt. zusammenfallende ζ-p_H-Kurven. Die Adsorptionswärme für OH^--Ionen errechnet sich zu ca. 800 cal für 1 g-Ion adsorbiertes Hydroxyl. (Trans. Faraday Soc. 39. 305—11. Nov. 1943. Liverpool, Univ.) Hentschel

B. Amphoux, *Versuche über die selektive Adsorption bei binären und ternären Gemischen von Dämpfen organischer Verbindungen.* Zunächst folgt eine theoret. Einführung. Experimentell werden untersucht die Adsorptionen der Dampfgemische von: *W.* u. *A.* (I), *W.* u. *n-Propylalkohol* (II), *W.*, *A.* u. *Methanol* (III), *W.*, *A.* u. *n-Butylalkohol* (IV), *Bzl.* u. *Cyclohexan* (V), *o-* u. *m-Xylol* (VI), *A.* u. *Bzl.* (VII), *A.*, *W* u. *Bzl.* (VIII), *Amylalkohol*, der isomeren akt. Amylalkohol enthält, sowie Bzl., das Thiophen enthält. Die Verss. wurden durchgeführt nach der dynam. (Md) u. stat. (Ms) Meth., sowie nach der dynam. Meth. mit veränderlicher Geschwindigkeit. App. u. Versuchsanordnung werden angegeben. Als Adsorbens wurde eine *Kokosnußkohle* (IX) verwendet, die bei 900° mit W.-Dampf aktiviert wurde. Aschengeh. 3%. Schließlich wurde noch nach **Md** u. **Ms** eine Adsorption des Syst. W.- u. A.-Dampf durchgeführt an *Silicagel* (X). Aus sämtlichen Verss. wird erkannt, daß eine grundsätzliche Trennung gemacht werden muß zwischen **Md** u. **Ms**. Es können gänzlich gegensätzliche Ergebnisse auftreten. Für Syst. I ergibt sich bei der Adsorption an **IX** nach **Md** eine Anreicherung des Dampfes von A., während nach **Ms** eine solche von W. festgestellt wird. Aus den Verss. nach **Md** mit verschied. Geschwindigkeiten zeigt sich, daß von **IX** das W. in stärkerem Maße adsorbiert wird als der A., daß jedoch die Adsorptionsgeschwindigkeit von A. größer ist als diejenige von Wasser. Für Syst. II wird das gleiche Verh. bei **Md** u. **Ms** festgestellt wie für I. Allg. wird erkannt, daß das W. nach **Ms** bedeutend stärker adsorbiert wird als Methanol, A. u. Propanol. Die Unterschiede verringern sich in dem Maße, wie das Mol. des Alkohols größer wird. Bei **Md** wird für Syst. III eine deutliche Anreicherung von A. bei der adsorbierten Phase festgestellt, während bei IV Anreicherung von Butylalkohol stattfindet. Bei Syst. V ergibt sich bei **Ms** infolge der fast gleichen Kp.-Werte der Komponenten keine Anreicherung irgendeines Stoffes, wohl aber nach **Md** infolge der verschied. Adsorptionsgeschwindigkeiten der beiden KW-stoffe. Syst. VI ergibt für keine der beiden Methoden irgendwelche getrennte Adsorption. Für Bzl. zeigt sich eine höhere Adsorptionsgeschwindigkeit als für Cyclohexan u. für die Alkohole. Im Syst. VII wird nach **Md** eine für Bzl. höhere Adsorption ermittelt, während nach **Ms** der A. in der adsorbierten Phase angereichert wird. Ähnlich reichert sich beim Syst. VIII nach **Md** das Bzl. in der adsorbierten Phase an. Weiter wurden die Adsorptionsverhältnisse untersucht des Syst. I bei Anwendung von X als

Adsorbens. Die Affinität von X gegenüber W. ist größer als gegenüber Alkohol. Nach Ms wird eine Anreicherung von W. in der adsorbierten Phase festgestellt, während nach Md die gleichen Ergebnisse, u. diese fast quantitativ, erhalten werden. Hier liegen die Verhältnisse umgekehrt wie bei IX als Adsorbens. Die Adsorptionsgeschwindigkeiten der W.- u. A.-Dämpfe scheinen für X ziemlich ähnlich zu sein. (Ann. Chimie [11.] 19. 5—57. Jan./März 1944.) Boye

D_2. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Heinz Hunsdiecker, *Beiträge zur Kenntnis makrocyclischer Ringsysteme.* IV. Mitt. *Die Synthese des Zibetons.* 2. *Darstellung der trans- und cis-Octadecen-[9]-disäuren-[1,18]* (III. bzw. 1. vgl. C. 1943. I. 2290.) Von der für die Synth. des Zibetons nach dem Ziegler-schen Ringschlußverf. notwendigen Octadecen-(9)-disäure-(1,18) (I) wurden zwei verschied. Formen dargestellt. Die höher schmelzende α-I entstand bei der Malonesterkondensation aus der α-Form der 16-Bromhexadecen-(9)-säure-(1) (II). Die niedriger schmelzende β-I wurde auf zwei verschied. Wegen erhalten. Der erste führte von α-I über die eine Form der Dioxysäure III, die aus α-I bei der Oxydation mit H_2O_2-Eisessig entstand, u. die hieraus erhältliche Dibromsäure, welche bei der Br-Abspaltung β-I lieferte. Bei dem anderen Weg wurde II durch eine Reihe von Rkk. in die β-Form übergeführt u. aus dieser durch eine Malonestersynthese β-I aufgebaut. Zur Umwandlung in die andere Form wurde α-II mit H_2O_2 zur hochschmelzenden Dioxybromsäure IV oxydiert u. diese durch Austausch des Br gegen eine OH-Gruppe in eine von der natürlichen verschied. Form der Aleuritinsäure übergeführt. Diese höher schmelzende α-Aleuritinsäure ergab entsprechend nach dem in der III. Mitt. beschriebenen Verf. β-II. — α-I u. α-II besitzen höchstwahrscheinlich trans-Konfiguration u. die β-Säuren folglich cis-Konfiguration, wofür u. a. die Lage ihrer FF. u. die der FF. ihrer Methylester spricht. Aus dem Verh. der beiden Säuren bei der alkal. Oxydation mit Permanganat, die sicher als cis-Addition verläuft, u. bei der saueren Oxydation mit H_2O_2, die als eine trans-Addition gelten kann, ergibt sich, daß in den höher schmelzenden Dioxysäuren III u. IV die meso-, in den tiefer schmelzenden die racem-Form vorliegt. Die genaue Best. der Konfiguration der Ausgangs- u. Zwischenprodd. steht noch aus.

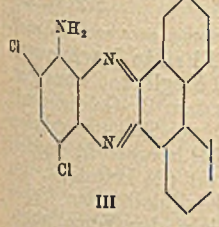
Versuche: *α-Octadecen-(9)-disäure-(1,18)* (α-I), $C_{18}H_{32}O_4$, durch Malonesterkondensation aus α-16-Bromhexadecen-(2)-säure-(1)-methylester (α-II-Methylester) u. CO_2-Abspaltung aus der erhaltenen Tricarbonsäure vom F. 69—70° durch Erhitzen bis 200° im Vakuum, nach der Reinigung über den Methylester u. Umkryst. aus Äthylacetat F. 99,5—100,3°; *Methylester*, $C_{20}H_{36}O_4$, Kp.$_{3,5}$ 205—208°, aus Methanol (bei —5°) F. 32 bis 33,5°. — *Octadecandiol-(9,10)-disäure-(1,18)* (III), $C_{18}H_{34}O_6$, 1. durch Oxydation von α-I mit H_2O_2 in Eisessig bei 70—80° u. Verseifen des teilweise veresterten Rohprod. durch Erhitzen mit 20%ig. KOH, aus Äthylacetat oder Methyläthylketon F. 158,5 bis 159,5°, 2. durch Oxydation von α-I mit 1%ig. $KMnO_4$ in verd. NaOH unter Eiskühlung, aus Äthylacetat F. 122,5—123,5°. — *β-Octadecen-(9)-disäure-(1,18)* (β-I), aus der hochschmelzenden III durch Überführung in die Dibromsäure mit HBr in Eisessig in der Hitze, Verestern der rohen Dibromsäure mit Methanol, Abspaltung des Br mit Zn in Aceton, Abtrennung der α-I durch Abkühlen der methanol. Lsg. (1:6) auf —15° u. Dest. des in Lsg. gebliebenen Esters (Kp.$_{2,5}$ 196—200°), nach Verseifung u. Umkryst. der abgeschiedenen Säure aus Äthylacetat, F. 69—70°. — *16-Bromhexadecandiol-(9,10)-säure-(1)* (IV), $C_{16}H_{31}O_4Br$, 1. durch Oxydation von α-II (F. 42°) mit 1%ig. $KMnO_4$ in 1%ig. NaOH, Ansäuern mit schwefliger Säure u. Umkryst. aus Äthylacetat, F. 90—92°, 2. durch Oxydation von α-II mit H_2O_2 in Eisessig bei 70—80°, aus Essigester F. 107—108° (ein erheblicher Teil der Säure lag als Mono- u. Diacetylverb. vor). — *α-Aleuritinsäure*, $C_{16}H_{32}O_5$, durch Oxydation von α-II mit Eisessig, 6-std. Kochen des rohen, nach dem Eingießen in W. abgeschiedenen Oxydationsprod. mit Eisessig+Ag-Acetat u. Verseifen des Reaktionsprod. mit 25%ig. KOH, aus der 40fachen Menge Äthylacetat unter Zusatz von etwas Methanol, F. 126°. — *β-16-Bromhexadecen-(9)-säure-(1)-methylester* (β-II-Methylester), $C_{17}H_{31}O_2Br$, durch Überführung der vorst. Verb. in Tribrompalmitinsäure, Abspaltung von Br mit Zn in Methanol, Umkryst. aus der 3fachen Menge Methanol (bei —25°), wobei zuerst etwas α-Säure abgeschieden wurde, u. Verestern, Kp.$_2$ 178—185°. — *β-Octadecen-(9)-disäure-(1,18)* (β-I), aus β-II-Methylester auf die gleiche Weise wie die α-Verb., aus Äthylacetat F. 68,5—70° (keine F.-Erniedrigung mit der α-Säure); *Methylester*, Kp.$_3$ 198—205°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 77. 185—90. 26/4. 1944. Köln-Braunsfeld, Chem. Fabrik Dr. Vogt u. Co.) Nafziger

N. Lichtenstein, *Darstellung von γ-Alkylamiden der Glutaminsäure.* Bei Behandlung von *Pyrrolidoncarbonsäure* mit wss. Methylamin wird ein Prod. erhalten, dessen Zus. einem methylierten *Glutamin* entspricht. Daß es sich um ein Methylaminsalz der Pyrrolidoncarbonsäure handelt, ist ausgeschlossen, da 1. Dest. mit überschüs-

sigem MgO 30 Min. im Vakuum bei 35—40° kein Methylamin frei macht u. 2. Best. von Amino-N nach Van Slyke abnorm hohe für Glutamin charaktrist. Werte (90% des Gesamt-N) liefert. Die CH_3-Gruppe ist an die Amido- u. nicht an die α-Aminogruppe gebunden, denn das Prod. zeigt stark positive Ninhydrin-Rk., u. nach Hydrolyse mit HCl liefert Dest. mit $Ca(OH)_2$ Methylamin an Stelle von NH_3. Die neue Substanz ist also ein γ-Methylamid der Glutaminsäure. Entsprechend wurde das Äthylderiv. dargestellt. Der Van Slyke-N-Wert entspricht ca. 88% des Total-N-Gehaltes. Beide Substanzen zeigen dem natürlichen Glutamin ähnliche spezif. Drehung. Der F. des Methylglutamins ist höher als der von Glutamin, der des Äthylglutamins höher als der des Methylderivats. Ferner wurde bestätigt, daß das bei Behandlung von Pyrrolidoncarbonsäure bei Zimmertemp. mit wss. NH_3 erhaltene Prod. (vgl. Lichtenstein, C. 1941. I. 2790.) ein NH_3-Salz von Pyrrolidoncarbonsäure ist. Bei Vakuumdest. mit MgO wurde NH_3 in theoret. Menge entwickelt, im Van Slyke-Apparat konnten nur geringe Amino-N-Werte festgestellt werden. Die abnorm hohen Van Slyke-Werte der Alkylderivv. u. des Glutamins selbst bedürfen weiterer Aufklärung. Es ist möglich, daß durch Einw. von HNO_2 die α-Aminogruppe des Glutamins zunächst durch eine OH-Gruppe ersetzt wird, daß das so entstandene γ-Oxysäureamid einen Lactonring bildet unter Freiwerden von NH_3 oder Alkylamin, die dann mit HNO_2 reagieren.

Versuche: *Darst. u. Krystallisation von Pyrrolidoncarbonsäure.* l(+)Glutaminsäure wurde durch Erhitzen von 25 g-Portionen im Ölbad von 180—185° in eine klare blasenfreie Fl. übergeführt, erstarrt nach Erkalten, aus $1^1/_2$facher Menge W. durch leichtes Erwärmen im W.-Bad umkryst. u. getrocknet. $[\alpha]_D^{28} = -11{,}4°$. — *γ-Methylamid der Glutaminsäure.* 2,5 g aus W. umkryst. Pyrrolidoncarbonsäure mit 30 ccm 17%ig. wss. Lsg. von Methylamin 10 Tage im Einschlußrohr bei 37° behandelt. Sirup mit 20—25 ccm absol. A. verrieben u. über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, Krystalle abfiltriert, mit absol. A. gewaschen u. getrocknet, F. 192° $[\alpha]_D^{26,5} = +6{,}45$, Ausbeute 0,5 g. Stark positive Ninhydrin-Reaktion. Die Abwesenheit von Methylaminsalz wurde wie folgt bewiesen: 100 mg des Materials in W. gelöst u. über 1 g MgO $^1/_2$ Stde. bei 35—40° im Vakuum in Standardsäure überdestilliert. Der Titer der Säurelsg. blieb unverändert. Unter gleichen Bedingungen destilliertes CH_3NH_2-HCl ergab Werte, die 50—60% der Theorie entsprechen. Nach Hydrolyse in 20%ig. HCl Material mit überschüssigem $Ca(OH)_2$ bei 35—40° im gleichen Apparat erhitzt. Das Destillat, in HCl-Lsg. aufgefangen, evaporiert u. getrocknet, erwies sich als CH_3NH_2-HCl. — *γ-Äthylamid der Glutaminsäure.* 2,5 g aus W. umkryst. Pyrrolidoncarbonsäure mit 25 ccm 33%ig. wss. Lsg. von Äthylamin im Einschlußrohr 20 Tage bei 37° behandelt, F. 200°, $[\alpha]_D^{24} = +6{,}25°$, Ausbeute 0,25 g. Die gleichen Rkk. wie beim Methylamid ergaben entsprechende Resultate. (J. Amer. chem Soc. 64. 1021—22. 8/5. 1942. Jerusalem, Palästina, Hebrew Univ., Dep. of Colloidal Chemistry.) Amelung

A. P. Peters, F. M. Rowe und D. M. Stead, *Derivate des 1,2,4,5-Tetrachlorbenzols.* III. *Die Aminierung von 2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzol und -4-nitranilin.* (II. vgl. C. 1944. I. 1278.) Im 2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzol ist die Nitrogruppe labil, u. bis zu einem gewissen Grad sind es auch die beiden zur NO_2-Gruppe orthoständigen Cl-Atome. Bei der Aminierung mit alkohol. NH_3 konnten *2,3,5,6-Tetrachloranilin* u. *3,5-Dichlor-1-nitro-2,6-diaminobenzol* (II) isoliert werden. Die Anwesenheit von *3,5,6-Trichlor-1-nitro-2-aminobenzol* (I) wurde bewiesen durch Red. u. Umsetzung mit 9,10-Phenanthrachinon zu *1,2,4-Trichlor-5,6,9',10'-phenanthraphenazin.* Im *2,3,5,6-Tetrachlor-4-nitranilin* (V) sind nur die beiden zur NO_2-Gruppe orthoständigen Cl-Atome labil. Durch Aminierung konnte V in *3,5-Dichlor-1-nitro-2,4,6-triaminobenzol* (VI) umgewandelt werden. *3,5,6-Trichlor-1-nitro-2,4-diaminobenzol* wurde nur in Spuren erhalten.

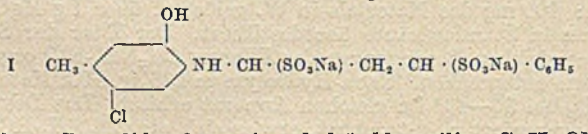


III

Versuche. 8,3 g 2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzol u. 30 ccm 2,94 n alkohol. NH_3 im Rohr 10 Stdn. auf 200° erhitzten u. die Mischung dampfdestillieren, den rötlichen Rückstand des Destillats mit kochender, wss.-alkoh. $Na_2S_2O_4$-Lsg. red., verdünnen, den fast farblosen Nd. sammeln, in Essigsäure lösen u. mit 9,10-Phenanthrachinon einige Min. kochen. Der entstandene Nd. (A) von *1,2,4-Trichlor-5,6,9',10'-phenanthraphenazin,* $C_{20}H_9N_2Cl_3$, ergibt aus Amylalkohol blaßgelbe Nadeln, F. 262—263°; Ausbeute an I 9,7%. Das Filtrat von A liefert nach dem Entfernen des Phenanthrachinons mit $NaHSO_3$ *2,3,5,6-Tetrachloranilin,* F. 107—108°; Ausbeute 61,2%. Aus dem nicht flüchtigen Rückstand nach Umkrystallisieren aus Ligroin *3,5-Dichlor-1-nitro-2,6-diaminobenzol* (II), $C_6H_5O_2N_3Cl_2$, tiefrote Nadeln, F. 172—173°, Ausbeute 5,6%. *Diacetylderiv.*, $C_{10}H_9O_4N_3Cl_2$ aus Essigsäure farblose Prismen, F. 315° (Zers.). — *3,5-Dichlor-1,2,6-triaminobenzol,*

durch Kochen von II mit A. unter Zugabe von wss. $Na_2S_2O_4$ bis zur vollständigen Entfärbung. Nach Extrahieren mit Ä. aus A. farblose Nadeln, F. 121—122° (Zers.); Ausbeute 56%. Beim Kochen des Triamins mit 9,10-Phenanthrachinon in Essigsäure entstand *2,4-Dichlor-1-amino-5,6,9',10'-phenanthraphenazin* (III), $C_{20}H_{11}N_3Cl_2$, aus Amylalkohol orangefarbene Nadeln, F. 265°; Ausbeute 64,7%. — *2,5-Dichlor-4,6-dinitranilin.* Eine Mischung gleicher Teile HNO_3 (D. 1,52) u. 100%ig. H_2SO_4 zu 2,5-Dichlor-4-nitranilin in konz. H_2SO_4 geben u. bei 0° 1 Stde. rühren. Nach dem Gießen auf Eis den Nd. mit verd. NaOH waschen; aus A. orangegelbe Nadeln, F. 170—171°; Ausbeute 53%. — *3,6-Dichlor-1,2,5-triaminobenzol*, durch Red. von 2,5-Dichlor-4,6-dinitranilin in 50%ig. A. mit $Na_2S_2O_4$ bis zur Entfärbung. Durch Extrahieren mit Ä. Nadeln, die sofort mit 9,10-Phenanthrachinon kondensiert wurden zu *1,4-Dichlor-2-amino-5,6,9',10'-phenanthraphenazin* (IV), $C_{20}H_{11}N_3Cl_2$, aus Amylalkohol kleine, gelbe Nadeln, F. etwa 322°; Ausbeute 83%. — Aminierung von V: 2,76 g V u. 15 ccm 2,94 n. alkohol. NH_3 im Rohr 22 Stdn. auf 200° erhitzen. Aus A. rote Nadeln, F. 256—257° (Zers.). $C_6H_6O_2N_4Cl_2$, (VI), Ausbeute 56%. Der gelbe, in heißer konz. HCl unlösl. Rückstand bestand vorwiegend aus V; die Anwesenheit einer Spur von 3,5,6-Trichlor-1-nitro-2,4-diaminobenzol wurde nachgewiesen durch Red. mit wss.-alkohol. $Na_2S_2O_4$-Lsg. u. Umsetzung des entstandenen Nd. mit 9,10-Phenanthrachinon zu *1,2,4-Trichlor-3-amino-5,6,9',10'-phenanthraphenazin*, $C_{20}H_{10}N_3Cl_3$, aus Essigsäure hellgelbe Nadeln vom F. über 330°; Ausbeute 1%. (J. chem. Soc. [London] 1943. 576—77. Nov. Leeds, Univ., Clothworkers' Res. Labor.) Pleisteiner

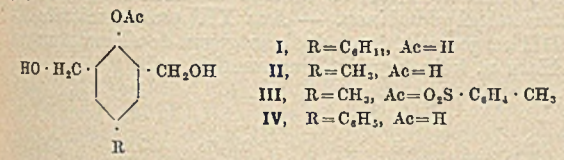
W. H. Linnell, *Lösliche Derivate von Chlorkresol.* Vf. stellt die Benzyliden- u. Cinnamylidenderivv. von 4-Amino-6-chlor-m-kresol dar u. sucht sie mit Na-Bisulfit umzusetzen, um so zu wasserlösl. Chlorphenolen zu gelangen, die den Sulfonsäurerest am aliphat. Teil tragen, was keine größere Abnahme der baktericiden Wrkg. erwarten läßt. Nur das Cinnamylidenderiv. gibt mit Na-Bisulfit ein stabiles Additionsprod. (I), das wasserlösl. ist, aber keine baktericide Wrkg. hat.



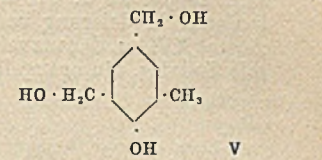
Versuche. *Benzyliden-2-oxy-4-methyl-5-chloranilin*, $C_{14}H_{12}ONCl$, aus 6-Chlor-4-amino-m-kresol (II) (dargestellt nach Walther u. Zipper, J. prakt. Chem. 91. [1915]. 411) u. Benzaldehyd in A. bei Zimmertemp., blaßgelbe Krystalle, F. 128—29° (aus A.), Ausbeute 90% der Theorie, gab kein beständiges Bisulfit-Additionsprodukt. — *Cinnamyliden-2-oxy-4-methyl-5-chloranilin* (III), $C_{16}H_{14}ONCl$, aus II u. Zimtaldehyd in A. bei Zimmertemp., gelbe Krystalle, F. 124,5—126° (aus A.) ,Ausbeute 78% der Theorie. — *Di-Natriumbisulfit-Additionsprod.* von III (I), $C_{16}H_{16}O_7NClS_2Na_2$, aus III u. wss. SO_2-Lsg. über das *Bariumsalz* ($C_{16}H_{13}O_7NClS_2Ba$, orangefarbene Krystalle) durch Umsetzung mit Na-Sulfat, weiße Krystalle aus wss. Alkohol. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 15. 111—18. April/Juni 1942. London, Univ., Pharmaceutical. Soc. Res. Labor. u. Cardiff, Univ., Cathays Park.) Deliler

Alois Zinke und **Erich Ziegler**, *Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen.* X. Mitt. Experimentell bearbeitet mit **Elfriede Martinowitz, Herta Pichelmeyer, Margarete Tomio, Helga Wittmann-Zinke** und **Sieglinde Zwanziger.** (IX. vgl. Schauenstein u. Bontempo, C. 1943. I. 2449.) Wie aus dem Br-Geh. der mit HBr erhaltenen Verseifungsprodd. hervorgeht, bestehen Harze, die aus Phenolalkoholen II, IV, V, VI u. VII durch $^1/_2$-stdg. Härtung bei Tempp. unter 170° hergestellt worden sind, vorwiegend aus Polyäthern. Die Bldg. von Ätherbrücken ist die Primärrk. des Härtungsprozesses. Mit steigender Härtungstemp. oder bei gleichbleibenden tiefen Tempp. mit Verlängerung der Härtungsdauer nimmt der Br-Geh. der Verseifungsprodd. ab, was auf Rkk. unter Beteiligung der Ätherbrücken schließen läßt. Über die Art dieser Rkk. geben folgende Beobachtungen Aufschluß: 1. Bei der Härtung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzyläthers bildet sich neben Mesitol *2-Oxy-3,5-dimethylbenzaldehyd* schon unterhalb 170°. Diesen Aldehyd liefert dagegen trimeres 3,5-Dimethylchinon-(2)-methid nicht, das vielmehr beim Erhitzen *2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenyläthan* u. *Mesitol* ergibt. Ein gleichartiger Vers. mit 3,5-Dichlorchinon-(2)-methid ergab ebenfalls keinen Aldehyd, obwohl gerade dieser bei der Härtung des entsprechenden Phenolalkohols in bes. großer Menge auftritt. Hiernach entstammen Phenolaldehyde u. methylsubstituierte Phenole einer therm. Spaltung von Oxybenzyläthern u. entstehen nicht durch einen Oxydored.-Prozeß aus Chinonmethiden. 2. Daß für die Bldg. der Phenolaldehyde die Anwesenheit einer phenol. OH-

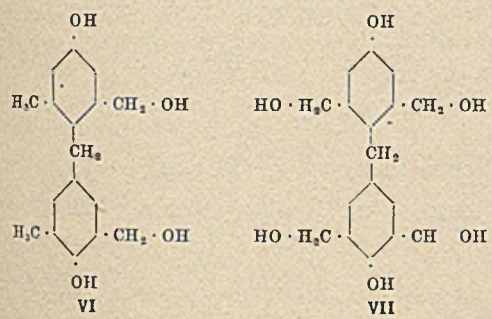
Gruppe nicht notwendig ist, konnte am p-Toluolsulfosäureester III des p-Kresoldialkohols gezeigt werden, der bei 205—210° im CO_2-Strom 1 Mol H_2O verliert u. in den Polyäther übergeht, aber bei 230—240° ein Destillat liefert, aus dem sich p-Kresoldialdehyd u. sein Toluolsulfosäureester isolieren lassen. 3. Da der unter Formaldehydabspaltung erfolgende Übergang von Äther- in Methylenbrücken nur sehr wenig H_2CO, dafür aber um so mehr H_2O frei werden läßt, ist anzunehmen, daß der Formaldehyd erneut in Rk. tritt. Die Möglichkeit einer solchen Kondensation mit reaktionsfähigem Kern-H zeigen Verss., wo Dimethylphenole mit Trioxymethylen VIII u. mit Hexamethylentetramin IX bildeten. 4. Dafür, daß die Härtung von Phenolalkoholen durch Alkalien in Richtung der Bldg. von CH_2-Brücken gelenkt wird, konnte ein weiteres Beispiel geliefert werden. Beim Erhitzen von alkalihaltigem Resol aus reinem p-tert.-Butylphenol in Leinöl wird ein kryst. Prod. erhalten, das sich acetylieren läßt, aber mit HBr nicht spaltbar ist, also keine Ätherbrücken enthält. Mol.-Gewichtsbestimmungen sprechen dafür, daß die Verb. ringförmig aus vier p-tert.-Butyloxybenzylresten aufgebaut ist (X).



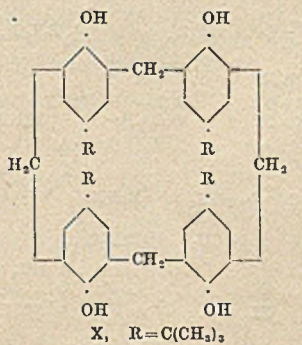
I, $R=C_6H_{11}$, $Ac=H$
II, $R=CH_3$, $Ac=H$
III, $R=CH_3$, $Ac=O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$
IV, $R=C_6H_5$, $Ac=H$



V



VI VII



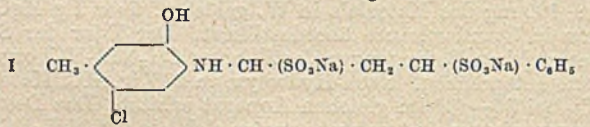
X, $R=C(CH_3)_3$

Versuche: *Pseudobromid des 2-Oxy-3,5-dichlorbenzaldehyds*, $C_7H_4OCl_2Br$, durch Einleiten von HBr in die Bzl.-Lsg. des 2-Oxy-3,5-dichlorbenzylalkohols, aus PAe.-Ligroin (1:1) Stäbchen vom F. 98—99°. *Polymeres 3,5-Dichlorchinon-(2)methid*, $C_7H_4OCl_2$, beim Schütteln der Ae.-Lsg. der vorst. Verb. mit wss. Na_2CO_3, Auskochen des Rohprod. mit A. u. Umkryst. aus Bzl., gelbe rhomboedr. Platten vom F. 180—182°. — *2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan* (VIII), $C_{17}H_{20}O_2$, durch Erhitzen von m-Xylenol mit Trioxymethylen auf 160°, aus Ligroin Nadeln vom F. 146°. — *4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan* (IX), $C_{17}H_{20}O_2$, durch Erhitzen von 2,6-Dimethylphenol mit Hexamethylentetramin im Bombenrohr auf 165°, aus Methanol Nadeln vom F. 175°. — Verb. X $(C_{11}H_{14}O)_4$, durch 45std. Stehenlassen von p-tert. Butylphenol mit 3-n. NaOH u. 35%ig. Formaldehyd bei 50—55°, Erwärmen des mit HCl ausgeschiedenen Öls auf 110-120°, Lösen des entstandenen Harzes in heißem Leinöl, Erhitzen auf 200—220° u. Umkryst. des in Essigester unlösl. Anteils aus CCl_4 oder Chlorbenzol unter Zusatz von A., Plättchen oder Stäbchen, die sich bei 300° dunkel färben u. allmählich zersetzen. *Acetat der Verb.* X $(C_{13}H_{16}O_2)_4$, durch Erhitzen von X mit Essigsäureanhydrid u. Umkryst. aus Chlf.-A. (1:1), Stäbchen, die sich oberhalb 290° bräunen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **77**. 264—72. 26/4. 1944. Graz, Univ., Inst. f. Organ. Chemie u. Inst. f. Pharmazeut. Chemie.) Nafziger

H. v. Euler, E. Adler, H. Hasselquist und M. Lundin, *Studien über Chinonmethide*. II. (I. vgl. C. 1943. II. 20). Ausgehend von Dialkoholen des *Brenzcatechins* (I) u. *Hydrochinons* (II) sowie vom Tetraalkohol des *Hydrochinons* (III) wurden durch Ersatz der alkohol. HO-Gruppe durch Halogen Verbb. hergestellt, welche zu einer „zweifachen Chinonmethidrk." fähig sein müßten. IV polymerisiert augenscheinlich über VIII in unbekannter Weise sofort zu einem hochmol. Körper; ähnlich verhält sich V, das jedoch in trockenem Zustand haltbar ist, Derivv. liefert, aber beim Erhitzen unter HBr-Abspaltung augenblicklich „härtet". — Die Verbb. VI u. VII wurden aus III mit HBr bzw. HCl in Eisessig oder aus dem mittels $FeCl_3$ erhaltenen Chinon XVI durch Halogenwasser-

durch Kochen von II mit A. unter Zugabe von wss. $Na_2S_2O_4$ bis zur vollständigen Entfärbung. Nach Extrahieren mit Ä. aus A. farblose Nadeln, F. 121—122° (Zers.); Ausbeute 56%. Beim Kochen des Triamins mit 9,10-Phenanthrachinon in Essigsäure entstand *2,4-Dichlor-1-amino-5,6,9',10'-phenanthraphenazin* (III), $C_{20}H_{11}N_3Cl_2$, aus Amylalkohol orangefarbene Nadeln, F. 265°; Ausbeute 64,7%. — *2,5-Dichlor-4,6-dinitranilin.* Eine Mischung gleicher Teile HNO_3 (D. 1,52) u. 100%ig. H_2SO_4 zu 2,5-Dichlor-4-nitranilin in konz. H_2SO_4 geben u. bei 0° 1 Stde. rühren. Nach dem Gießen auf Eis den Nd. mit verd. NaOH waschen; aus A. orangegelbe Nadeln, F. 170—171°; Ausbeute 53%. — *3,6-Dichlor-1,2,5-triaminobenzol*, durch Red. von 2,5-Dichlor-4,6-dinitranilin in 50%ig. A. mit $Na_2S_2O_4$ bis zur Entfärbung. Durch Extrahieren mit Ä. Nadeln, die sofort mit 9,10-Phenanthrachinon kondensiert wurden zu *1,4-Dichlor-2-amino-5,6,9',10'-phenanthraphenazin* (IV), $C_{20}H_{11}N_3Cl_2$, aus Amylalkohol kleine, gelbe Nadeln, F. etwa 322°; Ausbeute 83%. — Aminierung von V: 2,76 g V u. 15 ccm 2,94 n. alkohol. NH_3 im Rohr 22 Stdn. auf 200° erhitzen. Aus A. rote Nadeln, F. 256—257° (Zers.). $C_6H_6O_2N_4Cl_2$, (VI), Ausbeute 56%. Der gelbe, in heißer konz. HCl unlösl. Rückstand bestand vorwiegend aus V; die Anwesenheit einer Spur von 3,5,6-Trichlor-1-nitro-2,4-diaminobenzol wurde nachgewiesen durch Red. mit wss.-alkohol. $Na_2S_2O_4$-Lsg. u. Umsetzung des entstandenen Nd. mit 9,10-Phenanthrachinon zu *1,2,4-Trichlor-3-amino-5,6,9',10'-phenanthraphenazin*, $C_{20}H_{10}N_3Cl_3$, aus Essigsäure hellgelbe Nadeln vom F. über 330°; Ausbeute 1%. (J. chem. Soc. [London] 1943. 576—77. Nov. Leeds, Univ., Clothworkers' Res. Labor.) Pleisteiner

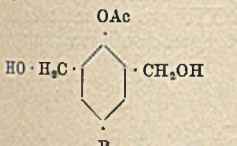
W. H. Linnell, *Lösliche Derivate von Chlorkresol.* Vf. stellt die Benzyliden- u. Cinnamylidenderivv. von 4-Amino-6-chlor-m-kresol dar u. sucht sie mit Na-Bisulfit umzusetzen, um so zu wasserlösl. Chlorphenolen zu gelangen, die den Sulfonsäurerest am aliphat. Teil tragen, was keine größere Abnahme der baktericiden Wrkg. erwarten läßt. Nur das Cinnamylidenderiv. gibt mit Na-Bisulfit ein stabiles Additionsprod. (I), das wasserlösl. ist, aber keine baktericide Wrkg. hat.



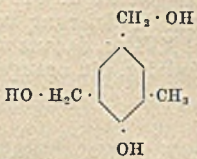
Versuche. *Benzyliden-2-oxy-4-methyl-5-chloranilin*, $C_{14}H_{12}ONCl$, aus 6-Chlor-4-amino-m-kresol (II) (dargestellt nach Walther u. Zipper, J. prakt. Chem. 91. [1915]. 411) u. Benzaldehyd in A. bei Zimmertemp., blaßgelbe Krystalle, F. 128—29° (aus A.), Ausbeute 90% der Theorie, gab kein beständiges Bisulfit-Additionsprodukt. — *Cinnamyliden-2-oxy-4-methyl-5-chloranilin* (III), $C_{16}H_{14}ONCl$, aus II u. Zimtaldehyd in A. bei Zimmertemp., gelbe Krystalle, F. 124,5—126° (aus A.) ,Ausbeute 78% der Theorie. — *Di-Natriumbisulfit-Additionsprod.* von III (I), $C_{16}H_{16}O_7NClS_2Na_2$, aus III u. wss. SO_2-Lsg. über das *Bariumsalz* ($C_{16}H_{15}O_7NClS_2Ba$, orangefarbene Krystalle) durch Umsetzung mit Na-Sulfat, weiße Krystalle aus wss. Alkohol. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 15. 111—18. April/Juni 1942. London, Univ., Pharmaceutical. Soc. Res. Labor. u. Cardiff, Univ., Cathays Park.) Deimler

Alois Zinke und **Erich Ziegler**, *Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen.* X. Mitt. Experimentell bearbeitet mit **Elfriede Martinowitz, Herta Pichelmeyer, Margarete Tomio, Helga Wittmann-Zinke** und **Sieglinde Zwanziger.** (IX. vgl. Schauenstein u. Bontempo, C. 1943. I. 2449.) Wie aus dem Br-Geh. der mit HBr erhaltenen Verseifungsprodd. hervorgeht, bestehen Harze, die aus Phenolalkoholen II, IV, V, VI u. VII durch ½-stdg. Härtung bei Tempp. unter 170° hergestellt worden sind, vorwiegend aus Polyäthern. Die Bldg. von Ätherbrücken ist die Primärrk. des Härtungsprozesses. Mit steigender Härtungstemp. oder bei gleichbleibenden tiefen Tempp. mit Verlängerung der Härtungsdauer nimmt der Br-Geh. der Verseifungsprodd. ab, was auf Rkk. unter Beteiligung der Ätherbrücken schließen läßt. Über die Art dieser Rkk. geben folgende Beobachtungen Aufschluß: 1. Bei der Härtung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzyläthers bildet sich neben Mesitol *2-Oxy-3,5-dimethylbenzaldehyd* schon unterhalb 170°. Diesen Aldehyd liefert dagegen trimeres 3,5-Dimethylchinon-(2)-methid nicht, das vielmehr beim Erhitzen *2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenyläthan* u. *Mesitol* ergibt. Ein gleichartiger Vers. mit 3,5-Dichlorchinon-(2)-methid ergab ebenfalls keinen Aldehyd, obwohl gerade dieser bei der Härtung des entsprechenden Phenolalkohols in bes. großer Menge auftritt. Hiernach entstammen Phenolaldehyde u. methylsubstituierte Phenole einer therm. Spaltung von Oxybenzyläthern u. entstehen nicht durch einen Oxydored.-Prozeß aus Chinonmethiden. 2. Daß für die Bldg. der Phenolaldehyde die Anwesenheit einer phenol. OH-

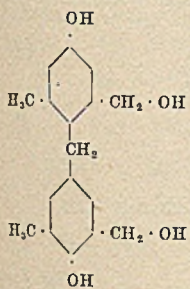
Gruppe nicht notwendig ist, konnte am p-Toluolsulfosäureester III des p-Kresoldialkohols gezeigt werden, der bei 205—210° im CO_2-Strom 1 Mol H_2O verliert u. in den Polyäther übergeht, aber bei 230—240° ein Destillat liefert, aus dem sich p-Kresoldialdehyd u. sein Toluolsulfosäureester isolieren lassen. 3. Da der unter Formaldehydabspaltung erfolgende Übergang von Äther- in Methylenbrücken nur sehr wenig H_2CO, dafür aber um so mehr H_2O frei werden läßt, ist anzunehmen, daß der Formaldehyd erneut in Rk. tritt. Die Möglichkeit einer solchen Kondensation mit reaktionsfähigem Kern-H zeigen Verss., wo Dimethylphenole mit Trioxymethylen VIII u. mit Hexamethylentetramin IX bildeten. 4. Dafür, daß die Härtung von Phenolalkoholen durch Alkalien in Richtung der Bldg. von CH_2-Brücken gelenkt wird, konnte ein weiteres Beispiel geliefert werden. Beim Erhitzen von alkalihaltigem Resol aus reinem p-tert.-Butylphenol in Leinöl wird ein kryst. Prod. erhalten, das sich acetylieren läßt, aber mit HBr nicht spaltbar ist, also keine Ätherbrücken enthält. Mol.-Gewichtsbestimmungen sprechen dafür, daß die Verb. ringförmig aus vier p-tert.-Butyloxybenzylresten aufgebaut ist (X).



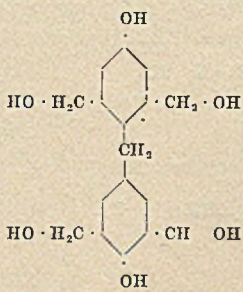
I, R = C_6H_{11}, Ac = H
II, R = CH_3, Ac = H
III, R = CH_3, Ac = $O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
IV, R = C_6H_5, Ac = H



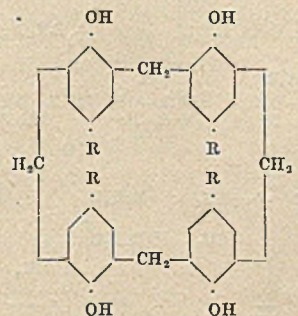
V



VI



VII

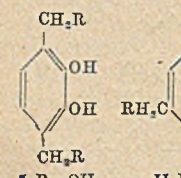


X, R = $C(CH_3)_3$

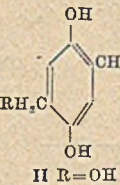
Versuche: *Pseudobromid des 2-Oxy-3,5-dichlorbenzaldehyds*, $C_7H_4OCl_2Br$, durch Einleiten von HBr in die Bzl.-Lsg. des 2-Oxy-3,5-dichlorbenzylalkohols, aus PAe.-Ligroin (1:1) Stäbchen vom F. 98—99°. *Polymeres 3,5-Dichlorchinon-(2)methid*, $C_7H_4OCl_2$, beim Schütteln der Ae.-Lsg. der vorst. Verb. mit wss. Na_2CO_3, Auskochen des Rohprod. mit A. u. Umkryst. aus Bzl., gelbe rhomboedr. Platten vom F. 180—182°. — *2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan* (VIII), $C_{17}H_{20}O_2$, durch Erhitzen von m-Xylenol mit Trioxymethylen auf 160°, aus Ligroin Nadeln vom F. 146°. — *4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan* (IX), $C_{17}H_{20}O_2$, durch Erhitzen von 2,6-Dimethylphenol mit Hexamethylentetramin im Bombenrohr auf 165°, aus Methanol Nadeln vom F. 175°. — Verb. X $(C_{11}H_{14}O)_4$, durch 45std. Stehenlassen von p-tert. Butylphenol mit 3-n. NaOH u. 35%ig. Formaldehyd bei 50—55°, Erwärmen des mit HCl ausgesch edenen Öls auf 110-120°, Lösen des entstandenen Harzes in heißem Leinöl, Erhitzen auf 200—220° u. Umkryst. des in Essigester unlösl. Anteils aus CCl_4 oder Chlorbenzol unter Zusatz von A., Plättchen oder Stäbchen, die sich bei 300° dunkel färben u. allmählich zersetzen. *Acetat der Verb.* X $(C_{13}H_{16}O_2)_4$, durch Erhitzen von X mit Essigsäureanhydrid u. Umkryst. aus Chlf.-A. (1:1), Stäbchen, die sich oberhalb 290° bräunen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **77**. 264—72. 26/4. 1944. Graz, Univ., Inst. f. Organ. Chemie u. Inst. f. Pharmazeut. Chemie.) Nafziger

H. v. Euler, E. Adler, H. Hasselquist und **M. Lundin**, *Studien über Chinonmethide.* II. (I. vgl. C. **1943**. II. 20). Ausgehend von Dialkoholen des *Brenzcatechins* (I) u. *Hydrochinons* (II) sowie vom Tetraalkohol des *Hydrochinons* (III) wurden durch Ersatz der alkohol. HO-Gruppe durch Halogen Verbb. hergestellt, welche zu einer „zweifachen Chinonmethidrk." fähig sein müßten. IV polymerisiert augenscheinlich über VIII in unbekannter Weise sofort zu einem hochmol. Körper; ähnlich verhält sich V, das jedoch in trockenem Zustand haltbar ist, Derivv. liefert, aber beim Erhitzen unter HBr-Abspaltung augenblicklich „härtet". — Die Verbb. VI u. VII wurden aus III mit HBr bzw. HCl in Eisessig oder aus dem mittels $FeCl_3$ erhaltenen Chinon XVI durch Halogenwasser-

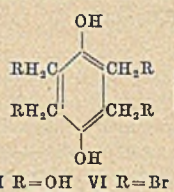
stoffeinw. gewonnen (auch *Chloranil* gab mit HBr *Tetrachlorhydrochinon*). Die Acetylierung von VI mittels Acetanhydrid in Eisessig führte zu IX, aus dem mittels K-Acetat X dargestellt wurde. Beim Behandeln von VI bzw. VII mit Na-Acetat + Eisessig, $NaHCO_3$- oder Na_2CO_3-Lsg., ja sogar beim Lösen in wss. CH_3OH, A. oder Aceton werden je Mol Tetrahalogenid 2 Atome Halogen als Halogenwasserstoff abgespalten u. neben amorphen Prodd. entstehen in über 50% d. Th. gelbe kryst. Stabilisierungsprodd. $C_{20}H_{16}O_4X_4$ (X = Br bzw. Cl) der nicht isolierbaren *Chinonmethide* XI. Der kryst. Br-Körper lieferte mit Pt-H_2 in Äthylacetat ein kryst. Prod. $C_{20}H_{22}O_4Br_2$ (nach Aufnahme von 4 Mol H_2 verlangsamt sich die Hydrierung); die beiden Br können hieraus durch W. bzw. wss. A. leicht als HBr abgespalten werden. Die Konst. des Br-Körpers wird zu XII, diejenige seines Hydrierungsprod. zu XIII angenommen. Um Formel XIII zu stützen, wurden die Modellverbb. XIV u. XV aus VI u. VII mittels CrO_3 dargestellt. Beide sind gelb, färben sich mit wss. Lauge dunkel bis schwarz, spalten in Ae. oder Äthylacetat mit wss. $NaHCO_3$-Lsg. kein Halogen ab u. sind stabil gegen A., verhalten sich also ganz wie XII. Andererseits zeigen VI u. VII ein analoges Verh. wie XIII; so lieferte die sehr langsam verlaufende Hydrierung von VI *Tetramethylhydrochinon*. — Aus XIV wurde mittels K-Acetat XVII u. daraus mit SO_2 XVIII hergestellt, das jedoch entgegen den Erwartungen mit Sodalsg. ein orangefarbenes Harz u. kein kryst. Chinonmethid gab.



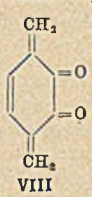
I R=OH
IV R=Br



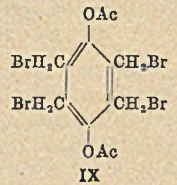
II R=OH
V R=Br



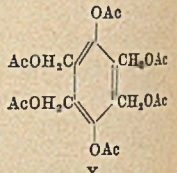
III R=OH
VII R=Cl



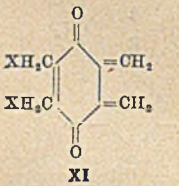
VI R=Br VIII



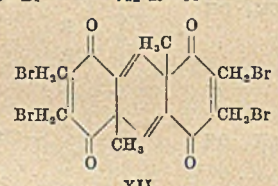
IX



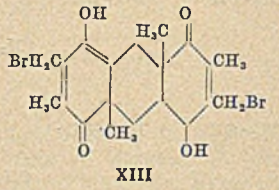
X



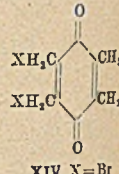
XI



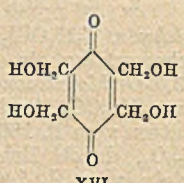
XII



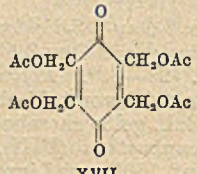
XIII



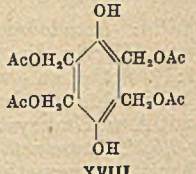
XIV X=Br
XV X=Cl



XVI



XVII

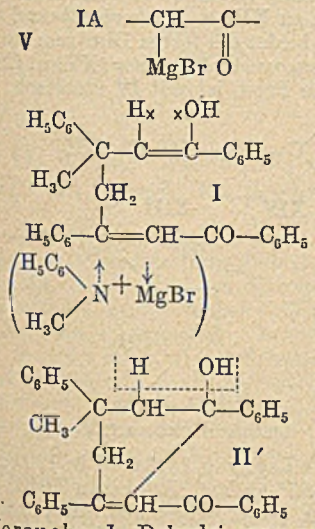


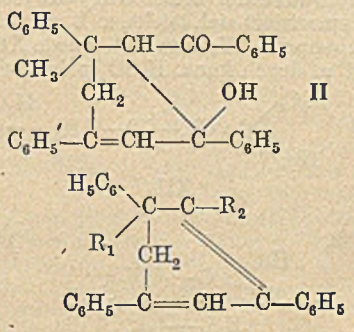
XVIII

Versuche: *3,6-Dibrommethylbrenzcatechin* (IV). Aus I mit HBr. Spaltet leicht HBr ab. — *2,5-Dibrommethylhydrochinon*, $C_8H_8O_2Br_2$ (Druckfehler im Orig.!) (V). Aus II. — *2,5-Diacetoxymethylhydrochinon*, $C_{12}H_{14}O_6$. Aus dem vorigen mit K-Acetat + Eisessig. F. 164,5—165°. — *2,5-Dibrommethylhydrochinondiacetat*, $C_{12}H_{12}O_4Br_2$. Aus V mit Acetanhydrid. F. 179—179,5°. — *2,5-Diacetoxymethylhydrochinondiacetat*, $C_{16}H_{18}O_8$. Aus II oder den beiden vorhergehenden. F. 119—120° — *2,3,5,6-Tetrabrommethylhydrochinon*, $C_{10}H_{10}O_2Br_4$ (VI). Tauch-F. 215°. — *2,3,5,6-Tetrabrommethylhydrochinondiacetat*, $C_{14}H_{14}O_4Br_4$ (IX). F. 256,5—257°. — *2,3,5,6-Tetraacetoxymethylhydrochinondiacetat*, $C_{22}H_{26}O_{12}$ (X). F. 156—156,5°. — *2,3,5,6-Tetrachlormethylhydrochinon*, $C_{10}H_{10}O_2Cl_4$ (VII). Tauch-F. 193°. — *Gelbes Dimeres* XII (X=Br), $C_{20}H_{16}O_4Br_4$. Aus VI in Eisessig mit Na-Acetat oder durch portionsweises Lösen in 96%ig. A. Daraus durch katalyt. Hydrierung $C_{20}H_{22}O_4Br_2$ (XIII), Tauch-F. 221°. — *Gelbes Dimeres* XII (X=Cl), $C_{20}H_{16}O_4Cl_4$. Darst. analog aus VII. — *2,3,5,6-Tetraoxymethylchinon*, $C_{10}H_{12}O_6$ (XVI). F. 163—163,5° (Zers.). — *2,3,5,6-Tetrabrommethylchinon*, $C_{10}H_8O_2Br_4$ (XIV). F. 166,5 bis 167°. — *2,3,5,6-Tetrachlormethylchinon*, $C_{10}H_8O_2Cl_4$ (XV). F. 171,5—172,5°. — *2,3,5,6-Tetraacetoxymethylchinon*, $C_{18}H_{20}O_{10}$ (XVII). Aus XIV. F. 106—108°. — *2,3,5,6-Tetraacetoxymethylhydrochinon*, $C_{18}H_{22}O_{10}$ (XVIII). Aus dem vorigen. F. 149°. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A. 18. Nr. 7. 1—23. 1944. Stockholm. Univ.) Bersin

Dimiter Iwanow und Tschawdar Iwanow, *Über die Kondensation der α,β-ungesättigte Ketone.* III. Mitt. *Über die Struktur des gewöhnlichen Dypnopinakons, der α- und*

β-Dypnopinakoline und des Kohlenwasserstoffs $C_{25}H_{22}$ von Delacre. Zugleich I. Mitt. *über die Struktur der Derivate des Dypnopinakon.* (II. vgl. C. 1944. I. 755.) Die früher abgeleitete Formel I für das Kondensationsprod. der beiden α, β-ungesätt. Ketone gibt die leichte W.-Abspaltung aus *Dypnopinakon* (II) zum *Dypnopinakolin* (III) nicht befriedigend wieder, da W.-Abspaltg. in $\times\cdots\times$ unwahrscheinlich ist. Als endgültige Formel geben Vff. die untenstehende an. II käme durch Ketolisierung der Ketoform des Alkoholats (I A) zustande. Aus II folgt die Formulierung für III. — Der bei der alkal. Spaltung von III erhaltene KW.-stoff $C_{25}H_{22}$ („*Dihydromerodypnopinakolen*" oder „*Dypnopinakolen*") hätte dann die Formel IV. Zu deren Beweis wurde IV mit S dehydriert, wobei *1,3,5-Triphenylbenzol* (V) u. *Methanthiol* (VI) entstanden. Weiter wurden α-III u. β-III direkt mit S dehydriert u. lieferten dabei, neben VI, *2,4,6-Triphenylbenzophenon* (VII), das mit dem synthet. Prod. aus V u. Benzoylchlorid ident. war. Das *Dypnopinakolin* (VIII) *aus Dypnon* (IX) *u. Chalkon* (X) gibt bei Dehydrierung ebenfalls VII. — Die Bildg. von VI u. VII wäre auch ausgehend von einer Verb. II' statt II zu deuten, die aus IA durch Ketolisierung unter Einw. des $C_6H_5N(MgBr)CH_3$ (XI) entstehen könnte. Um Formel II' auszuschließen, wurde das *Dypnopinakolin* (XII) aus *p'-Methylchalkon* u. IX dehydriert, wobei (nach II) *2,4,6-Triphenyl-4'-methylbenzophenon* (XIV) u. nicht (nach II') 2,4-Diphenyl-6-tolylbenzophenon (XV) entstand, denn die alkal. Spaltung ergab nur V u. *p-Toluylsäure* (XVI). Das synthet. Prod. aus V u. *p-Toluylchlorid* (XVII) war ident. mit XIV. — Der Formel III entspricht der berechnete Chromophorwert von α-III, der die wirkliche Farbe gut wiedergibt; eine weitere Bestätigung der Formel sehen Vff. in der Tatsache, daß III kein Oxim u. Phenylhydrazon bildet; ster. Hinderung (die auch VII zeigt). — Die Isomerie zwischen α- u. β-III ist noch nicht völlig aufgeklärt, dürfte aber derjenigen der verschied. Formen von cis-Zimtsäure u. von X analog sein u. auf der Grenze zur Polymorphie liegen.



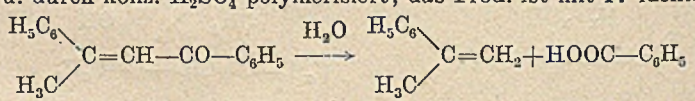


III: $R_1=CH_3$, $R_2=CO\cdot C_6H_5$
IV: $R_1=CH_3$, $R_2=H$
VIII: $R_1=H$, $R_2=CO\cdot C_6H_5$
XII: $R_1=H$, $R_2=CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

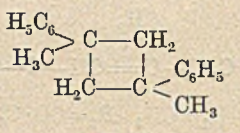
Versuche: 1. Dehydrierung von IV: 1,070 g IV, äquivalente Menge S, langsam anheizen, 20 Min. 250°: Rückstand aus Eisessig 0,770 g V, F. u. Misch-F. 172—173°. — 2. Nachweis des bei 1. gebildeten VI: Auffangen des entwickelten Gases in 50%ig. KOH, Fällen des entstehenden H_2S mit Bleiacetat in Eisessig (Verbrauch entsprechend 60% des entwickelten VI); Filtrat mit konz. HCl unter Luftdurchblasen ansäuern, Gasstrom zuerst in 15%ige Hg $(CN)_2$-Lsg. leiten: blaßgelber Nd. von Quecksilberthiomethylat, F. 175—176° aus A.; dann in 0,3%ige Lsg. von Isatin in H_2SO_4: smaragdgrüne Färbung, typ. für Thiole. — 3. Dehydrierung vom α-III ($^1/_{400}$ Mol) mit S ($^1/_{400}$ Mol), 20 Min. 250—270°; aus Eisessig 0,800 g Krystalle, nach Umkrystallisation aus A. F. 167,5 bis 168,5°, keine F.-Depression mit reinem VII. — 4. Synth. von VII: Mit $AlCl_3$, 98,4% der Theorie, F. 159—161°, aus Eisessig, 167,5—168,5° aus A. — 5. Dehydrierung von β-III wie bei 3. — 6. Nachweis des bei 3. gebildeten VI wie unter 2.: Bleiacetatverbrauch entsprechend 55% des entwickelten VI. — 4. Dehydrierung von VIII wie bei 3. u. 5. — 8. Dehydrierung von XII: 0,002 Mol, in 10 Min. auf 280°; aus Eisessig 0,540 farblose Krystalle, $C_{32}H_{24}O$, F. 225,5—227°. — 9. Alkal. Spaltung des Prod. von 8.: Im Ag-Tiegel mit 4facher Menge Kaliumhydroxyd 60 Min. auf 275—285° unter Rühren mit Ni-Draht; Lösen in heißem W., ansäuern, ausäthern, nach Waschen mit $NaHCO_3$ u.

verd. Säure eindampfen: Krystalle von V, aus A.; aus der $NaHCO_3$-Lsg. Gemisch von XVI u. *Terephthalsäure* (XIX), durch Sublimation bei 150—160° reines XVI, F. 177—79°, 0,060 g. — 0,002 Mol reines XVI unter gleichen Bedingungen alkal. geschmolzen: 0,210 g XVI u. 0,032 g (= 12%) XIX. — 10. Synth. von XIV: Mit je 0,03 Mol = 9,180 g V u. 4,080 g reinem XVII (Kp.$_{12}$ 108—110°, aus reinem XVI u. SO_2Cl_2); 10% Überschuß an $AlCl_3$. 95,4% Ausbeute an XIV, F. 225—26,5°; Misch-F. mit Prod. von 8.: 225 bis 226,5°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 77. 173—80. 26/4. 1944. Sofia, Univ. Organ.-chem. Inst.) Mugdan

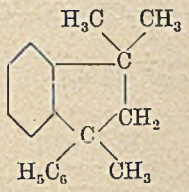
Dimiter Iwanow und **Tschawdar Iwanow**, *Über die Struktur der Derivate des Dypnopinakons.* II. Mitt. *Über die Struktur des Merodypnopinakons und Merodypnopinakolins Delacres und des bei ihrer Darstellung sich bildenden „Dibenzyls“.* (I. vgl. vorst. Ref.) Beim Verdünnen der Lsg. von (50 g) *Dypnopinakon* (I) in (500 g) konz. H_2SO_4 mit W. u. nachherigem Kochen mit (900 ccm) NH_3-Lsg. erhielt Delacre *„Merodypnakon“* (II), wenn dem W. Essigsäure zugesetzt wurde, oder fast gleiche Teile II u. *„Merodypnopinakolin“* (III), ohne Essigsäure, außerdem ein Nebenprod. (IV), das er für *Dibenzyl* (XVIII) hielt. — Vff. klären die Natur von II, III, IV auf: II entsteht auch bei dem Vers., α- u. *β-Dypnopinakolin* (V) aus dem KW-stoff $C_{25}H_{22}$ (= *1,6-Dihydro-1-methyl-1,3,5-triphenylbenzol*, vgl. vorst. Ref.) (VI) u. Benzoylchlorid (VII) mit $AlCl_3$ darzustellen, als einziges Prod. außer unverändertem VI; ferner aus V mit $AlCl_3$ neben andern Produkten. II ist *2,4,6-Triphenylpyranol-(2)* (Gastaldi), das zum Vgl. aus *Benzaldehyd* (IX) u. *Acetophenon* (X) mit $FeCl_3$ synthetisiert wurde. — Bei der Darst. von III nach Delacre ist ein Überschuß von NH_3 anwesend: es ist *2,4,6-Triphenylpyridin*, da es in gleicher Weise mit NH_3 aus II erhalten wurde, das entweder nach Delacre oder aus IX u. X mit $FeCl_3$ dargestellt war. — II entsteht durch Hydrolyse von I, V oder VI zu *Dypnon* (XII), das entweder mit $AlCl_3$ oder Benzoesäure (XIII) zu II kondensiert. XIII aber stammt aus einer weiteren Hydrolyse, von XII zu XIII u. *Methovinylbenzol* (XIV); dieses polymerisiert sich leicht, z. B. mit H_2SO_4, u. bildet ein festes Dimeres: letzteres ist das Nebenprod. IV; zum Vgl. wurde XIV aus *Benzoesäureäthylester* (XV) u. CH_3MgJ hergestellt u. durch konz. H_2SO_4 polymerisiert; das Prod. ist mit IV identisch.



XII XIV XIII



IV

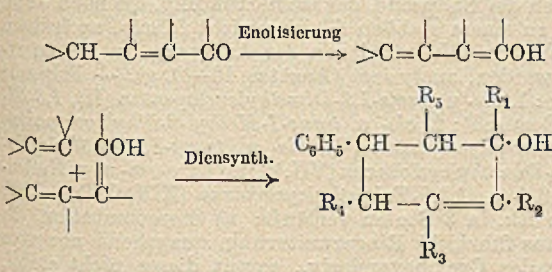


(nach Tiffeneau u. Staudinger) (nach Bergmann)

Versuche: 1. Vers. zur Synth. von α-V: Zur Lsg. von 14,5 g VI in 120 ccm CS_2 7 g $AlCl_3$ zugefügt, 6,5 g VII zugetropft, 3 Stdn. 50—55°, abdest.; Rückstand in Eis+HCl, W.-Dampf durchblasen: ungelöstes Öl, gibt aus Ä.+Bzl. Krystalle von VI; aus der wss. Lsg. beim Abkühlen gelbe Krystalle, Reinigung durch Lösen in W., Versetzen mit NaOH, bis eben alkal., extrahieren mit Ä., abdampfen: 1,4 g blaßgelb grünliche Nädelchen, aus A. F. 119—120°. — 2. Zu 6,4 g (0,015 Mol) α-V in 30 ccm CS_2 2,4 g (0,015 Mol+20%) $AlCl_3$, rote Lsg., 2½ Stdn. 50—60°; nach Abdampfen des CS_2 auf Eis+HCl, mit W.-Dampf dest.; aus dem Destillat mit Ä. 0,49 g X; aus der gelben wss. Lsg. beim Abkühlen gelbe Krystalle, Reinigung wie unter 1.: 0,38 g, aus A. F. 119 bis 120°. Im Rückstand der W.-Dampfdestillation außerdem gelbes Öl: aus Bzl. Krystalle, F. 154—171°; nach Auskochen mit etwas A. farblose Nadeln: 0,85 g *1,3,5-Triphenylbenzol* (XVII), F. 171—173,5°, aus Eisessig; im alkohol. Filtrat nach Eingengen Krystalle; mit wenig Ä. extrahiert, aus A. umkryst.: blaßgelb-grünliche Nädelchen, F. u. Misch-F. mit β-V 177—78° — 3. Darst. von II: aus 35 g I, nach Delacre, mit NH_3 genau neutralisiert: 32 g Rohprod., F. 119—120°, aus A., ident. mit Prod. von 1. u. 2.; aus der eingeengten Mutterlauge etwas XIII mit $NaHCO_3$ extrahieren, Rest nach 2maliger Dest. im Vakuum (Kp.$_{13}$ 160—164°) 3,7 g; aus A. farblose Würfelchen, F. 52,5 bis 53,5°: IV; Misch-F. mit XVIII 26—40°. — 4. Darst. von III, mit 35 g I: Hauptmenge der wss. Lsg. mit Überschuß von 32%ig. NH_3 versetzt: 12 g III, aus A. F. 138 bis 139°, Rest der wss. Lsg. mit NH_3 genau neutralisiert: 1 g II. Aus der alkohol. Mutter-

lauge IV, gereinigt wie unter 3. — 5. Darst. von II aus X, IX u. gleichen Teilen sublimiertem $FeCl_3$ u. $FeCl_3$-Hydrat: *Fe-Salz des Triphenylpyryliumchlorids*: mit Na-Acetat behandelt: Nd., aus A. blaßgelb-grünliche Krystalle, F. 119—120°, ident. mit Prod. von 3. — 7. Vergleichssynth. von XVIII: 34 g $C_6H_5CH_2Br$ mit 5 g Mg erhitzt. — 8. Darst. von XIV aus XV u. 3 Mol CH_3MgJ, nach üblicher Aufarbeitung 11,3 g Fl., $Kp._{13}$ 54—55°; daraus mit konz. H_2SO_4 nach W.-Dampfdest. u. Extraktion mit Ä. IV. (Ber. dtsch. chem. Ges. 77. 180—85. 26/4. 1944.) Mugdan

Hans Meerwein, *Über Diensynthesen mit Oxybutadienen; Bemerkungen zu den Arbeiten von Dimiter und Tschawdar Iwanow: Über die Kondensation der α,β-ungesättigten Ketone.* (Vgl. C. 1944. I. 9 u. 755 u. vorst. Reff.) Vf. hat schon vor längerer Zeit in unveröffentlichten Verss. die „Dypnonkondensation" aufgeklärt als Diensynth. mit Oxybutadienen, wie sie durch 1,4-Enolisation aus solchen α,β-ungesätt. Aldehyden u. Ketonen hervorgehen, die an dem der Doppelbindung benachbarten C-Atom mindestens 1 H-Atom enthalten. Die Verss. wurden 1. mit Benzalacetophenon (I) u. Dypnon (II) (**H. Adam**) 2. mit I u. α-Methyl-β-äthylacrolein (III) (**H. Buchloh**) ausgeführt. — Aus I u. II entsteht *1,3,5-Triphenyl-6-benzoylcyclohexen-(2)-ol-(1)* (IV). Infolge W.-Abspaltung ist die OH-Gruppe in IV schwer nachweisbar, jedoch entsteht mit CH_3MgJ in Bzl. 1 Mol. CH_4. Beim Behandeln von IV mit Eisessig-HCl in der Wärme oder mit Acetylchlorid (VII) wird *2,4,6-Triphenyl-2,3-dihydrobenzophenon* (VIII) erhalten, das durch Bleitetraacetat (IX) in Eisessig zum *2,4,6-Triphenylbenzophenon* (X) oxydiert wird. Dieses wird beim Schmelzen mit Ätzkali in 1,3,5-Triphenylbenzol (XI) u. K-Benzoat (XII) gespalten. — Aus I u. III entsteht *1,3-Dimethyl-4-phenyl-5-benzoylcyclohexen-(1)-ol-(6)* (XIII). Beim Erwärmen mit stark verd. alkohol. Lauge oder weniger gut mit 2%ig. H_2SO_4 ergibt sich unter Verschiebung der Doppelbindung ein isomeres Oxyketon (XIV), das mit Chromsäure in Eisessig sehr glatt ein Diketon (XVI), mit unsicherer Lage der Doppelbindung, liefert, das auch aus XIII neben anderen Oxydationsprodd. entsteht. Durch W.-Abspaltung u. Schmelzen mit Ätzkali u. PbO_2 werden XIII u. XIV zu 2,4-Dimethyldiphenyl (XVII) abgebaut. — Weitere Beispiele der Diensynth. mit enolisierten α,β-ungesätt. Carbonylverbb. werden erwähnt.



IV: R_1, R_3=C_6H_5; R_2, R_4=H; R_5=CO—C_6H_5
XIII: R_1, R_3=H; R_2, R_4=CH_3; R_5=CO—C_6H_5

Versuche. 1. Kondensation von I u. II in alkohol. Lsg. bei —5° mit Na-Äthylat; Ausbeute 84% IV. — W.-Abspaltung: 6 g IV mit 60 ccm HCl- gesätt. Eisessig $2^1/_2$ Stdn. auf 70—80°: 5 g = 87% der Theorie VIII. — Oxydation: Zu 4,1 g VIII in 65 ccm Eisessig unter Durchleiten von CO_2 Lsg. von Pb-Tetraacetat (77 g im l), 63 ccm (ber. 56,6 ccm); glänzende Blättchen, 3,3 g = 81% X, $C_{31}H_{22}O$, aus A. F. 169°. — Oxydative Alkalispaltung: 2 g VIII mit 10 g Ätzkali u. 1,2 g PbO_2 1 Stde. 280—290°; Schmelze mit W. digeriert, Rückstand nach Trocknen mit Ä. ausgezogen: 1,1 g XI, F. 175°; aus der alkal. Mutterlauge 0,33 g Benzoesäure. — 2. Zu einer Lsg. von 51,7 g I u. 25 g III in 110 ccm CH_3OH nach genauer Neutralisierung 10 ccm 7%ig. K-Methylatlsg., 6 Stdn. 35—40°. Nach Erkalten 25 g, +15 g aus der Mutterlauge (54%) XIII, $C_{21}H_{22}O_2$, aus A. oder Eisessig farblose glänzende 6-seitige Blättchen, F. 144—145°; lösl. in konz. H_2SO_4 citronengelb; zers. sich beim Erhitzen unter Abspaltung von III; red. nicht ammoniak. Ag-Lsg.; *Benzoylverb.*, würfelförmige Krystalle, F. 164—166°, *Acetylverb.*, feine Nadeln, F. 139—140°. — Umlagerung in *1,3-Dimethyl-4-phenyl-5-benzoylcyclohexen-(2 oder 3)-ol-(6)* (XIV): 10 g XIII in 50 ccm CH_3OH mit 2—3 Tropfen 2 n-NaOH gekocht, bis Probe kein XIII mehr enthält (ca. $^1/_2$ Stde.), dann neutralisiert u. abgekühlt: lange, durchsichtige, prismat. Nadeln von XIV, $C_{21}H_{22}O_2$, F. 155—156°, 80% der Theorie; *Benzoylverb.*, rhomb. Prismen, F. 147—148°; *Acetylverb.*, rechteckige Blättchen, F. 131 bis 132°. — Oxydation zum *1,3-Dimethyl-4-phenyl-5-benzoylcyclohexen-(?)-on-(6)* (XVI): zu 12 g XIV in 60 ccm Eisessig Lsg. von 4,5 g Chromsäure in wenig W. bei 70—80° zutropfen, noch $^1/_2$ Stde. erwärmen. Nach Erkalten u. W.-Zusatz: 10,2 g = 90% XVI, $C_{21}H_{20}O_2$, aus Eisessig schillernde rhomb. Blättchen, F. 132—133°; lösl. in Laugen u. wenig A. tiefgelb; nach Ansäuern der alkal. Lsg. (Öl) u. Aufnehmen des Öls in A. tiefbraune $FeCl_3$-Rk.; kryst. XVI, gibt keine $FeCl_3$-Reaktion. — Bei längerem Kochen mit 2%ig. $Ba(OH)_2$: C_6H_5COOH u. *1,3-Dimethyl-4-phenylcyclohexen-(?)-on-(6)* (XVIII),

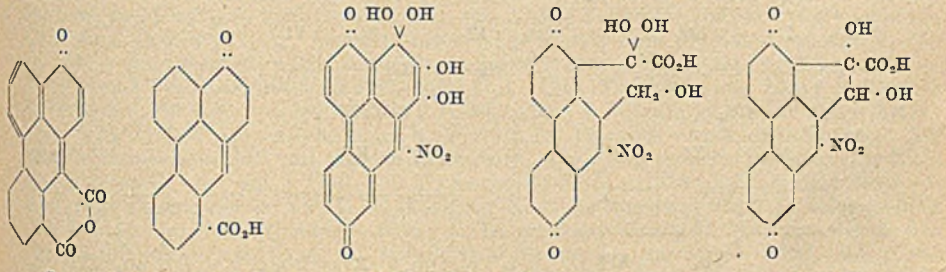
blaßgelbliches Öl, Kp.$_{18}$ 169—170°; *Semicarbazon*: F. 193—194°; *Oxim*: F. 179—181°. — W.-Abspaltung: 15 g XIII oder XIV in 40 ccm A., 30—40 Min. mit Lsg. von 1 g K in 10 ccm A. erhitzen, ansäuern, abkühlen: 11 g (+ 2,5 g aus Mutterlauge = 80%) *1,3-Dimethyl-4-phenyl-5-benzoylcyclohexadien* (XIX), $C_{21}H_{20}O$, aus A. oder Eisessig rhomb. Prismen, F. 86—87°, lösl. in konz. H_2SO_4 gelb. — Oxydative Alkalispaltung: 10,5 g XIX, 40 g Ätzkali, 12 g PbO_2, 1 Stde. 220—240°; Schmelze in W. gelöst, Wasserdampfdest.: 4 g XVII, $C_{14}H_{14}$, farbloses Öl, Kp.$_{20}$ 144—145°, erstarrt in Kältemischung nicht, Geruch ähnlich Diphenyl, entfärbt Brom in Chlf. nicht; aus dem Rückstand der Wasserdampfdest. 2,8 g C_6H_5COOH. (Ber. dtsch. chem. Ges. 77. 227—34. 26/4. 1944. Marburg, Univ., Chem. Inst.) Mugdan

Grégoire Chiurdoglu, *Über die Ringerweiterung der cis- und trans-Dialkylcyclopentane bei 56° in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Die Ringerweiterung, die Cyclopentanderivv. unter Einw. von wasserfreiem $AlCl_3$ (I) erleiden, wird auf 2 Wegen untersucht: a) werden die Anfangsgeschwindigkeiten der Isomerisierung bei 36,7 u. 56° (mit Ansätzen von nicht weniger als 0,4 g KW-stoff auf 0,13 g I) bestimmt; dazu werden nach verschied. Zeiten die einzelnen Ansätze mit W., dann mit H_2SO_4 gewaschen, getrocknet, dest. u. bei 20° die Brechungsindices für die gelbe He-Linie (n_{He}^{20})mit einem Pulfrich-Refraktometer gemessen; die Isomerisierungsgeschwindigkeiten ergeben sich als Funktion der Brechungsänderungen (Tabellen); die Messungen haben keinen streng quantitativen Charakter; b) werden die Endprodd. der Isomerisierung, die nach 5 std. Einw. von I bei 56° in der Regel zu einem stabilen Gleichgewicht führte, nach ihren Kpp. u. mit Hilfe der Raman-Spektren, die mit denen der Ausgangs- u. der zu erwartenden Endprodd. verglichen werden, analysiert (Ansätze 10—20 g). — Folgende Substanzen sind bearbeitet worden: 1. *cis-* u. *trans-1,2-Dimethylcyclopentan* (II), *1,3-Dimethylcyclopentan* (III) (cis-trans-Gemisch); 2. *cis-* u. *trans-1-Methyl-2-äthylcyclopentan* (IV); 3. *cis-* u. *trans-1-Methyl-2-propylcyclopentan* (V), *cis-* u. *trans-1,2-Diäthylcyclopentan* (VI); u. zum Vgl.: *o-*, *m-* u. *p-Dimethylcyclohexan* (VII,VIII, IX), *o-*, *m-* u. *p-Methyläthylcyclohexan* (X, XI, XII) u. *1,2,4-* u. *1,3,5-Trimethylcyclohexan* (XIV, XV). — Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die Rk. in 3 Stufen verläuft: a) Stereomutation, die zu einem Gleichgewicht cis $\rightleftarrows$ trans führt, b) Ringerweiterung, ausgehend nur vom trans-Isomeren, c) Isomerisierung des Cyclohexanderiv., soweit dieses nicht stabil, durch Verlagerung der Seitenketten, führt zum selben Gleichgewichtsgemisch, das auch aus entsprechenden Cyclohexanderivv. direkt entsteht. — Sowohl die cis-trans- wie die Stellungsisomerie der Ausgangsprodd. beeinflußt, in geringem Grad, den Reaktionsverlauf.

Versuche. 1. II (cis), Kp. 91,78°, $D.^{20}_4$ $0{,}7513_7$, n_{He}^{20} $1{,}4120_3$; II (trans), Kp. 99,23°, $D.^{20}_4$ $0{,}7626_6$, n_{He}^{20} $1{,}4223_6$. Anfangsgeschwindigkeit trans > cis. Reaktionsprodd. nach 3 Stdn. (Teilisomerisierung): ca. 90% *Methylcyclohexan* (XIII), ca. 10% II (cis), kein II(trans) mehr; nach 5 Stdn. (völlige Isomerisierung, stabil): fast reines XIII, Kp. 100,3 bis 101°, $D.^{20}_4$ 0,7684, n_{He}^{20} 1,4230, daneben 2—3% vom Kp. 120°, vermutlich Mischung von Dimethylcyclohexanen. — III, Kp. 90,6—90,8°, $D.^{20}_4$ 0,7458, n_{He}^{20} 1,4081. Reaktionsprod. nach 5 Stdn. bei 56°: XIII, Kp. 100—100,8°, $D.^{20}_4$ 0,7682, n_{He}^{20} 1,4226, wie aus II, daneben aber eine nur durch das Raman-Spektr. charakterisierte Substanz, in Spuren. — 2. IV (cis), Kp. 121,35—121,40°, $D.^{20}_4$ 0,7691, n_{He}^{20} 1,4222; IV (trans), Kp. 128,24—128,26°, $D.^{20}_4$ 0,7851, n_{He}^{20} 1,4293. Anfangsgeschwindigkeit trans > cis. Reaktionsprodd., nach 2 Stdn.: 7% IV cis, 40% VIII cis, 40% IX cis, 13% VII cis; nach 5 Stdn.: 40% VIII cis, 40% IX cis, 7% VII cis, 13% *1,1-Dimethylcyclohexan* (XVI). — VII (90% trans), Kp. 127,7—130,0°, $D.^{20}_4$ 0,7941, n_{He}^{20} 1,4458, VIII (53% trans) Kp. 120,7—122,9°, $D.^{20}_4$ 0,7743, n_{He}^{20} 1,4359; IX (55% trans), Kp. 121,2—123°, $D.^{20}_4$ 0,7735, n_{He}^{20} 1,4355; dargestellt durch Hydrierung der entsprechenden Alkohole. Reaktionsprodd. nach 12 std. Behandlung eines äquimol. Gemisches von VII, VIII, IX mit I bei 56° u. (ohne Änderung) nach weiterer 24 std. Behandlung bei 100°: 40% VIII cis, 40% IX cis, 7% VII cis, 13% XVI. — Reaktionsprodd., nach je 8 Stdn., aus VII allein: 10% VII cis, 40% VIII cis, 40% IX cis, 10% XVI; aus VIII allein: 50% VIII cis, 45% IX cis, 5% IX trans, kein XVI; aus IX allein: 20% IX cis, 70% VIII cis, 10% IX trans, kein XVI. XVI entsteht nur aus VII, nicht aus VIII u. IX. Die Leichtigkeit der Isomerisierung nimmt ab von VII über VIII zu IX. — Isomerisierung von IV läuft, ausgehend von IV trans, über VII, das sich sek. weiter umlagert. Alle trans-Isomere wandeln sich rascher um als die cis-Isomeren. — 3. V (cis), Kp. 146,37°, $D.^{20}_4$ $0{,}7774_8$, n_{He}^{20} $1{,}4275_6$; V (trans), Kp. 152,58°, $D.^{20}_4$ $0{,}7921_2$, n_{He}^{20} $1{,}4344_2$; VI (cis), Kp. 147,55° ± 0,02, $D.^{20}_4$ $0{,}7831_8$, n_{He}^{20} $1{,}4296_0$; VI (trans), Kp. 153,58° ± 0,02, $D.^{20}_4$ $0{,}7959_2$, n^{20}_4 $1{,}4357_2$. Anfangsgeschwindigkeit trans < cis, im Gegensatz zu 1. u. 2., bei sofortiger Ringerweiterung. Reaktionsprodd. bei 56°, ausgehend sowohl von V wie von VI, nach 3 Stdn.: 10—15% XV u. etwa äquivalente Mengen von XI u. einer

Substanz XVII, die nicht identifiziert werden konnte; nach 4 Stdn. (Gleichgewicht): 40% XV, der Rest XVII, kein XI mehr; nach Dehydrierung des Gleichgewichtsprod. läßt sich durch Raman-Spektr. nur *Mesitylen* (XVIII), aus XI nachweisen, nicht 1,2,3- u. 1,2,4-Trimethylbenzol. — Die Raman-Spektren von X, XI, XII, XIV u. XV wurden erstmalig aufgenommen u. mit denen der Isomerisierungsprodd. von X, XI, XII verglichen, die mit I entstehen u. sich als ein Gemisch von XV u. XVI erwiesen. XV wird durch I nicht verändert. — Die Isomerisierung von V u. VI läuft, ausgehend von den trans-Isomeren, über XI zu dem Gemisch von XV u. XVI, das auch aus X, XI, XII direkt mit erhalten wird. (Bull. Soc. chim. Belgique 53. 55—81. April 1944. Brüssel, Labor. der Antoine Depage-Klinik.)] Mugdan

Alois Zinke, Oskar Herzog und Roman Skrabal, *Über Abbauprodukte des 1,9-Benzanthron-[2]-dicarbonsäure-[5,10]-anhydrids.* 1,9-Benzanthron-(2)-dicarbonsäureanhydrid (I) wird beim Erhitzen mit Natronkalk nur teilweise decarboxyliert u. liefert dabei die Monocarbonsäure II. Diese bildet ein gegen Erhitzen in sd. Nitrobenzol beständiges Bromderiv., dessen ganzes Verh. im Vgl. zu dem Dibromadditionsprod. des I darauf schließen läßt, daß das Br in Stellung 10 eingetreten ist. Für die Carboxylgruppe folgt daher, daß sie sich in Stellung 5 befindet. Unter der Einw. von sd. konz. HNO_3 wird II, ebenso wie ihr Bromderiv., zu III abgebaut. Diese Verb., die beim vollständigen Abbau mit konz. HNO_3 Trimellithsäure ergibt, erfährt durch Natronlauge weitere Veränderungen. Zunächst entsteht unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O u. Ringsprengung die in NaOH mit intensiv blauer Farbe lösl. Verb. IV. Bei längerer Einw. der Lauge wird wieder W. abgespalten u. unter Ringschluß die Verb. V gebildet, die sich in NaOH mit orangegelber Farbe löst. Die Verbb. III, IV u. V geben alle mit Natriumhydrosulfit eine violette, durch Schütteln mit Luft oxydierbare Küpe, enthalten demnach Carbonylgruppen.

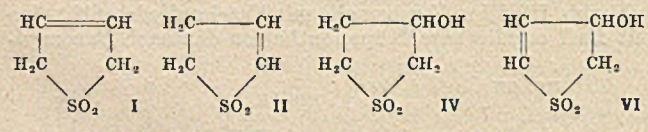


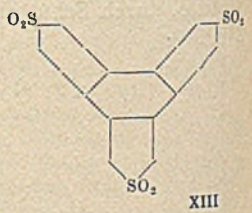
I II III IV V

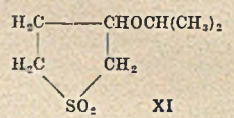
Versuche: *1,9-Benzanthron-(2)-carbonsäure-(5)* (II), $C_{18}H_{10}O_3$, durch Erhitzen von I mit Natronkalk auf 300°, Ausziehen mit W. u. Fällen mit verd. HCl, nach dem Sublimieren im CO_2-Strom Umkryst. aus Nitrobenzol+A. (1:1), goldgelbe Nadeln, F. 324°; liefert bei der Red. nach Clemmensen die Säure $C_{18}H_{12}O_3$, aus Aceton + A. dunkle bräunliche Nadeln, F. 253—254°. — *10-Brombenzanthron-(2)-monocarbonsäure-(5)*, $C_{18}H_9OBr$, durch Erwärmen von II mit Br in Nitrobenzol auf dem W.-Bad u. Umkryst. aus der 100fachen Menge Nitrobenzol, ockergelbe Nadeln, F. 336°. — III, $C_{17}H_9O_3N$, durch Oxydation von II mit Salpetersäure (1,4)-Eisessig (1:1) beim 2std. Kochen, oder durch 5std. Erhitzen des Monobromderiv. mit konz. HNO_3 im Bombenrohr auf 140 bis 160°, aus Nitrobenzol feine gelbe Nadeln von der Zus. $C_{17}H_9O_3N \cdot C_6H_5NO_2$, F. 280°, aus äthergesätt. W. 1. Krystalle von der Zus. $C_{17}H_9O_3N \cdot H_2O$, F. 295°, 2. Krystalle von der Zus. $C_{17}H_9O_3N \cdot 2H_2O$, F. 291°, die beim Umkryst. aus Nitrobenzol beide in die nitrobenzolhaltige Verb. übergehen; *Dimethoxyverb.* $C_{19}H_{13}O_3N$, durch Erhitzen von III mit HCl-haltigem Methanol, aus Methanol gelbe stäbchenförmige Krystalle, F. 228°. — IV, $C_{17}H_{11}O_3N$, durch Lösen von III in $^1/_2$-n. NaOH bei Zimmertemp. u. Ansäuern mit verd. HCl, sobald tiefblaue Färbung eingetreten ist, feine rote Nädelchen, aus W. F. 253° (Zers.). — V, $C_{17}H_9O_3N$, durch Lösen von III in $^1/_2$-n. NaOH u. Ansäuern mit HCl, nachdem die Lsg. über Tiefblau, Grün u. Olivgrün eine rötlichgelbe Farbe angenommen hat, kryst. aus W. mit 2 Moll. H_2O, aus n. NH_3 beim Fällen mit HCl krystallwasserfrei, F. 268—269°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 77. 272—78. 26/4. 1944. Graz, Univ., Inst. f. Organ. Chemie u. Inst. f. Pharmazeut. Chemie.) Nafziger

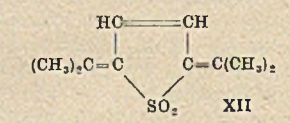
H. J. Backer und J. Strating, *Das Additionsvermögen des Butadiensulfons. (In der 3-Stellung substituierte Sulfone des Thiophans.)* Das ungesätt., cycl. Sulfon I, das man aus Butadien u. Schwefelsäureanhydrid erhält, isomerisiert sich im alkal. Medium unter Verschiebung der Doppelbindung von 3,4 nach 2,3 zum Sulfon II. Außer diesem

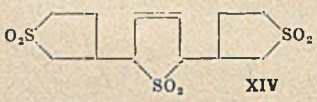
Isomeren bildet sich in alkal. Lsg. *3-Oxy-1,1-dioxothiophan* (IV), das bereits von Böeseken u. de Roy van Zuydewijn (vgl. C. 1937. II. 4029) gefunden, dessen Struktur jedoch von Vff. eingehend bewiesen wurde. Der Alkohol IV verdankt seine Entstehung der Addition von W. an das ungesätt. Sulfon, wahrscheinlich an das Isomere II. Die Struktur von IV beweisen Vff. durch Umsetzung von 3,4-Dibrom-1,1-dioxothiophan mit Ag_2CO_3, wobei der ungesätt. Alkohol VI entsteht, dessen Acetat bei der Hydrierung die gesätt. Verb. IX liefert, die ident. ist mit dem gesätt. Essigsäureester, der sich während der Isomerisierung des Butadiensulfons bildet. I oder II erweist sich auch gegenüber anderen wasserstoffhaltigen Verbb. als additionsfähig. Bei der Addition von Methanol an I oder II entsteht der Methyläther von IV. Ebenso wird Isopropylalkohol angelagert unter Bldg. von XI, daneben entsteht eine kleine Menge der Verb. XII, die ihre Bldg. der Anwesenheit von Aceton verdankt, das im Isopropylalkohol als Verunreinigung enthalten ist. Tert.-Butylalkohol wird nicht angelagert. Vff. erhielten aber hierbei ein *Trimeres des Butadiensulfons*, für das sie 2 Formeln diskutieren (XIII u. XIV), wovon XIV als wahrscheinlicher angenommen wird. Bei der Darst. von IV entsteht als Nebenprod. eine Verb., die keine OH-Gruppe mehr enthält u. den Äther XV darstellt. Man erhält XV auch durch Umsetzung von IV mit II, daneben bildet sich außerdem der isomere Äther XVI, den Vff. allerdings nicht rein erhalten konnten. Bei der Umsetzung von I oder II mit Pentaerythrit entsteht XVIII. Ebenso wie die Alkohole werden Mercaptane u. Amine angelagert unter Bldg. von Thioäthern u. im Fall des Piperidins der Additionsverb. XX. Tert. Amine, die sich nicht anlagern können, verursachen auch keine Isomerisierung von I.

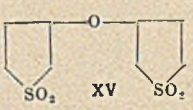


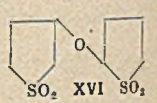


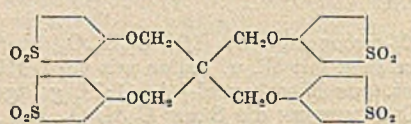


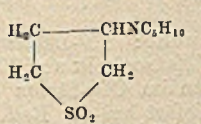








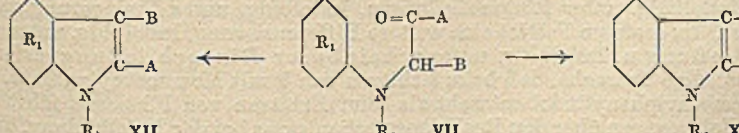




Versuche. *3-Oxy-1,1-dioxothiophan* (IV), Darst. nach de Roy van Zuydewijn (l. c.), ein glasiges Prod., F. 80—81°, $Kp._{0,5}$ 179—180°, Ausbeute 68%. — *3-Oxy-1,1-dioxothiacyclopenten-4* (VI), $C_4H_6O_3S$, a) aus 3,4-Dibrom-1,1-dioxothiophan durch 6 std. Kochen mit frisch gefälltem Ag_2O in Aceton; b) aus 107,5 g 3-Oxy-4-bromthiophansulfon durch 7 std. Kochen mit 80 g Pyridin u. 250 ccm Aceton. Das Sulfon geht in Lsg. u. Pyridinbromhydrat scheidet sich ab. Die Vakuumdest. liefert schließlich VI als farbloses Öl, $Kp._{0,3}$ 158°, Ausbeute 67%. — *3-Acetoxy-1,1-dioxothiacyclopenten*, $C_6H_8O_4S$, aus VI durch 1 std. Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid unter Rückfluß in Ggw. von Pyridin, aus Bzl. weiße Blätter, F. 111,5—112,5°, Ausbeute 23%. Die Hydrierung dieses ungesätt. Acetats mit PtO_2 in Essigsäure liefert kleine, weiße Nadeln vom F. 72—72,5°, die ident. sind mit dem Acetat von IV. — *3-Methoxy-1,1-dioxothiophan*, $C_5H_{10}O_3S$, a) durch Methylierung von IV. 27,2 g IV wurden 7 Stdn. mit 128 g CH_3J u. 100 g trockenem Ag_2O unter Zusatz von 1 ccm Methanol unter Rückfluß gekocht. Nach Extraktion mit Aceton wurde im Vakuum fraktioniert, das Destillat nochmals mit 60 g CH_3J u. 30 g Ag_2O erhitzt u. wieder fraktioniert. Die Methoxyverb. stellt eine helle, ölige Fl. dar, $Kp._{0,1}$ 115°, n_D^{20} = 1,4830. b) durch Addition von Methanol an I. Eine Lsg. von Na-Methylat (aus 1,5 g Na u. 250 ccm Methanol) wurde zu 30 g I gegeben. Nach 5 Monaten wurde auf Lackmus angesäuert u. im Vakuum eingeengt. Nach der Extraktion mit Aceton wurde im Vakuum dest., $Kp._{0,15}$ 127—128°, ident. mit vorst. Verb., Ausbeute 87%. c) durch Addition von Methanol an II: Eine

Lsg. von Na-Methylat (aus 1,7 g Na u. 150 ccm Methanol) wurde zu 15 g II gegeben. Aufarbeitung wie unter b); $Kp._{0,1}$ 115—117°, ident. mit dem nach a) u. b) gewonnenen Prod., Ausbeute 66%. — *3-Isopropyloxy-1,1-dioxothiophan* (XI), $C_7H_{14}O_3S$, aus 32,5 g I u. einer Na-Isopropylatlsg. aus 1 g Na u. 325 ccm Isopropylalkohol durch langes Stehen. Nach 5 Monaten wurde der Nd. abfiltriert; das Filtrat ergab bei der Fraktionierung 38,5 g XI als gelbliche Fl., $Kp._{0,2}$ 117°. Der Destillationsrückstand enthält eine kleine Menge derselben Substanz, die sich anfangs abgeschieden hatte u. sich als *2,5-Diisopropyliden-1,1-dioxothiacyclopenten-3* (XII), $C_{10}H_{14}O_2S$, erwies, aus Aceton u. Essigsäure blaßgelbe Nadeln, F. 266°. Die Struktur von XII wird dadurch bewiesen, daß dieser Körper nur bei Ggw. von Aceton entsteht, dagegen nicht mit reinem Isopropylalkohol. Bei der Ozonisierung von XII in Chlf. ließ sich mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin das entsprechende Hydrazon von Aceton vom F. 128° isolieren. — Einw. von tert.-Na-Butylat auf I: Man vermischt eine Lsg. aus 2 g Na u. 750 ccm tert.-Butylalkohol mit 75 g I u. überläßt die Mischung 6 Monate sich selbst. Beim Ansäuern mit HCl erhält man 11,5 g II u. 5 g III. Die dunkle, harzige M. wird bei der Behandlung mit verd. Aceton fest u. läßt sich aus A. umkrystallisieren, wobei kleine Nadeln vom F. 171,5 bis 172° (Erweichungspunkt 163°) erhalten werden. Die Verb. ist ein *Trimeres* von I, $C_{12}H_{18}O_6S_3$, u. hat wahrscheinlich die Struktur XIV. — *Bis-1,1-dioxothiophan-3-äther* (XV), $C_8H_{14}O_5S_2$, a) als Nebenprod. bei der Darst. von III: Der Destillationsrückstand wird mit W. gewaschen, wobei ein Teil in Lsg. geht u. eine krystalline Substanz zurückbleibt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus W. u. A. wurden 0,5 g XV, F. 161,5 bis 162°, erhalten, b) durch Anlagerung von III an I: Zu einer Mischung aus 50 g III u. 50 g I wurden 0,5 g festes KOH gegeben. Beim gelinden Erhitzen geht das KOH in Lsg. Nach 6 Monaten wurden 125 ccm W. zugefügt, um das abgeschiedene, krystalline Prod. zu lösen. Aus der abgekühlten Lsg. wurden 24,5 g eines Prod. vom F. 143—147° u. 7,25 g vom F. 133—137° gewonnen. Außerdem wurden 32,2 g Rohprod. erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A. den F. 161,5—162° aufwies u. sich als XV erwies, Ausbeute 7,4 g. Aus der Mutterlauge konnte noch 1 g Substanz vom F. 129 bis 130° isoliert werden, wahrscheinlich ein Isomeres von XV mit der Struktur XVI. — *3-Allyloxy-1,1-dioxothiophan* (XVII), $C_7H_{12}O_3S$. Eine Mischung aus 23,6 g I, 50 ccm Allylalkohol, 50 ccm Pyridin u. 0,35 g KOH wurde 7 Monate sich selbst überlassen. Nach dem Abdest. von Allylalkohol u. Pyridin im Vakuum wurde angesäuert u. der Verdampfungsrückstand mit Aceton behandelt. Die Vakuumdest. lieferte 17 g XVII als farbloses Öl vom $Kp._{0,1}$ 139—139,5°, Ausbeute 48%. — *Tetrakis-1,1-dioxothiophan-3-äther des Pentaerythrits* (XVIII), $C_{21}H_{36}O_{12}S_4$: Zu einer Mischung aus 6 g Pentaerythrit, 25 g I u. 50 ccm Pyridin wurden 0,35 g KOH gegeben. Nach 11 Monaten wurde das Pyridin im Vakuum entfernt, die Mischung angesäuert u. das kryst. Prod. (2,8 g) aus W. umkryst.; kleine Rhomben, F. 222,5—223,5°, Ausbeute 0,7 g. Krystallform: tetragonal-bipyramidal. — *3-Äthylthio-1,1-dioxothiophan* (XIX), $C_6H_{12}O_2S_2$. Man läßt 1 g Na mit 135 g Äthylmercaptan reagieren u. fügt zu der Supension 31 g I. Nach 15 Tagen hat sich das Sulfon gelöst; nach 6 Monaten wurde mit konz. HCl angesäuert u. im Vakuum dest.; XIX stellt ein blaßgelbes Öl dar, $Kp._{0,5}$ 132—133°. — $C_6H_{12}O_2S_2 \cdot HgCl_2$, durch Vermischen der gesätt. Lsgg. von XIX u. $HgCl_2$; aus A. Nadeln, F. 104 bis 105°. — *3-Piperidin-1,1-dioxothiophan* (XX), $C_9H_{17}O_2NS$, zu 285 g frisch dest. Piperidin werden 50 g I gegeben, wobei sich das Sulfon langsam auflöst. Nach 5 Monaten wird das Piperidin im Vakuum abdest.; es hinterbleibt ein viscoses Öl, das bald erstarrt, Rohausbeute fast theoret.; aus PAe. feine Nadeln, F. 51—51,5°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62. 815—23. 1943. Groningen, Univ. organ.-chem. Labor.) Pleisteiner

P. E. Verkade und **E. F. J. Janetzky**, *Untersuchungen über Indolderivate. I. Einleitung. Die Reaktion zwischen Phenacylbromid und primären und sekundären aromatischen Aminen.* Vff. zeigen, daß die Bldg. eines Indols aus einem Arylaminoketon (VII), dem prim. Prod. der Rk. zwischen einem α-Halogenketon u. einem prim. oder sek.



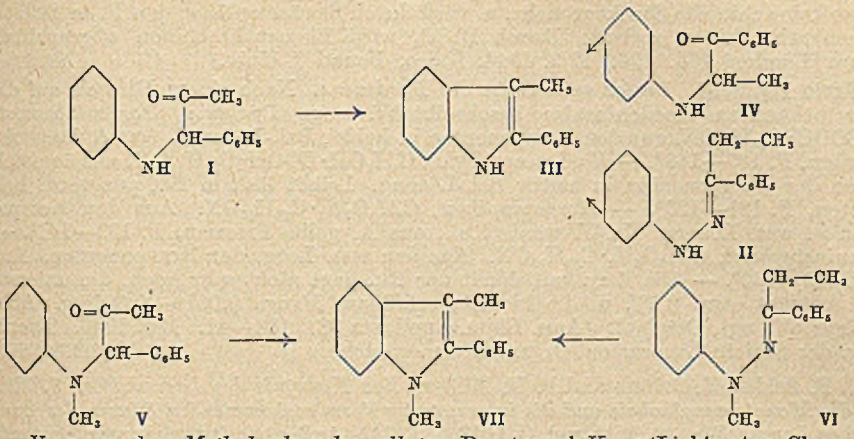
aromat. Amin, auf die beiden nachst. formulierten Weisen erfolgen kann. Die Bldg. eines Indols vom Typus XII wird als Indolbldg. unter Umlagerung, die eines Indols vom Typus XIII als Indolbldg. unter Ringschließung bezeichnet. Unter Berücksichtigung des Reaktionsmechanismus ist bei der Indolbldg. unter Ringschließung noch eine weitere Differenzierung notwendig. Die bisherige systemat. Unters. der Indolbldg.

allein unter Umlagerung u. ihre Erklärung vor allem durch Bischler (Ber. dtsch. chem. Ges. 25. [1892]. 2860) muß auf Grund der Ergebnisse der Vff. einiger Kritik unterzogen werden. Zur Indolbldg. auf obige Weise ist die Anwesenheit eines Katalysators bzw. Pseudokatalysators erforderlich; als solcher ist bes. das Hydrochlorid der Aminkomponente des Arylaminoketons brauchbar. Diese Feststellung führte zu einer erheblich verbesserten Ausführungsweise der betreffenden Synth. von im Pyrrolkern alkyl- u. / oder arylsubstituierten Indolen.

Versuche. (Mit E. G. G. Werner.) *Phenacylanilin*, aus 100 g Phenacylbromid u. 100 g Anilin in 400 ccm A. bei 30°, Ausbeute 90%, F. 97—98°. Daneben entsteht eine kleine Menge Diphenacylanilin. Das reine Phenacylanilin zeigt wenig Neigung zur Zersetzung. — *Phenacylmethylanilin*, auf analoge Weise, F. 122—123°, Ausbeute 85%. — *2-Phenylindol.* a) 10 g Phenacylanilin mit der gleichen Menge wasserfreiem $ZnCl_2$ $^1/_2$ Stde. im Ölbad auf 180° erhitzen. Nach dem Aufkochen mit 4 n HCl das ungelöste dunkle Öl in Ae. aufnehmen u. im Vakuum destillieren. F. 186—187° aus Bzl./PAe., Ausbeute 39%. b) 20 g Phenacylanilin mit der gleichen Menge Anilinhydrochlorid $^1/_2$ Stde. im Ölbad auf 130° erhitzen. Nach der analogen Aufarbeitung wie unter a) 74% der reinen Verb. vom F. 186—187°. — Aus je 20 g Phenacylmethylanilin u. Monomethylanilinhydrochlorid ($^1/_2$ Stde. im Ölbad bei 170°) wurden 72% eines Gemisches von *1-Methyl-3-phenylindol* (F. 64—65°) u. *1-Methyl-2-phenylindol* (F. 100—101°) im Verhältnis etwa 5 : 1 erhalten. Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus PAe. u. dann aus Benzol. *Pikrate*, $C_{15}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, dunkelbraunrote Nädelchen, F. 90—91° bzw. 83—84°. Nur das Pikrat von 1-Methyl-3-phenylindol war stabil genug, um analysiert werden zu können. — 10,6 g Phenacylanilin, 5,4 g o-Toluidin u. einige Tropfen konz. HCl wurden zusammen 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden 7,1 g Destillat erhalten, das durch fraktionierte Krystallisation leicht in 3,8 g *2-Phenylindol* u. 2,6 g eines von o-Toluidin abgeleiteten Indols (F. 118—119°), wahrscheinlich *2-Phenyl-7-methylindol*, getrennt werden konnte. — Kochversuche: 5 g Phenacylanilin, 30,3 g p-Toluidin u. 3 Tropfen konz. HCl wurden 3 Stdn. gekocht. Nach der Behandlung mit 4 n HCl u. Ae. wurde im Vakuum destilliert. Das Destillat erwies sich als *2-Phenyl-5-methylindol* (Bischler l. c.). — Aus 10 g Phenacylanilin, 60,6 g Monomethylanilin u. 6 Tropfen konz. HCl wurden nach 3 std. Kochen u. bei der analogen Aufarbeitung 2,4 g *2-Phenylindol* u. 3,7 g *1-Methyl-2-phenylindol*, aus 10 g Phenacylmethylanilin, 49,6 g Anilin u. 6 Tropfen konz. HCl 5,3 g Destillat erhalten, aus dem mittels Bzl. u. PAe. nur 2-Phenylindol isoliert werden konnte. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62. 763—74. 1943. Delft, Techn. Hochschule, Labor. für organ. Chemie.) Pleisteiner

P. E. Verkade und **E. F. J. Janetzky**, *Untersuchungen über Indolderivate.* II. *Die Reaktion zwischen Methyl-α-brombenzylketon und primären und sekundären aromatischen Aminen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Rk. zwischen *Methyl-α-brombenzylketon* u. Anilin bzw. Monomethylanilin. Aus den hierbei prim. entstehenden Arylaminoketonen *1-Phenyl-1-phenylaminopropanon* (I) u. *1-Phenyl-1-phenylmethylaminopropanon* (V) wurden nach der im vorst. Ref. erwähnten Vorschrift mehrere Indole hergestellt. Beim Erhitzen von I mit Anilinhydrochlorid entstand ein Indol III, das ident. war mit dem durch Erhitzen von *Aethylphenylketonphenylhydrazon* (II) mit CuCl (Fischer-Arbusow) erhaltenen. Hieraus folgt, daß die Indolbldg. aus I unter Ringschließung stattfindet. III wurde auch von Collet (Bull. Soc. chim. France, Mém. (3). 17. [1897]. 66.) aus α-Bromäthylphenylketon u. Anilin bzw. aus dem Arylaminoketon IV erhalten; hier hat die Indolbldg. unter Umlagerung stattgefunden. Auch die Bldg. des *1,3-Dimethyl-2-phenylindols* (VII) aus V u. Monomethylanilinhydrochlorid muß aus denselben Gründen unter Ringschließung erfolgen. Die Ausbeuten bei der Synth. von III u. VII aus I u. V sind viel höher als bei der Darst. dieser Verbb. durch Erhitzen der Arylhydrazone II u. VI mit CuCl. Es wird ferner gezeigt, daß die Unterscheidung zwischen Indolbldg. unter Ringschließung u. Indolbldg. unter Umlagerung nicht ausreichend ist. Im ersteren Fall ist eine weitere Differenzierung, Indolbldg. unter wahrer Ringschließung u. Indolbldg. unter scheinbarer Ringschließung, erforderlich. Die merkwürdige Tatsache, daß beim Erhitzen von V mit Monomethylanilin u. HCl ein anderes Dimethylphenylindol entsteht als beim Erhitzen von I hiermit führt zu zwei wichtigen Folgerungen über den Reaktionsmechanismus bei der Indolbildung. Im letztgenannten Fall muß notwendigerweise eine vorhergehende Spaltung von I stattfinden; aus dem Ketonanteil u. dem zugefügten Monomethylanilin bildet sich dann das *1,2-Dimethyl-3-phenylindol* (X). Die erste Schlußfolgerung ist nun, daß hierbei nicht das Arylaminoketon V als Zwischenprod. auftritt, denn sonst hätte das isomere VII gebildet werden müssen. Umgekehrt ist die zweite Folgerung, daß beim Kochen von V mit Mono-

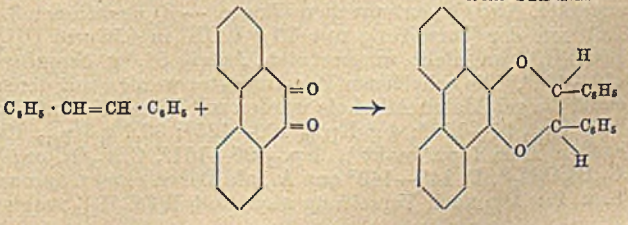
methylanilin u. HCl der Indolbldg. offenbar keine Spaltung vorausgeht, d. h. diese hier unter wahrer Ringschließung erfolgt.



Versuche. *Methyl-α-brombenzylketon*, Darst. nach Kolb (Liebigs Ann. Chem. 291. [1896] 253), Reinigung durch Vakuumdest., farblose, an der Luft rauchende Fl. vom Kp.$_7$ 126—127° Ausbeute 69%. — *1-Phenyl-1-phenylaminopropanon*, $C_{15}H_{15}ON$, aus 42,6 g Methyl-α-brombenzylketon, 23,3 g Anilin, 26 g $NaHCO_3$ in 100 ccm A. unter Rühren u. anschließendem kurzem Erwärmen auf dem W.-Bad. Aus A. Krystalle, F. 90,5—91,5°, Ausbeute 74%. — *1-Phenyl-1-phenylmethylaminopropanon*, $C_{16}H_{17}ON$, Darst. analog vorst. Verb. mittels Monomethylanilin. Nach dem Abdestillieren des A. wurde unter Kühlung 20%ig. HCl zugefügt, wobei das Keton in Lsg. ging. Ungelöst bleibendes Dimethylphenylindol wurde durch Ausschütteln mit Ä. entfernt. Das Keton stellt ein Öl dar, Kp.$_1$ 144—146°, Ausbeute 68%. — *2-Phenyl-3-methylindol*, $C_{15}H_{13}N$, a) aus 6,7 g Äthylphenylketon u. 5,4 g Phenylhydrazin durch kurzes Erwärmen auf dem W.-Bad. Das Hydrazon wurde mit 0,2 g CuCl versetzt u. auf 200° erhitzt, bis die NH_3-Entw. beendet war. Durch zweimalige Dest. im Vakuum wurden 36% eines Öls erhalten, aus PAe. F. 91—92°. *Pikrat*, braune Nädelchen, F. 149—150°. b) aus 9 g V durch $^1/_2$ std. Erhitzen auf 160° mit der gleichen Menge Anilinhydrochlorid. Nach der Behandlung mit 4 n HCl wurde das abgeschiedene Öl in Ä. aufgenommen u. im Vakuum dest., Ausbeute 98%, F. 91—92° aus verd. Alkohol. — *1,3-Dimethyl-2-phenylindol* (VII), $C_{16}H_{15}N$, a) aus 6,7 g Äthylphenylketon u. 6,1 g asymm. Phenylmethylhydrazin u. Behandlung des Hydrazons wie oben. Ausbeute 26%, F. 65—66°. *Pikrat*, aus A. glänzende, fast schwarze Krystalle, F. 119,5—120,5°. b) aus 15 g V durch $^1/_2$ std. Erhitzen auf 220° mit der gleichen Menge Monomethylanilinhydrochlorid. Aufarbeitung wie oben, Ausbeute an fluorescierendem Öl 85%, das aus PAe. zu farblosen Krystallen vom F. 65—66° erstarrt. — *2-Phenyl-3,5-dimethylindol*, aus 6,7 g Äthylphenylketon u. 6,1 g p-Tolylhydrazin u. Behandlung des Hydrazons wie beschrieben, aus verd. A. lange, weiße Nadeln, F. 119—120°. *Pikrat*, aus A. braune Nädelchen, F. 139—140°. — *1,2-Dimethyl-3-phenylindol*, aus 6,7 g Methylbenzylketon u. 6,1 g asymm. Phenylmethylhydrazin u. Erhitzen des Hydrazons mit CuCl auf 170°, lange, weiße Nadeln, F. 113—114°, Ausbeute 24%. *Pikrat*, aus A. purpurfarbige Nadeln, F. 120—121°. — Kochversuche: 5 g V, 30 g p-Toluidin u. 3 Tropfen konz. HCl wurden 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Beim Behandeln mit überschüssiger 4 n HCl wurde 2-Phenyl-3,5-dimethylindol erhalten. — 5 g V, 30 g Monomethylanilin u. 3 Tropfen konz. HCl wurden 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Bei der analogen Aufarbeitung wurden 1,3 g X erhalten. — 5 g V, 40 g Anilin u. 3 Tropfen konz. HCl wurden 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Bei der Vakuumdest. wurden 3,9 g VII erhalten. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62. 775 bis 83. 1943.).

Pleisteiner

Alexander Schönberg und **Ahmed Mustafa**, *Reaktionen von Äthylenen mit 1,2-Diketonen im Sonnenlicht.* Unter der Einw. von Sonnenlicht reagieren Äthylene wie Styrole, Stilbene u. Triphenyläthylen in Bzl.



mit 1,2-Diketonen. Die Rk. zwischen Phenanthrachinon u. Stilben verläuft sehr schnell nach dem umsteh. Schema. Das Reaktionsprod. (F. = 260°, Zers.) ist farblos, hat also keine chinoide Struktur mehr, u. wird durch Erwärmen über den F. in Stilben u. Phenanthrachinon zerlegt. Durch H_2SO_4 wird Phenanthrachinon abgespalten. (Nature [London] 153. 195. 12/2. 1944. Kairo, Fouad I Univ.) KIESE

Mario Pedinelli, *Einige neue Salze des Hordenins.* Nach einem Hinweis auf die bisher bekannten Hordeninsalze beschreibt Vf. neue Derivv.: *Hordeninbenzoat*, $C_6H_5COOH \cdot C_{10}H_{15}ON$, aus den Komponenten in heißer Bzl.-Lösung. Aus A. längliche Täfelchen, F. 147—148°. — *Hordeninsalicylat*, $C_6H_4OH \cdot COOH \cdot C_{10}H_{15}ON$, aus äquimol. Mengen der Komponenten in heißer Bzl.-Lösung. Leicht lösl. in W., aus verd. Bzl. Rosetten, F. 121—123°. — *Hordeninpikrat*, $C_6H_3O_7N_3 \cdot C_{10}H_{15}ON$. Aus den Komponenten in wss. Lösung. In W. wenig lösl., aus A. gelbe Prismen, F. 139—141°. — *Hordeninstyphnat*, $C_6H_3O_8N_3 \cdot C_{10}H_{15}ON$. Aus den wss. Lsgg. der Komponenten. Aus W. F. 143—162°. — Die Empfindlichkeit der Rk. liegt nicht sehr hoch, die unterste Konz. beträgt etwa 0,5% u. die kleinste erfaßbare Menge 0,0010—0,0015 g. Abb. der Krystalle vgl. Original. (Ann. Chim. applicata 33. 138—41. Mai 1943. Trient, Labor. der Societa Lavorazioni Organiche Inorganiche.) MITTENZWEI

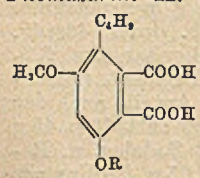
C. F. Seidel, H. Schinz und P. H. Müller, *Zur Kenntnis des Lavendelöls.* 3. Mitt. *Über die Monoterpenalkohole und die in veresterter Form vorkommenden Säuren des französischen Lavendelöls.* (2. Mitt. vgl. C. 1943. I. 1372.) Außer bereits bekannten Bestandteilen des äther. Öls von *Lavendula vera* werden drei weitere C_{10}-Alkohole, *l-Lavandulol* (I) (vgl. C. 1943. I. 1370, 1372), *d-Citronellol* (II) u. *Cuminalkohol* (III), isoliert. II lag nur verestert, III u. Borneol nur in freier Form u. Linalool, Geraniol, Nerol u. I frei u. verestert vor. Außerdem wird *n-Hexylalkohol* aufgefunden. Da die für die Derivv. des III gefundenen FF. von Literaturangaben erheblich abweichen, wird III auf verschied. Wegen dargestellt. Die Konstanten der Derivv. dieser Vergleichssubstanzen stimmen mit denen der Prodd. aus Lavendelöl überein. Als Säurekomponenten werden bei der Verseifung der Ester *Essigsäure*, *(+)-Methyläthylessigsäure*, *n-Capronsäure*, eine nicht genau aufgeklärte *Heptylsäure*, *Pelargonsäure*, eine *ungesätt. Capronsäure* (nicht sicher), eine *Octylensäure*, eine monocyl. einfach *ungesätt. Säure* $C_9H_{14}O_2$, *Benzoesäure* u. eine *Säure* $C_{10}H_{12}O_2$ unbekannter Konst. gefunden. Ferner werden die bereits bekannten Lactone Cumarin u. Umbelliferonmethyläther nachgewiesen. Die Unters. bezieht sich, ohne Anspruch auf Vollständigkeit für diese Teile, nur auf die über 100° (11 mm) sd. Anteile des Lavendelöls.

Versuche: A. *Unters. der veresterten Monoterpenalkohole*: Zur Abtrennung der carbonylhaltigen Verbb. werden 298,8 g der Fraktionen vom $Kp._{0,2}$ 75—125° mit 12 g GIRARD-Reagens T in 12 g Eisessig, 100 ccm A. u. 70 ccm CH_3OH 3 Stdn. stehen gelassen. Die nach Eingießen in 1,5 l Eiswasser+92 ccm 2 n-NaOH, Ausäthern u. Waschen mit Na_2CO_3-Lsg. u. W. erhaltenen 287 g carbonylfreien Öles werden zur Entfernung der freien prim. u. sek. Alkohole mehrmals mit Phthalsäureanhydrid behandelt. Die verbleibenden 260 g Öl werden fraktioniert: 1. 90—100° (10 mm) 2,8 g; 2. 100 bis 105° 33,0 g; 3. 105—110° 2,7 g; 4. 110—115° 57,0 g; 5. 115—120° 54,3 g; 6. 120 bis 130° 26,4 g; 7. 90—100° (0,5 mm) 16,1 g; 8. 95—105° (0,2 mm) 16,2 g; 9. 105—115° 8,0 g; 10. 115—150° 3,0 g; Rückstand 35,0 g. Fraktionen 6—9 enthalten akt. H u. werden deshalb zur Entfernung der tert. Alkohole durch $^3/_4$-stdg. Erhitzen mit $B(OC_2H_5)_3$ auf 140—150° behandelt. Aus 6. u. 7. werden 34,8, aus 8. u. 9. 9,1 g nicht in Rk. getretene Teile zurückgewonnen. Diese 44 g sowie die Fraktionen 2—5 werden weiter untersucht: a) Fraktion 2. Nach Verseifung (5 Stdn. mit 30 g+KOH in 200 ccm CH_3OH) 10,4 g ($Kp._{10}$ 85—90°) u. 13,1 g($Kp._{10}$ 90—110°) neutrale Teile u. 2,2 g ($Kp._{714}$ 95°—100°), 4,0 g ($Kp._{714}$ 110—107° (? der Referent) u. 0,3 g ($Kp._{10}$ 90—100°) saure Teile. Die neutrale Teile werden mit $B(OC_2H_5)_3$ (40 g bei 140—150°) behandelt u. gemeinsam mit den entsprechenden Anteilen aus Fraktionen 3., 4, u. 5. unters. (s. u.). Der saure Teil, $Kp._{714}$ 95—100°, besteht aus wss. *Essigsäure*; $Kp._{10}$ 90—100°, liefert bei Umsetzung mit S-Benzylthioharnstoffchlorid ein Deriv., das einem Gemisch einer gesätt. u. einer ungesätt. *Säure* C_6 entsprechen könnte. — b) Fraktionen 3., 4. u. 5. Aus dem neutralen Teil von der Verseifung mit 75 g KOH in 650 ccm CH_3OH nach Behandlung mit $B(OC_2H_5)_3$ im nicht umgesetzten Anteil 54,6 g *Sesquiterpen-KW-stoff*, $C_{15}H_{24}$, $Kp._{10}$ 119—121°. Die erhaltenen Borsäureester werden mit denen aus Fraktion 2. (s. o.) verseift; die gebildeten Alkohole werden mit Wasserdampf abgeblasen: 5 g $Kp._{10}$ 80—90°; 13 g $Kp._{10}$ 90—100°; 4 g $Kp._{10}$ 100—105°; 33,7 g $Kp._{10}$ 105—115°. Eine Fraktion der sauren Teile (opt. inakt.), $Kp._{11}$ 98—101°, $C_6H_{12}O_2$, ergibt ein *Benzylthiuroniumsalz*, $C_{14}H_{22}O_2N_2S$, F. 148—149° aus A., als Deriv. einer *Capronsäure*. — c) Fraktionen 6., 7., 8. u. 9.: Die nach Verseifung nicht mit $B(OC_2H_5)_3$ reagierenden Teile von fadem Ge-

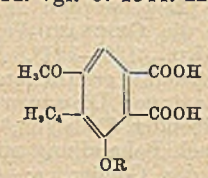
ruch bestehen fast ganz aus KW-stoffen. Aus dem bei 40—50° (10 mm) sd. Anteil des sauren Teiles *Essigsäure*; *Thiuroniumsalz*, $C_{10}H_{14}O_2N_2S$, aus A., F. 146—147°, aus der Fraktion Kp.$_{10}$ 75—77° *opt.-akt. Valeriansäure* (*Methyläthylessigsäure*, $C_5H_{10}O_2$, α_D=+11°. *Thiuroniumsalz*, $C_{13}H_{20}O_2N_2S$, F. 147—148° aus A., F[α]$_D$=+3,6° (c=8,7) in CH_3OH. Ferner aus Fraktion Kp.$_{10}$ 100—110° eine *Heptylsäure*; *Thiuroniumsalz*, $C_{15}H_{24}O_2N_2S$, F. 153°, u. aus höher sd. Anteilen *Benzoesäure*. — d) Unters. der nach der Boratmeth. gewonnenen Alkohole der Fraktionen 2.—9. (Kp. 100° [10 mm]—110° [0,1 mm]): Fraktion Kp.$_{10}$ 65—70° (0,6 g) enthält *n-Hexylalkohol*; *Allophanester*, $C_8H_{16}O_3N_2$, F. 160—161° aus Essigester-Cyclohexan. Daneben offenbar noch etwas *Amylalkohol*. — Aus den bei 70—90° (11 mm) sd. Fraktionen (9,65 g) 7,4 g *l-Linalool*, Kp.$_{11}$ 84—85°, D.$^{20}_4$ 0,8702 n^{20}_D=1,4616; α_D=—16,8°. *Phenylurethan*, $C_{17}H_{23}O_2N$, F. 61—62°. — Die zwischen 90° (10 mm) u. 130° (0,2 mm) sd. Fraktionen werden zur Abtrennung der prim. Alkohole mit Phthalsäureanhydrid behandelt. Die prim. Alkohole ergaben aus einer bei 98—102° (11 mm) sd. Fraktion (7,7 g) I. Aus höher sd. Fraktionen nach Behandlung mit $CaCl_2$ 12,5 g *Geraniol*, Kp.$_{14}$ 115—116°, D.$^{25}_4$ 0,8770, n_D^{25}=1,4730, M_D=49,30; *3,5-Dinitrobenzoat*, aus PAe., F. 60—61°. Aus den nicht mit $CaCl_2$ reagierenden Anteilen *Nerol* (*Diphenylurethan*, $C_{23}H_{27}O_2N$, F. 55—62°, aus CH_3OH) u. *d-Citronellol* (II), Kp.$_{11}$ 104—105°, D.$^{20}_4$ 0,8528 (*Allophanat*, $C_{12}H_{22}O_3N_2$, aus wss. CH_3OH Nadeln, F. 105—106°, [α]$_D$=+2,50° (c=28) in CH_3OH). Auf die *d*-Form des II wird geschlossen, weil nach den beim I gemachten Erfahrungen (vgl. l. c.) beim Verwandeln ins Allophanat die Drehungsrichtung nicht umgekehrt wird. — B. *Unters. der in freier Form vorliegenden Monoterpenalkohole*: 2,7 kg der über 100° (11 mm) sd. Nachläufe des französ. Lavendelöls werden wie oben mit Girard-Reagens T u. anschließend mit Phthalsäureanhydrid behandelt. Das zurückbleibende Öl (rund 2,1 kg) wird fraktioniert, u. die zwischen 112° (10 mm) u. 135° (0,2 mm) sd. Fraktionen werden näher untersucht. Dazu werden die freien, tert. Alkohole mit $B(OC_2H_5)_3$ ausgezogen; sie bestehen hauptsächlich aus *Sesquiterpenalkoholen*, über die später berichtet werden soll. Die nach der Boratbehandlung verbleibenden Anteile werden verseift, u. aus dem neutralen Teil werden die Alkohole zuerst mit Phthalsäureanhydrid (prim. u. sek.), dann mit $B(OC_2H_5)_3$ (tert.) abgetrennt. Es verbleiben die aus KW-stoffen u. Oxyden bestehenden Neutralteile. — Freie Monoterpenalkohole: Die aus den Phthalestersäuren nach Abtrennung von l-Linalool regenerierten prim. u. sek. Alkohole werden wiederholt fraktioniert. Die bei 100° mit Phthalsäureanhydrid veresterten Alkohole (81,8 g) liefern mehrere Gramm *d-Borneol*, F. 203—204°, 22,1 g *Geraniol*, ferner *Nerol* u. *Cuminalkohol* (III) (1,9 g *Allophanat*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$, F. 184—185 aus Bzl.-Cyclohexan bzw. Essigester). Aus 0,75 g Allophanat 0,4 g III, Kp.$_{13}$ 124°, D.$^{14}_4$ 0,9796, n_D^{14}=1,5183, M_D=46,48. *3,5-Dinitrobenzoat*, $C_{17}H_{16}O_6N_2$, F. 96 aus PAe.-Cyclohexan. — Synth. von III aus Cuminol durch Red. mit Al-Isopropylat u. Reinigung über das Phthalat. Kp.$_{12}$ 121—124°. *Phenylurethan*, F. 55°. Totalsynth. von III: Durch Bromierung von aus Bzl. u. Isopropylbromid dargestelltem Cumol (Kp. 153°) [24 g] werden 28,2 g p-Bromcumol (Kp.$_{18}$ 100—102°) erhalten; daraus (20 g) über die Grignard-Verb. durch 48stdg. Kochen mit Paraformaldehyd 6 g III, $C_{10}H_{14}O$, Kp.$_{11}$ 120—121°. Allophanat u. 3,5-Dinitrobenzoat sind mit den Derivv. des aus Lavendelöl erhaltenen III ident. (Misch-F.). — Bei der Verseifung erhaltene Säuren u. Lactone: Die sauren Anteile nach der Verseifung der bei der Boratbehandlung verbleibenden Teile (64,8 g) enthalten 45 g wss. Essigsäure. Aus den höher sd. Anteilen nach Behandlung mit Sodalsg. u. Regenerierung der Säuren durch Fraktionierung des Gemisches: 0,05 g *Tiglinsäure* $C_5H_8O_2$, aus Hexan, F. 63—64°, opt.-akt. Valeriansäure (s. o.), *n-Capronsäure* (*Thiuroniumsalz*, F. 154—155°, *Anilid*, F. 95—96°), Benzoesäure, eine *ungesätt. Säure* $C_8H_{14}O_2$ (*Thiuroniumsalz*, $C_{16}H_{24}O_2N_2S$, F. 150—151°), *Pelargonsäure* (*Thiuroniumsalz*, $C_{17}H_{28}O_2N_2S$, aus A., F. 150—151) u. eine monocycl., einfach ungesätt. *Säure* $C_9H_{14}O_2$ (nimmt bei Hydrierung mit Platinoxyd 1 Mol H_2 auf). Die *gesätt. Säure* hat Kp.$_{10}$ 130—135°, α_D=+3,4°; ihr *Anilid* kryst. schlecht; *Thiuroniumsalz*, $C_{17}H_{26}O_2N_2S$, aus A., F. 154—155°, F.-Erniedrigung mit dem Thiuroniumsalz der Pelargonsäure. Aus einer höheren Fraktion ein in A. schwer lösl. *Thiuroniumsalz* $C_{18}H_{22}O_2N_2S$, aus viel A. feine Nädelchen, F. 184—185°, F.-Depression mit dem Thiuroniumsalz von Cuminsäure um 4°; offenbar liegt das Deriv. einer *Säure* $C_{10}H_{12}O_2$ (z. B. einer Phenylbuttersäure) vor. — Aus den von Sodalsg. nicht aufgenommenen lacton. Anteilen *Cumarin*, F. 69—70° (Nachw. als Thiuroniumsalz der Cumarinsäure, $C_{17}H_{18}O_3N_2S$, F. 93—94°) u. *Umbelliferonmethyläther*, $C_{10}H_8O_3$, aus Cyclohexan, F. 117—118°. In mittleren Anteilen scheinen noch geringe Mengen anderer Lactone mit gewürzartigem Geruch vorhanden zu sein, die nicht identifiziert werden konnten. (Helv. chim. Acta 27. 663—74. 1944. Zürich, Eidg. Techn. Hochsch., Organ. Chem. Labor.) Erbe

Walter Hückel, Horst Kindler und **Heinz Wolowski**, *Isomerien in der Fenchanreihe: β-Fenchol und β-Fenchylamin.* Vff. geben einen Weg zur Reindarst. von 1. *β-Fenchol* (*β*-I) u. 2. *β-Fenchylamin* (*β*-II) an u. bestimmen die Abhängigkeit der Drehungen von verschied. Lösungsmm. u. Konzentrationen. — 1. I aus *Fenchon* (III) durch Hydrierung mit RANEY-*Nickel* (IV), für das eine vorteilhafte Herstellungsweise beschrieben wird. Mengenverhältnis $\alpha : \beta = 1 : 2$; zur Trennung Überführung ins *saure Phthalat* (V), daraus durch Verseifung *β*-I, das noch 10% *α*-Verb. enthält u. mit *3,5-Dinitrobenzoylchlorid* (VI) in Pyridin verestert wird: *3,5-Dinitrobenzoat* (*β*-VII), F. 157°, aus Ä. (VII von *α*-I schmilzt bei 140,5°). Nach Verseifung von VII (etwas III!) Darst. des *sauren Oxalsäureesters* (VIII) von *β*-I, F. 90°, aus A., Verseifung im N_2-Strom: reines *β*-I: Kp.$_{752}$ 200°, F. +5,6°, $D.^{20,5}_4$ 0,9629, n_D^{20} 1,47780, MD 45,25, $[\alpha]_D^{20,6}$ —23,38°. Die Drehungen [*α*] von I für die C-, D-, Hg (546,3)-, F- u. Hg (435,8)-Linie werden in folgenden Lösungsmm. bestimmt: CS_2 (höchste Drehung), Cyclohexan, Bzl., CCl_4, Propylbromid (bei allen Abnahme der Drehung mit steigender Konz.); A. (niedrigste Drehung), Ä., Tetrahydrofuran, Aceton (bei allen Zunahme der Drehung mit steigender Konz., Durchlaufen eines Maximums); Verh. ähnlich KW-stoff: Abschirmung des OH. — Keine Umlagerung von *α*- u. *β*-I ineinander über das Na-Alkoholat: Gemische behalten nach 30 std. Erhitzen in Dekalin bei 230—240° (im O_2freien N_2-Strom) ihre ursprüngliche Drehung u. Zus.; für die Alkoholatumlagerung scheint *α*-ständiger Wasserstoff erforderlich zu sein. — Folgende Derivv. wurden dargestellt, beschrieben u. [*α*]D in verschied. Lösungsmm. gemessen: V, F. 154°, aus verd. A., *p-Nitrobenzoat* (IX), F. 81°, aus PAe. (30—50°), VII, *neutrales Oxalat* (X), F. 90°, aus A., *saures Succinat* (XI), F. 44°, aus PAe., *α*-VII. — 2. Beste Darst. von *β*-II durch Hydrierung des *Oxims* (XII) von III mit IV: 10 g XII, 10 g IV, 30 ccm CH_3OH, 100 at, 2 Stdn.: Gemisch mit 50% *β*-II; Trennung über die *Benzoylverb.* (XIII): *α* wird rascher benzoyliert, *β* durch mehrmaliges Umkryst. aus PAe. rein erhalten; aus XIII reines *β*-II, F. 164°. *α*- u. *β*-II bilden Mischkrystalle mit eigener Krystallform. — Derivv., deren Eigg. u. Drehungen ([*α*]D) in verschied. Lösungsmm. bei verschied. Konzz. angegeben werden: von *α*-II: *Hydrochlorid* (XIV), *Formyl-* (XV), F. 115,5°, *Acetyl-* (XVI), F. 99°, *Propionyl-* (XVII), F. 124°, XIII, F. 91°; von *β*-II: XIV, XV, F. 124—125°, XVI, F. 159—160°, XIII, F. 164°. — Bei XV ist die Abhängigkeit der Drehung vom Lösungsm. am größten, bei XVI u. XIII erheblich, ziemlich gering bei XVII (*α*); geringe Konzentrationsabhängigkeit bei allen, ziemlich groß bei XVI (*α*). — XV zeigen Mutarotation, die nach 30 Min. beendet ist; Ursache vielleicht Drehung der Formylgruppe um die N-C-Bindung (bei voluminöseren Gruppen nicht mehr möglich); Best. bei verschied. Konzz. in CH_3OH, $CHCl_3$, C_6H_6, CCl_4. (Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 220—27. 26/4. 1944. Breslau, Univ. u. Techn. Hochschule, Chem. Inst.) MUGDAN

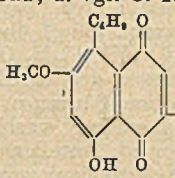
F. Kögl und **F. W. Quackenbush**, *Untersuchungen über Pilzfarbstoffe.* 15. *Über Phomazarin.* II. (14. vgl. C. 1944. II. 321; 1. vgl. C. 1941. I. 3515.) Vff. haben *Tri-*



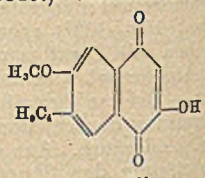
IIa R=H
IIIa R=CH_3



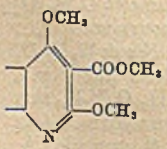
IIb R=H
IIIb R=CH_3



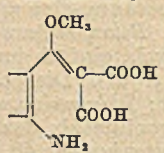
IVa



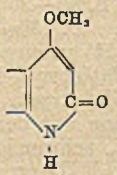
IVb



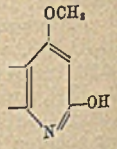
V



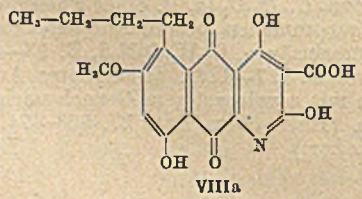
VI



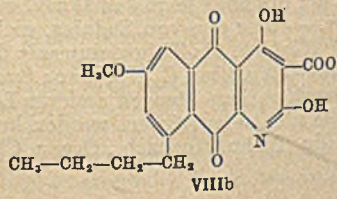
bzw.



VII



VIIIa



VIIIb

acetylphomazarin (I) mit CrO_3 abgebaut u. erhielten: 1. eine wenig lösl., ölige 1 OCH_3 tragende Dicarbonsäure II. Durch Methylieren mit $CH_3J + Ag_2O$ entsteht aus II eine kryst. Dimethoxydicarbonsäure III. Von den beiden möglichen Formen IIa u. IIb bzw. IIIa u. IIIb bevorzugen Vff. IIa u. IIIa; 2. ein tiefgelbes, festes Oxychinon, $C_{14}H_{13}O_4(OCH_3)$, das als Zwischenprod. bei der Bldg. der substituierten Phthalsäure aufzufassen ist. (IVa u. IVb); 3. ein nicht näher unters. N-haltiges Spaltstück der Zus. $C_{14}H_{15}O_7N$, welches vermutlich aus dem früher (vgl. C. 1941. I. 3510) im Phomazarin nachgewiesenen Pyridin-Ringsyst. stammt. Durch Methylierung von Phomazarin mit $CH_3J + Ag_2O$ wurde der lichtempfindliche *Trimethylphomazarinmethylester*, $C_{18}H_{19}O_8N(OCH_3)$ (V) erhalten. Bei der milden alkal. Verseifung bildet sich aus V das *Dimethylphomazarinhydrat* (VI), welches beim Erhitzen auf 125° unter CO_2- u. H_2O-Abspaltung in das *Dimethyldecarboxyphomazarin* (VII) (vgl. l. c.) übergeht. Auf Grund der voranstehenden Ergebnisse stellen Vff. für Phomazarin die Formelbilder VIIIa u. VIIIb auf.

Versuche. *Triacetylphomazarin* (I), $C_{25}H_{25}O_{11}N$, gelbe Nadeln aus Butanol, F. 184 bis 186°, Zers.; aus Phomazarin in Essigsäureanhydrid + 1 Tropfen konz. H_2SO_4 bei 75°. — Oxydation von I mit CrO_3. I in gleichen Teilen Eisessig + Essigsäureanhydrid bei 70° mit Lsg. von CrO_3 in 85%ig. Essigsäure in Anteilen versetzen, 10 Min. bei 70—80° u. weitere 15 Min. bei 100° halten. Reinigung durch Ä-Extraktion u. Fraktionierung mit $NaHCO_3$ (Fraktion A) u. Na_2CO_3 (Fraktion B); der in Ä. verbleibende Anteil Fraktion C. Aus Fraktion A II als blaßgelbes, nur in Ligroin schwer lösl. Öl nach vorangegangenem Erwärmen mit n-NaOH u. Ansäuern. II, $C_{13}H_{16}O_8$, mit $FeCl_3$ in W. violette Färbung. — Durch Methylierung von II mit $CH_3J + Ag_2O$ in Chlf. nach PURDIE u. Reinigung aus Ä. mit NaOH entsteht III, $C_{14}H_{18}O_6$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 173—174°, lösl. in A., Ä. u. verd. $NaHCO_3$, unlösl. in W. u. Ligroin. — Fraktion B. Nach dem Erhitzen mit n-NaOH fraktionierte Sublimation im Hochvakuum. Der bei 160—170° übergehende Anteil kryst. aus A. in dunkelorangefarbenen Nadeln, $C_{14}H_{15}O_7N$, F. 205°, Zers.; bei 120—125° sublimiert IV, $C_{15}H_{16}O_5$, organgegelbe Nädelchen aus Bzl., F. 142°. — V, $C_{23}H_{25}O_8N$, hellgelbe Nadeln aus CH_3OH, F. 131°; durch Methylierung von Phomazarin in Chlf. mit $CH_3J + Ag_2O$. — VI, $C_{21}H_{23}O_9N$, gelbe Nädelchen aus CH_3OH, F. 116° unter Gasentwicklung. — VII, $C_{20}H_{21}O_6N$, orangefarbene Krystalle aus Ligroin, F. 184—185; aus VI durch Erhitzen auf 125°; sublimiert im Hochvakuum. — *Desmethyldecarboxyphomazarin*, $C_{17}H_{15}O_6N$, dunkelorangefarbene Nädelchen aus A., F. 270° Zers.; aus *Decarboxyphomazarin* beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 200°. — Durch Umsetzen von Phomazarin in Eisessig mit $NaNO_2$ bei 80° entstand eine dunkelrote unlösl. Substanz neben einer in Ä. lösl. *Verb.* $C_{17}H_{17}O_7N$, orangefarbene Blättchen aus verd. A., F. 186° (Zers.). — Beim Stehenlassen von Phomazarin mit konz. HNO_3 bei Raumtemp. u. Eindunstenlassen im Vakuum über KOH neben Buttersäure u. Oxalsäure eine *Verb.* $C_{20}H_{20}O_{11}N_2$ mattgelbe Nadeln aus Methyläthylketon, F. 188° (Zers.). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 63. 251—260. 1944. Utrecht, Organ.-chem. Labor.) BIELIG

Harry Willstaedt, *Über die Carotinoid-Chromoproteide von Crossaster (Solaster) papposus.* Die Rückenhaut zweier Seesterne (eine dunkelrot, die andere blau) wurde zerkleinert u. mit W. extrahiert. In Lsg. wurden zwei Chromoproteide entspr. Farbe erhalten u. mit $(NH_4)_2SO_4$ fraktioniert gefällt. Das rote Protein wurde bei 38% Sättigung nicht gefällt, wohl aber bei 50%. Dagegen war das blaue bereits bei 33% Sättigung nicht mehr löslich. Extinktionskurven der beiden Farbstoffe wurden durch Extinktionsmessungen mit den verschied. Filtern des Stufenphotometers aufgenommen. Zusatz von Aceton denaturierte den Proteinanteil der Farbstoffe u. trennte einen ziegelroten lösl. Farbstoff ab. Dieser konnte nach Zusatz von W. in PAe. aufgenommen werden. Durch Chromatographie an Calciumcarbonat wurde der Farbstoff gereinigt. Aus seinem Verh. bei der Verteilung zwischen PAe. u. 90% Methanol, zwischen PAe. u. 50% A. sowie der Tatsache, daß er sich mit wss.-alkohol. NaOH aus dem PAe. herausnehmen läßt, wurde geschlossen, daß es sich um *Astaxanthin* handelt. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B 18. Nr. 8. 1—6. 20/3. 1944. Kristineborg, Kgl. Schwed. Akad. d. Wissensch., Zoolog. Station.) KIESE

Dudley F. Cheesman und **Gösta C. H. Ehrensvärd**, *Langsame Proteinhydrolyse in Gegenwart von 2,4-Dinitrophenylhydrazin.* Casein wurde in Ggw. von 2,4-Dinitrophenylhydrazin (I) mit 0,3 n-HCl hydrolysiert. Im Laufe der Hydrolyse wurden Proben entnommen u. die hochmol. Anteile mit Trichloressigsäure gefällt. Lsg. u. Nd. wurden alkal. gemacht u. der dadurch gebildete rote Farbstoff colorimetr. bestimmt. Der durch Trichloressigsäure fällbare Anteil des Hydrolysats gab eine stärkere Färbung als der Kontrolle. Diese Beobachtung sowie die Tatsache, daß die NH_3-Abspaltung in Ggw. vom I

nicht vermehrt, sondern vermindert ist, schlossen aus, daß die Rk. von I mit Ketosäuren, die durch Desaminierung der Aminosäuren entstanden wären, erfolgte. Zur Erklärung der Rk. des I mit dem Proteinmol. wurde die Anwesenheit von Amidingruppen in diesem angenommen, deren —C=N-Bindung vom I zerbrochen werden. Dabei wird I an das Protein gebunden. Verss. mit verschied. Amidinen zeigten, daß diese alle mit I unter Bldg. eines roten Farbstoffs reagierten. Die Rk. des I war im Laufe der Hydrolyse nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft. (Nature [London] 153. 108—09. 25/1. 1944. Stockholm, Univ., Wenner Gren's Inst., Dep. of Physiol. Chem. KIESE

Gunnar Ågren, *Über die Eigenschaften mit Alkali behandelter Plasmaproteine.* Durch Behandlung mit Alkali verlieren Plasmaproteine ihre Antigeneigenschaften. Um die günstigste Alkalikonz. für möglichst vollständigen Verlust der Antigeneigg. u. möglichst geringe Hydrolyse der Proteine zu ermitteln, wurde die Wrkg. verschied. Alkalikonzz. auf Lsgg. von Plasmaproteinen untersucht. Lsgg. von Rinderplasma, das bei niedriger Temp. getrocknet war, wurden 24 Stdn. bei 19° mit der betreffenden Konz. von NaOH stehen gelassen, das Protein mit HCl bei p_H 4—5 gefällt, gewaschen u. unter Zusatz von NaOH bei p_H 7,4 gelöst. Die Behandlung von 5,6 oder 14% Plasmaprotein mit $n/_2$-NaOH erwies sich als günstigste. Die Ausbeute war groß, der N-Geh. hoch, Hydrolyse gering (geringer Geh. an Amino-N) u. die Zunahme der Viscosität ebenfalls gering. In der Ultrazentrifuge sedimentierte das Protein nicht homogen. Die Hauptfraktion hatte eine Sedimentationskonstante von $S = 4 \times 10^{-13}$, also ähnlich der des Serumalbumins. Bei der Elektrophorese verhielt sich das Protein ziemlich homogen. Nach fraktioniertem Aussalzen wurde es in der Globulinfraktion gefunden. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 18. Nr. 13. 1—9. 1944. Upsala, Univ., Dep. of Med. Chem.) KIESE

Hs. Nitschmann und **H. Hadorn**, *Die Umsetzung des Caseins mit Formaldehyd. V. Über das Verhalten der ε-Aminogruppen des Lysins und der Peptidgruppen.* (IV. vgl. C. 1943. II. 1545.) Zur Best. der Formaldehyd (I)-bindung an die freien Lysinaminogruppen wurde die I-Aufnahme des Caseins (II) vor u. nach Desaminierung gemessen. Die Zahl der bei der Desaminierung abgetrennten NH_2-Gruppen wurde aus der Verminderung der Säurebindung u. der Abnahme des Amino-N berechnet. Aus den Ergebnissen war zu schließen, daß I u. Aminogruppen im Verhältnis 1:1 miteinander reagieren. Für die Bindung des I an die Aminogruppen kommt entweder Anlagerung oder Kondensation in Frage. Dann würde entweder eine Methylolverb. R—NH—CH_2OH oder ein Azomethin R—N=CH_2 entstehen. Im letzteren Falle könnte eine Methylenbrücke zwischen Aminogruppe u. einer anderen reaktiven Gruppe gebildet werden, z. B. —NH—$CH_2N<$. Die Art der Bindung wurde durch Wägung des mit I-Gas gegerbten u. getrockneten II u. Best. der gebundenen I-Menge ermittelt. Die Ergebnisse sprachen für Kondensation (W.-Verlust), u. zwar wurde ein erheblicher Teil des I unter Kondensation gebunden, der etwa dem durch die Lysinaminogruppen gebundenen I entspricht. Beim Desamino-II, das ebenfalls noch I bindet, konnte keine Kondensation nachgewiesen werden. Da nach einer I-Bindung, die der Zahl der NH_2-Gruppen entspricht, auch bereits das Maximum des Gerbeffektes (Verminderung der Quellbarkeit) erreicht ist, wird angenommen, daß die Bindung von I an die Lysinaminogruppen u. die Bldg. von Methylenbrücken die eigentliche Gerbung bewirken. Die Brückenbldg. kann nicht zwischen zwei NH_2-Gruppen stattfinden, da dann nur die halbe Menge I gebraucht würde. Wahrscheinlich geschieht sie zwischen NH_2-Gruppe u. dem N der Peptidgruppe. Verss. zur Prüfung der Bindung von Polyoxymethylen an II ergaben keinerlei Anhalt für eine solche Reaktion. Bei der I-Bindung durch Desamino-II kommen als reagierende Gruppen die Peptidiminogruppen in Frage. Die Rk. zwischen I u. diesen Gruppen verläuft sehr langsam u. ist nach 30 Tagen noch nicht beendet. (Helv. chim. Acta 27. 299—312. 15/3. 1944. Bern, Univ., Chem. Inst., organ. Abt.) KIESE

H. S. Olcott, *Monothioglykol.* Monothioglykol, $CH_2OH \cdot CH_2SH$ (I), erwies sich als ein brauchbares, N-freies SH-Reagens in der Proteinchemie. Es reagiert wie Cystein u. Glutathion mit Jodessigsäure. Beim Zusatz zu gepufferten Lsgg. ändert es deren H^+-Konz. nur wenig. Das Disulfid ist leicht wasserlöslich. I vermag die Disulfidbindungen in Proteinen zu reduzieren, wie aus der Erhöhung der Löslichkeit von Keratin, der Verminderung der Viscosität von Glutinlsgg. u. der Aktivierung von Papain zu schließen ist. (Science [New York] [N. S.] 96. 454. 13/11. 1942. Albany, Cal., U. S. Dep. of Agricult., Bureau of Agricult. Chem.) KIESE

Bengt Skanse und **Lars Sundblad**, *Oxydativer Abbau von Hyaluron- und Chondroitinschwefelsäure.* Verss. mit reinen Präpp. von Hyaluronsäure (I) aus Glaskörper, Synovialfl. oder Nabelschnur u. Chondroitinschwefelsäure (II) aus Rinderknorpel. Best. des Abbaus durch Viscositätsmessungen. Ascorbinsäure (III) führt in Lsgg. von I in Ggw.

von Cu^{++} bes. bei gleichzeitiger Ggw. von H_2O_2 zu rascher Viscositätsabnahme. Die Wrkg. von III allein wird durch Diäthyldithiocyanat u. KCN, nicht aber durch Wolframat gehemmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in weiten Grenzen unabhängig von der Konz. von III. Unter anaeroben Verhältnissen ist III unwirksam. *Dehydroascorbinsäure* wirkt gleichstark u. ebenfalls abhängig von der Anwesenheit von Cu^{++}. Durch äquivalente Mengen J oder Kaliumferricyanid oxydierte III ist unwirksam. Katalase hemmt die Wrkg. von III allein nicht. Die Wrkg. von H_2O_2 allein, die erheblich langsamer eintritt als die von III, wird ebenfalls durch Cu^{++} beschleunigt, durch Cu-Komplexbildner gehemmt. Elementarer O_2 ist wenig wirksam bei 37°, bei 100° zeigt sich, daß auch die Oxydation durch Luftsauerstoff im wesentlichen auf Schwermetallkatalyse beruht. Andere Oxydationsmittel (*Cystein, Hydrochinon, Pyrogallol*) wirken ebenfalls auf I, aber schwächer als III. Beim Abbau von I entstehen keine reduzierenden u. keine dialysablen Produkte. Als Zeichen der Depolymerisation verschwindet die Strömungsdoppelbrechung, u. es tritt je Disaccharideinheit des Mol. eine freie Carboxylgruppe auf. Aus Glucosaminbestimmungen nach dem Abbau wird geschlossen, daß das wesentliche Abbauprod. ein Disaccharid aus Glucuronsäure u. N-Acetylglucosaminsäure ist. II u. in einzelnen Verss. auch *Heparin, Stärke* u. *Cellulose* werden durch I ebenso, wenn auch nicht so rasch abgebaut. (Acta physiol. scand., 6. 37—51. 31/8. 1943. Upsala, Univ., Inst. of Med. Chem.) Junkmann

G. Bouilloux, *Untersuchungen über die Carboxylgruppen der Huminsäuren.* Zur Unters. des Zustandes, in dem sich die Huminsäure nach ihrer Lsg. in Alkalilauge oder Salzen mit alkal. Rk. befindet, wurde die stufenweise Neutralisierung von Huminsäuresolen an Hand von Messungen der Viscosität, der Lichtabsorption u. der elektr. Leitfähigkeit verfolgt. Um eine Salzbldg. der phenol. Hydroxyle auszuschließen, erfolgte die Neutralisierung vorzugsweise mit Na_2CO_3 oder ähnlichen Salzen; ferner wurde ein Titrationsverf. benutzt, das auf der Unlöslichkeit des Li-Salzes in Ggw. eines großen Überschusses an Li-Ionen beruht. Obwohl einige Ergebnisse für eine Säurezahl von ca. 244 sprechen, geht aus den Unterss. hervor, daß die Humate in Lsg. meist schlecht definierte, hydrolyt. gespaltene u. im Gleichgewicht mit dem Anion des zum Peptisieren benutzten Salzes stehende Stoffe sind, für die sich eine genaue Zahl ihrer Carboxylgruppen nicht angeben läßt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 11. 38—40. Jan./Febr. 1944.) Hentschel

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie u. Biochemie.

J. M. Beal, *Induzierte chromosomale Veränderungen und ihre Bedeutung für das Wachstum und die Entwicklung.* Zusammenfassende Übersicht. (Amer. Naturalist 76. 239—52. Mai/Juni 1942. Chicago, Univ.) Gehrke

H. N. Barber und **H. G. Callan**, *Verteilung der Nucleinsäure in der Zelle.* Im Zusammenhang mit der Auffindung des Chromosomins hatten Stedman u. Stedman (C. 1944. I. 159. 550.) die Hypothese entwickelt, daß die Thymonucleinsäure (I) im Kernsaft u. nicht in den Chromosomen liege. Es wird darauf hingewiesen, daß Stedmans analyt. Daten dieser Deutung nicht entsprechen. Während die Kerne des Dorschsperma keinen Saft u. die von Krebszellen etwa 90% enthalten, wurde der I-Geh. bezogen auf Trockengewicht sehr ähnlich gefunden; er entsprach also nicht dem verschied. Geh. an Kernsaft. Auch eine Reihe von Unterss. anderer Autoren bestätigt die Annahme, daß I in der Zelle nur in struktureller Beziehung zu den Chromosomen vorkommt. (Nature [London] 153. 109. 25/1. 1944. Merton, John Innes Horticult. Inst.) Kiese

J. Furth und **M. C. Boon**, *Über die Steigerung der leukämogenen Wirkung von Methylcholanthren durch vorherige Behandlung mit Röntgenstrahlen. Methylcholanthren u. Röntgenstrahlen* sind allein für sich nur schwach leukämieauslösend. Röntgenstrahlen zerstören schnell die blutbildenden Organe, aber nach Aussetzung der Bestrahlung erfolgt in ein paar Tagen Regeneration, u. während dieser Phase werden in Schnitten der blutbildenden Organe mitot. Bilder im Überfluß gesehen. Es ist nun wahrscheinlich, daß in dieser Phase die blutbildenden Organe bes. empfindlich gegenüber leukämogenen Reizmitteln sein müßten. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden Mäuse von 4—6 Wochen mit 175—300 r bestrahlt, u. am folgenden Tage mit Methylcholanthren gepinselt. Von den bestrahlten u. gepinselten Mäusen starben im Laufe von 9 Monaten 64% an Leukämie, von den nur bestrahlten Kontrollen dagegen 6% u. von den nur gepinselten Tieren 16%. (Science [New York] 98. 138—39. 6/8. 1943. New York Hosp., Cornell Univ., Medical Coll.) Dannenberg

A. Lacassagne, Buu-Hoi und P. Cagniant, *Assoziation polycyclischer Kohlenwasserstoffe und der Mechanismus der Krebsentstehung.* Vff. gehen von der Hypothese aus, daß die cancerogenen KW-stoffe bestimmte Stellen an der Zelle besetzen. Demnach sollte die Krebsbldg. verzögert werden, wenn bei der Verabfolgung des cancerogenen KW-stoffes gleichzeitig ein nichtkrebserzeugender KW-stoff ähnlicher Konfiguration verabreicht wird, da dieser einen Teil der akt. Stellen an der Zelle besetzt. Um diese Frage zu prüfen, wurden je 10 Mäuse über 21 Wochen dreimal wöchentlich mit einer 0,5%ig. Lsg. von *Methylcholanthren* in Benzol bzw. mit einer Lsg. von 0,5% *Methylcholanthren* u. 0,5% *1,2,5,6-Dibenzfluoren* gepinselt. Bei dem letzteren Vers. wurden nur bei 6 von 10 Tieren Tumoren beobachtet, während beim 1. Vers. alle Tiere Tumoren erhielten. Außerdem war eine deutliche Verzögerung der Krebsentstehung zu erkennen, im Durchschnitt etwas über 200 Tage gegenüber etwa 150 Tage. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 16—17. Jan. 1944. Inst. Pasteur, Annexe de l'Inst. du Radium et Labor. de chimie de l'Ecole polytechnique.) Dannenberg

E. Rehn, *Über neuartige Wachstumsbeeinflussung menschlicher Geschwülste und andere hormonale Reaktionen.* Da das Wachstum von Tumoren von den Stoffwechselverhältnissen abhängig ist u. sich eine unverkennbare Einw. auf die letzteren erzielen läßt, müssen die Tumoren nach Ansicht des Vf. auf hormonalem Wege zu beeinflussen sein. Bei einer 62jährigen Frau wurde ein Blasenpapillom operativ entfernt. Nach 8 Wochen Kropfbeschwerden, darauf doppelseitige Resektion der Struma. Anschließend daran entwickelte sich innerhalb von 3 Wochen ein gewaltiges Reziditiv, das die ganze Harnblase ausfüllte. Nach dem unmittelbaren Zusammenhang zwischen Strumaoperation u. explosionsartigem Tumorwachstum konnte die Strumektomie allein als Ursache in Frage kommen. Der Tumor wurde ausgeräumt u. nun der Vers. angeschlossen, das als sicher angenommene Reziditiv durch Wiederherstellung des hormonalen Gleichgewichts irgendwie zu verhindern. Dazu war nötig: 1. Eine Substitutionstherapie der Schilddrüse durch dreimal täglich 2 *Thyreoidin*-Tabletten, 2. Glykogeneinlagerung in die Leber als Antiwachstumsmaßnahme, *Cortiron* in Krystallform in 2 Tabletten, 3. wachstumshemmendes *Östradiolbenzoat* in Krystallform (50 mg). Nachuntersuchung nach 1 Jahr ergab Reziditivfreiheit. Ein umschriebenes Reziditiv des Blasenpapilloms nach 2 Jahren konnte am Weiterwachsen durch erneute Krystallimplantation gehindert werden. Weitere Erfolge konnten bei anderen weiblichen Patienten mit multiplem Papillom der Blase durch Implantation von 50 mg *Östradiol* erzielt werden. Außerdem befinden sich 3 männliche Patienten mit Blasenpapillomen nach Implantation von 75 mg *Testosteron* in Beobachtung. Das weibliche Hormonpräp. ist dem männlichen an wachstumshemmender Wrkg. weit überlegen. — Unter der Annahme daß die zentrale Stellung des Thymus im Kohlenhydratstoffwechsel zurecht besteht, muß auch die Thymusbestrahlung zu Ergebnissen am Tumorwachstum führen. Dieses konnte auch bei einem Blasenpapillom einer Frau bestätigt werden. Durch *Röntgenbestrahlungen des Thymus* mit Tagesabstand u. je 15% der HED. trat ausgeprägte Schrumpfung des Tumors ein. Diese Wrkg. konnte durch zusätzliche *Bestrahlung* des *Pankreas* noch verstärkt werden, u. fast noch wirksamer erwies sich die *Grenzstrangbestrahlung*. Außer beim Blasenpapillom wurden noch bei folgenden bösartigen Neubildungen durch Thymusbestrahlung Wachstumshemmung bzw. regressive Veränderungen beobachtet: 1. Bestimmte Formen der Lymphogranulomatose, 2. Lymphdrüsenmetastase eines Melanosarkoms als Einzelfall, 3. bei 2 Fällen von Parotismetastasen nach Plattenepithelcarcinom des Gesichts. Vf. diskutiert die Ergebnisse im Hinblick auf das Hormongleichgewicht des Körpers. (Dtsch. med. Wschr. 70. 143—46. 17/3. 1944. Freiburg i. Br., Univ., Chirurg. Klinik.) Dannenberg

M.-L. Chevrel-Bodin und M. Cormier, *Entstehung von Tumoren vom Typ „Eléidom" nach Injektion von Östron.* Vff. haben beobachtet, daß bei Tieren, die einer regelmäßigen u. anhaltenden Folliculinisierung ausgesetzt werden, deutliche Veränderungen des Fettstoffwechsels auftreten sowie Tumoren vom Typ „Eléidom" entstehen. Von 100 Kaninchen, denen dreimal wöchentlich 1 ccm einer öligen Lsg. von 1 mg *Östron* oder *Östradiol* injiziert worden waren, wurden bei 7 Tieren, die Hormondosen zwischen 18 u. 300 mg erhalten hatten, starke Ablagerungen von Fett oder Verfettungen hauptsächlich der Leistenfalten, Eingeweide, Nieren u. Leber beobachtet. Neben diesen Störungen des Fettstoffwechsels bildeten sich bei diesen Tieren an der Injektionsstelle Tumoren vom Typ „Eléidom". Gleichartige Tumoren hatten Vff. bereits früher erhalten nach Injektion öliger Lsgg. von freien Fettsäuren (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 760. [1943]). Vff. glauben, daß das „Eléidom" ein lokales Kennzeichen einer allg. Störung des Fettstoffwechsels ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 30. Jan. 1944. Rennes, l'Hôtel-Dieu, Labor.) Dannenberg

E_2. Enzymologie. Gärung.

Michael Doudoroff, *Studien über die Phosphorolyse von Saccharose.* Pseudomonas saccharophila vermag (vgl. C. 1944. I. 657) Saccharose phosphorolyt. zu spalten u. andererseits aus Glucose-1-phosphat + Fructose (aus der Spaltung von Saccharose stammend) aufzubauen. Das Studium der Phosphorylase wird durch Ggw. von *Saccharase* gestört. Diese kann aus dem mittels Phosphatpuffers erhaltenen Extrakt durch mehrfache Behandlung mit $(NH_4)_2SO_4$ zugleich mit der Phosphatase ausgefällt werden. Für die Wrkg. der Phosphorylase scheint Ggw. von Coenzym nicht erforderlich. Auch ist für die Synth. die Ggw. von katalyt. Mengen von Saccharose nicht erforderlich. Die Gleichgewichtskonstante K für die Phosphorolyse = [(Saccharose)(Phosphat)]/[(Glucose-1-phosphat) (Fructose)] liegt in der Nähe von 0,05 bei p_H 6,6 u. in der Nähe von 0,09 bei p_H 5,8 (30°). Die Phosphorolyse ist anscheinend spezif. für Saccharose; es wird keine Rk. beobachtet zwischen Glucose-1-phosphat u. Fructose-6-phosphat bzw. Fructosediphosphat. Im Gegensatz zu anderen Zuckern hemmt Glucose die Phosphorolyse stark, anscheinend in Konkurrenz mit Saccharose um das Enzym. Phlorrhizin bewirkt eine kleine Hemmung der Veresterungsgeschwindigkeit (ohne Verschiebung des Gleichgewichtes); der Ablauf der Rk. in der anderen Richtung wird auffallenderweise nicht beeinflußt. (J. biol. Chemistry 151. 351—61. Dez. 1943. Berkeley, Univ. of California.) Hesse

Jean Roche, Nguyen van Thoai und **Jacqueline Durand,** *Differenzierung der Pyrophosphatasen und der alkalischen Monophosphatasen.* Unters. über den Einfl. von Ca^{++}-, Mg^{++}-, Fe^{++}-, Zn^{++}-Ionen auf Pyrophosphatase (p_H 8,4) u. Glycerophosphatase (p_H 8,4) aus Extrakten von Leber, Niere u. Darm wurden so vorgenommen, daß 3 Tage bei p_H 7,4 gegen $^1/_{1000}$ mol. Diäthyldithiocarbamat u. dann 3 Tage gegen W. oder gegen $^1/_{1000000}$ mol. Lsgg. von Salzen der genannten Metalle dialysiert wurde. Aus den Ergebnissen (Näheres s. Original) ergab sich, daß anscheinend ein grundsätzlicher Unterschied in der Konst. der beiden Phosphatasen nicht vorhanden ist. Gewisse Verschiedenheiten werden auf Ungleichheiten im Sättigungsgrad an akt. Metall sowie auf spezif. Coaktivatoren zurückgeführt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 217. 119—20. 5—26/7. 1943.) Hesse

Alexandre-D. Herschberg und **Edouard Frommel,** *Studien über Cholinesterase.* VII. *Die jahreszeitlichen Schwankungen der Serumcholinesterase bei Cobaya. Der Gehalt an Cholinesterase im Verlauf von experimentellem Skorbut.* (VI. vgl. C. 1944. I. 1387.) Im Gegensatz zu anderen Tieren zeigt Cobaya individuelle sowie jahreszeitliche Schwankungen im Geh. an Cholinesterase im Serum. Gibt man Nahrung mit Mangel an Vitamin C, so findet man eine Verringerung des Enzyms um 25—42%. Auch bei ausreichender Versorgung mit Vitamin C treten noch Schwankungen auf (auch beim Menschen), die durch Temp.-Schwankungen bedingt sind. Überdosierung von Vitamin C bewirkt keine Erhöhung der Cholinesterase; jedoch kann inaktiviertes Enzym durch Vitamin C reaktiviert werden. (Arch. Sci. physiques natur. [5]. 26. (149.) C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève 61. 33—36. 1944.) Hesse

Willi Riechert und **Clotilde Schnarrenberger,** *Weitere Untersuchungen über die Cholinesterase.* Messungen an mit Ringerlsg. hergestellten Blutegelextrakten im Warburg-App. nach Ammon. Die Cholinesteraseaktivität des Extraktes nimmt bei längerem Stehen an der Luft u. durch Fäulnis nicht ab. Bei gleichbleibender Substratmenge ist die gebildete CO_2-Menge der Fermentmenge proportional. Das Ferment wird durch Physostigmin gehemmt entsprechend der Konz. des Hemmungsmittels. Die Cholinesteraseaktivität der Stammganglien des Menschenhirns ist größer als die der Ganglien der übrigen Hirnregionen. Novocain u. Tutocain hemmen mit 100 γ die Cholinesterase. Diese Hemmung wird durch p-Aminobenzoesäure nicht aufgehoben. Sulfanilamid, Sulfapyridin u. Sulfathiazol hemmen in gleichen Mengen die Cholinesterase nicht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 200. 225—34. 1942. Heidelberg, Univ., Pharmakolog. Inst.) Gehrke

Willi Riechert und **Wolfgang Frisch,** *Versuche über die Beziehung der Cholinesterase zum Acetylcholin und zur Blutdruckhöhe.* Verss. an Katzen unter Chloralose-Urethan-Narkose. Best. der Cholinesteraseaktivität im Serum nach Ammon. Bei Dauerinfusionen von Acetylcholin u. Doryl findet man eine mäßige Abnahme der Cholinesteraseaktivität. Diese steigt nach Gaben blutdrucksteigernder Mittel, z. B. Base B des Ikorals, nicht an. Eine Abhängigkeit der Cholinesteraseaktivität von der Blutdruckhöhe konnte nicht festgestellt werden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 200. 235—43. 1942. Heidelberg, Univ., Pharmakolog. Inst.) Gehrke

Manfred Kiese, *Die Reduktion des Hämiglobins.* Die Red. des *Hämiglobins* (I) durch verschied. biolog. vorkommende reduzierende einfache Verbb. u. die in den roten Blutzellen vorhandenen Fermente wurden untersucht. Die Abhängigkeit der Red. des I durch Glycerinaldehyd, Ascorbinsäure u. Cystein von der Konz. der Reaktionspartner u. der H^+-Konz. wurde bestimmt. Während die Geschwindigkeit der Red. des I durch Glycerinaldehyd dessen Konz. proportional war, bewegte sich die Geschwindigkeit der Red. durch Ascorbinsäure u. Cystein mit Zunahme der Konz. einem Grenzwert zu. H^+ hemmten die Rk. zwischen I u. Glycerinaldehyd, die Reaktionsgeschwindigkeit nahm gradlinig mit dem p_H zu. Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen I u. Ascorbinsäure stieg von p_H 5—8 wenig, bei $p_H > 8$ mit abnehmender H^+-Konz. sehr stark an. Die Red. des I durch Cystein hatte ein Optimum zwischen p_H 8 u. 9, ähnlich der durch Fe-Salze katalysierten Oxydation von Cystein durch mol. O_2. Aus dem Vgl. der Kinetik der beschriebenen Redd. mit der der physiolog. Red. u. der Tatsache, daß Ascorbinsäure u. Cystein in Ggw. von O_2 in gekoppelter Oxydation aus dem Hämoglobin Verdoglobin bilden, wurde geschlossen, daß diese Rkk. an der physiolog. Red. des I nicht beteiligt sind. In den intakten roten Zellen verläuft die Red. des I auf zwei verschied. von Fermenten katalysierten Wegen. Substrat der einen Rk. ist Hexose (Glucose, Fructose), das der andern Milchsäure. Die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Substratkonz. wurde bestimmt. Die Red. durch Lactat verlief schneller als die durch eine gleiche Konz. von Hexose. Bei Konzz. von 0,1—0,2% wurden Geschwindigkeiten erreicht, die durch weitere Erhöhung der Substratkonz. nur wenig gesteigert wurden. Nach Hämolyse vermögen Hexosen I nicht mehr zu reduzieren, wohl aber Hexosemonophosphat u. Hexosediphosphat. Die Analyse der Kinetik der Red. des I durch Hexosemonophosphat (II) ergab, daß Erhöhung der II-Konz. über 0,1% die Reduktionsgeschwindigkeit nicht mehr steigerte. Ebenso beschleunigte Steigerung der I-Konz. über 1,5% die Rk. nur wenig. Die Rk. wurde von H^+ wenig beeinflußt. Unter den die Rk. katalysierenden Fermenten wurde neben dem von Warburg gefundenen Zwischenferment ein weiteres Protein nachgewiesen u. *Hämiglobinreduktase* genannt. Die Unters. der die Rk. zwischen Lactat u. I katalysierenden Fermente bereitete Schwierigkeiten, da sie nach Hämolyse der Zellen nur mehr sehr wenig oder ganz unwirksam waren. Best. der Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der I-Konz. ergab zunächst eine schnelle Zunahme mit steigender I-Konz. bis etwa 1%. Über 2% I hatte weitere Erhöhung der Konz. nur geringen Einfluß. Auch diese Rk. wurde von H^+ wenig beeinflußt. Die Red. des I wurde durch eine Reihe von Farbstoffen sehr stark beschleunigt, so durch 1,2-Naphthochinon, 1,4-Naphthochinon, Nilblau, Toluidinblau, Methylenblau, Thionin, Kresylblau, Toluylenblau, Bindschedlers Grün. Die Farbstoffe beschleunigten nicht die Red. des I durch Lactat u. die entsprechenden Fermente, sondern nur die durch Hexose bzw. Hexosephosphat u. die diese Rk. beschleunigenden Fermente. Es wurde angenommen, daß die Farbstoffe bes. die Rk. zwischen I u. Hämiglobinreduktase beschleunigen. (Biochem. Z. 316. 264—94. 29/1. 1944. Berlin, Univ., Pharmakolog. Inst.) Kiese

Carl A. Dragstedt, *Die Verdauung von lebenden Geweben durch proteolytische Enzyme.* Während lebende Bakterien usw. durch Trypsin nicht angegriffen werden, zeigen Säugetiergewebe eine kleine Angreifbarkeit. Trypsin vermag nach Dragstedt Histamin aus Säugetiergeweben freizusetzen. Aus Beobachtungen mit Farbstoffen wird geschlossen, daß dies für die gleichzeitig beobachtete Verdauung der Zellen in der Nähe der Injektionsstelle von wesentlicher Bedeutung ist: gleichzeitige Injektion von Histamin u. Trypsin erhöht die lokale Verdauung erheblich. Offenbar wird also bei Einw. von Trypsin allein durch das freigesetzte Histamin das Gewebe soweit geschädigt, daß es von Trypsin angegriffen werden kann. — Frei lebende Bakterien werden von Histamin nicht geschädigt. (Science [New York] [N. S.] 98. 131—32. 6/8. 1943.) Hesse

F. Chodat, *Die Entwicklung des Chemikers und die Gärung.* An Hand histor. Betrachtungen über die Aufklärung der Gärungsrkk. wird die Entw. des Chemikers zum Biologen erläutert. (Schweiz. Chemiker-Ztg. 27. 135—36. Juni 1944. Genf, Univ., Botan. Inst.) Gehrke

John Runnström und Reinhard Marcuse, *Die Fluoridhemmung der Gärung in lebender und in destruierter Bierhefe.* Bei lebender Bierhefe ist die durch Fluoridzusatz bewirkte Hemmung der Gärung bedeutend stärker, wenn man es vor dem Substrat zugibt, bei Macerationssaft dagegen tritt kein Unterschied auf. Wird lebende Hefe mit Glucose vorbehandelt, so erhöht sich die endogene Atmung u. vermindert sich die Fluoridhemmbarkeit. Bei Herabsetzung des O_2-Drucks wächst die Fluoridempfindlichkeit; sie ist unter streng anaeroben Verhältnissen bes. groß. Auch in O_2-CO-Gemischen ist die Fluoridhemmung verstärkt. Es handelt sich hier um eine Wrkg. auf die endogene Atmung. Setzt man Fluorid vor der Glucose zu, so ist die Hemmung von der Größe der endogenen Atmung abhängig. Schon eine geringe Atmung ver-

mindert die Fluoridhemmbarkeit. Jedoch vermag die nach Glucosezusatz auftretende Atmung die Gärung nicht zu beeinträchtigen; die Gärung bleibt aerob wie anaerob gleich stark. Bei Macerationssaft ist die Fluoridhemmung vom O_2-Druck unabhängig. Zusatz von $K^{\cdot}$ verstärkt die Fluoridhemmung der Gärung lebender Hefe gegenüber $Na^{\cdot}$, dagegen haben Cl' u. PO_4''' keine unterschiedliche Wirkung. An trockener Hefe u. bei Macerationssaft erhöht PO_4''' die Fluoridhemmbarkeit stark, doch besteht hier kein Unterschied in der Wrkg. von $K^{\cdot}$ u. $Na^{\cdot}$. (Ark. Kem., Mineral Geol., Ser. A. 16. Nr. 16 30 Seiten. 17/2. 1943. Stockholm, Univ., Wenner Grens Inst.) Gehrke

Reinhard Marcuse und **John Runnström**, *Die Fluoridhemmung des Stoffwechsels der frischen und der destruierten Bäckerhefe.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei frischer u. getrockneter Bäckerhefe ist die Fluoridhemmung bedeutend schwächer, wenn das Fluorid nach Zusatz des Substrates zugegeben wird, als bei gleichzeitigem oder vorherigem Zusatz. Die Hemmung wird durch $K^{\cdot}$ verstärkt, durch PO_4''' nicht oder bei trockener Bäckerhefe nur schwach beeinflußt. Bei frischer Hefe ist die Hemmung bei p_H 5 stärker als bei p_H 6, bei trockener ist diese Abhängigkeit nur gering. Atmung u. Gärung werden durch Fluorid gleichartig beeinflußt. Das bei der Gärung durch Fluorid hemmbare Teilferment, die Enolase, u. das bei der Atmung hemmbare Teilferment im Potentialbereich der Cytochrome dürften in ihrem Aufbau gewisse gemeinsame Züge aufweisen. (Ark. Kem., Mineral. Geol. Ser. A. 16. Nr. 20. 1—27. 24/2. 1943. Stockholm.) Gehrke

John Runnström, Knut Brandt und **Reinhard Marcuse**, *Über den Umsatz der Brenztraubensäure durch destruierte Bäckerhefe.* Anaerob geschüttelte D 1-Hefe büßt nach dem Trocknen ihr Knospungsvermögen ein. Bei der unter guter Lüftung gezüchteten D 5-Hefe nimmt es nur langsam ab u. ist nach 2jährigem Aufbewahren bei vielen Zellen in geeigneter Nährlsg. noch vorhanden. Bei gealterter D 5-Trockenhefe verläuft die Knospung oft atyp. unter Cytolyse der Zellen. D 1-Trockenhefe oxydiert zugesetzte Brenztraubensäure sehr schwach, doch decarboxyliert sie die Säure unter Anhäufung von Acetaldehyd, der nicht zu A. dismutiert wird. Wird die Hefe 18 Stdn. lang gelüftet unter Zusatz von Glucose in den letzten 2 Stdn., so verhält sie sich gegen Brenztraubensäure wie verarmte Hefe. D 5-Trockenhefe setzt die Säure wie frische Hefe um; sie baut die Säure in 180 Min. zu 30% völlig ab unter starker Anhäufung der Zwischenprodukte. Bei zunehmendem Alter der D-5-Trockenhefe tritt unter aeroben Bedingungen eine Anhäufung von Acetaldehyd ein. Bei D 5-Trockenhefe erfolgt auch anaerob eine mit dem Altern der Hefe zunehmende Decarboxytierung, die auf eine Permeabilitätserhöhung zurückzuführen sein dürfte. Nach Lüften der D 5-Trockenhefe verläuft der aerobe Brenztraubensäureumsatz auf fast normaler Weise ohne Anhäufung von Aldehyd, beim Schütteln unter anaeroben Verhältnissen sinkt er stark ab. Beim Aufschwemmen der Trockenhefe u. dem nachfolgenden Schütteln treten N-haltige Stoffe aus den Zellen in die Fl., die unter aeroben Bedingungen zum Aufbau von Zellsubstanz verwendet werden. Beim Lüften wird auch die n. Zellpermeabilität wieder hergestellt. Zellbrei aus frischer D 5-Hefe u. Macerationssaft aus D 5-Hefe wie auf —80° abgekühlte u. wieder aufgetaute Trockenhefe wirken nicht oxydierend, aber stark decarboxylierend. D 1-Trockenhefe greift Glucose auch nach Zusatz von Hexosediphosphat oder Hefeextrakt nicht an, wohl aber nach 16 std. Lüften. (Ark. Kem., Mineral. Geol. Ser. A. 17. Nr. 3. 1—31. 14/4. 1943. Stockholm.) Gehrke

L. S. McClung, *Über das Anfärben von Hefesporen.* Der Nachweis von Hefesporen gelingt am besten nach folgender Färbemethode: Aufschmieren einer Probe auf einen sauberen Objektträger; Trocknen an der Luft; leichtes Fixieren über dem Bunsenbrenner; nach vollständigem Bedecken mit 1%ig. Malachitgrünlsg. (in 1%ig. Phenol ohne Kochen gelöst) wird 2 Min. erwärmt (nicht gekocht!), 1 Min. unter schwachem Strahl der Wasserleitung ausgewaschen u. dann mit wss. 0,5%ig. Safraninlsg. 30 Sek. gegengefärbt. Die Sporen erscheinen grün, die Asci tiefgelb. (Science [New York] [N. S.] 98. 159—60. 13/8. 1943. Indiana, Univ.) Hesse

E_3. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

H. Bortels, *Meteorobiologische Reaktionen einiger Mikroorganismen.* Es ergab sich, daß die Leuchtstärke von *Vibrio Dunbar*, die Reduktionskraft oder Vermehrungsgeschwindigkeit von *Streptococcus lactis*, die Intensität der Sternbldg. von *Pseudomonas tumefaciens*, die Kopulationsfreudigkeit von Hefe u. die Anzahl der gebildeten Zoosporen von Phytophthora infestans während der Entstehung cyklonaler Wetterlagen gehemmt u. während der Entstehung anticyklonaler Wetterlagen intensiv verlaufen. Wahrscheinlich wird auch die Umwandlung des S-Kolonietyps von *Bac. mycoides* in den R-Typ bei Entstehung cyklonalen Wetters erleichtert. Kurzfristige Rkk. wie die Umstimmung in der Schwarmtätigkeit der Bakterien werden durch kurzfristige metero-

log. Vorgänge, wie Änderung der Bewölkungsdichte, beeinflußt. Bei Zunahme der Bewölkung schwärmen die Bakterien nicht oder nur matt, unmittelbar vor Bewölkungsabnahme mehr oder weniger lebhaft. Umfangreicher Quellennachweis. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II, **105**. 305—25. 30/12. 1942. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanstalt für Land- u. Forstwirtschaft, mikrobiolog.-chem. Abtlg.) Gehrke

Jean-C. Levaditi, *Vergleich der Fluorescenzerscheinungen, die durch Thioflavin und durch Acridinorange an Bakterien hervorgerufen werden.* Das Auftreten der sek. Fluorescenz in Ggw. von Thioflavin bzw. der Farbumschlag von Grün nach Rot in Ggw. von Acridinorange wurde bei allen untersuchten Bakterienarten beobachtet. Beide Erscheinungen sind nicht ident., sondern lassen sich durch Wärmewrkg. oder bei Umsatz von Glucose durch die Erreger voneinander unterscheiden. Anaerobiose bedingt kein bes. Verh. der Bakterien in dieser Beziehung. Auch die lebenden Formen gewisser Bakterienarten können in Ggw. vom Thioflavin fluorescieren u. in Ggw. von Acridinorange rot erscheinen. Die Verss. wurden durchgeführt mit *S. schottmandleri, Escherichia coli, B. mesentericus, Sph. funduliformis, P. Actani, W. perfringens, Cl. sporogenes.* (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **138**. 136—37. 11/3. 1944. Inst. Pasteur, Service de M. P. Lépine.) Gehrke

D. W. Woolley, *Studien über die Ernährungserfordernisse von Bakterien.* In einem zusammenfassenden Vortrag vergleicht Vf. seine an verschied. Stämmen haemolyt. Streptococcen erhaltenen Ergebnisse über die Wachstumsfaktoren in Aminosäuren, die in synthet. Nährböden vorhanden sein müssen, um das Wachstum dieser Erreger zu ermöglichen, mit den Befunden anderer Vff. an anderen Bakterien. Vf. glaubt, daß die gleichen Wachstumsfaktoren für alle lebenden Zellen notwendig sind, u. empfiehlt zu ihrer Unters. die Testierung an Bakterien, die schneller u. billiger durchführbar ist als eine solche an Tieren. (J. Bacteriol. **42**. 155—63. Aug. 1941. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.) Gehrke

C. E. Coulthard, R. Michaelis, W. F. Short, G. Sykes, G. E. H. Skrimshire, A. F. B. Standfast, J. H. Birkinshaw und **H. Raistrick,** *Notatin: eine antibakterielle Glucose-aerodehydrogenase aus Penicillium notatum Westling.* Aus der Czapek-Doxschen Kulturfl. von *Penicillium notatum Westling* läßt sich nach Einengen durch Fällung mit Aceton oder mit Tanninsäure das *Notatin* gewinnen. Aus dem Tanninsäureniederschlag läßt sich das Fällungsmittel durch Aceton extrahieren. Das Notatin kann über das Reineckat gereinigt werden. Ausbeute aus 100 l Kulturfl. 3—4 g. Es ist leicht lösl. in W., fast unlösl. in organ. Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. hat ein p_H von 6—7. Bei p_H unter 2 oder über 8, durch Erwärmen auf 60°, durch Erwärmen mit 70%ig. Methanol auf 30° wird es zerstört. Mit Trichloressigsäure erhält man eine Proteinfällung u. die Lsg. des prosthet. Anteiles. Das Absorptionsspektrum der wss. Lsg. zeigt Maxima bei 280, 375 u. 465 mμ, ähnlich dem gelben Enzym. Der Reinheitsgrad der festen Präpp. beträgt etwa 90%. Es ist wahrscheinlich ein Riboflavin enthaltendes Dinucleotid. In Ggw. von O_2 u. Glucose u. bei Abwesenheit nennenswerter Mengen von Katalase zeigt es sehr starke antibakterielle Wrkg. in hoher Verdünnung. So hemmt es das Wachstum von *Staph. aureus* völlig bei 1 : 1000 000 000. Es wirkt auch stark gegen *Strept. haemolyticus, Strept. pneumoniae, Bact. typhi* u. *paratyphi A u. B, Bact. typhimurium, V. cholerae, Bact. anthracis* u. *Proteus vulgaris.* Es oxydiert Glucose in Ggw. von O_2 zu Gluconsäure unter Bldg. von H_2O_2. (Nature [London] **150**. 634—35. 28/11. 1942. London, Boots Pure Drug Co, The Britisch Drug Houses, School of Hygiene a. Tropical Med.) Gehrke

Winston Kennay Anslow, Harold Raistrick und **George Smith,** *Die pilzwidrigen Substanzen aus Schimmelpilzen.* 1. Mitt. *Patulin (Anhydro-3-oxymethylen-Δ trahydro-1,4-pyron-2-carbonsäure), ein Stoffwechselprodukt von Penicillium patulum Bainier und Penicillium expansum (Link) Thom.* Aus der bei 40—45° ohne Anwendung von Vakuum eingeengten Kulturfl. von Penicillium expansum wurde durch Extraktion mit Essigester, Aufnahmen in Ä. u. Chromatographie über Aluminiumoxyd kryst. Patulin gewonnen. Auf Czapek-Agar-Platten läßt dich die pilzwidrige Wrkg. von Penicillium patulum gegenüber verschied. Pythiumarten nachweisen. Die Kulturfl. von Penicillium patulum u. Penicillium expansum war nach 14 Tagen Wachstum in einer Konz. von 1 : 120 bzw. 1 : 40 gegenüber Staphylococcus aureus vollkommen entwicklungshemmend wirksam. Partielle Entwicklungshemmung wurde durch eine Konz. von 1 : 320 bzw. 1 : 80 erreicht. Die Wirksamkeit gegen Pythium ultimum u. Pythium debaryanum war erheblich stärker. Reines Patulin war gegen diese beiden u. gegen Pythium aphanidermatum, P. mammilatum u. ein nicht identifiziertes Pythium in der Größenordnung 1 : 600 000 vollkommen hemmend wirksam. (J. Soc. chem. Ind. **62**. 236—38. Dez. 1943. London, Univ., School of Hygiene and Tropical Med.) Junkmann

F. Bergel, A. L. Morrison, A. R. Moss, R. Klein, H. Rinderknecht und **J. L. Ward,** *Eine antibakterielle Substanz aus Aspergillus clavatus und aus Penicillium claviforme und ihre wahrscheinliche Identität mit Patulin.* Vff. konnten aus der Kulturfl. von Aspergillus clavatus einen *Clavatin* genannten Stoff in reinem Zustande isolieren. Er schmilzt bei 109,5—110,5°, sein Acetat bei 118—120°, Phenylhydrazon bei 149—150°, Oxim bei 152—155°, Methyläther bei 69—70°. Nach der Analyse kommt ihm die Forml $C_7H_6O_4$ zu. Seine Wirksamkeit gegen *Staph. aureus* liegt bei 1:64000—1:128 000. Nach den chem. Eigg. ist es wahrscheinlich mit dem von Raistrick u. Mitarbeitern aus *Penicillium patulum* isolierten Patulin identisch. Beim reduktiven Abbau des Clavatins konnte β-Propyl-γ-butyrolacton isoliert werden. Nature [London] **152**. 750. 25/12. 1943. Welwyn Garden City, Roche Products Ltd, Research Dept.) Gehrke

Jean-Gustave Marchal und **Pierre Thomas,** *Ein biologischer Indikator für Eisen, bestehend aus den Sekretionsprodukten eines chromogenen Mikroorganismus.* Kultiviert man Fragmente von Kohlstengeln, die längere Zeit in einer 6%ig. Lsg. von $CaCl_2$ aufbewahrt waren, auf gelosehaltiger Knoopscher Lsg., so bildet sich bald ein lila Farbstoff, der als Sekretionsprod. eines chromogenen Mikroorganismus aufzufassen ist. Dieser Mikroorganismus läßt sich in synthet. Medium L_1 nach Lasseur züchten, das aus 0,9 g Asparagin, 2,5 g Glycerin, 0,25 g KH_2PO_4, 0,5 g $MgSO_4$, 0,04 g $CaCl_2$, 0,01 g $FeSO_4$ u. 100 ccm dest. W. besteht. Zur Entw. des Mikroorganismus ist die Ggw. von Mg, zur Bldg. des Farbstoffs ferner die Ggw. von Fe unbedingt erforderlich. Das Fe kann zugesetzt werden als Fe·· oder Fe···, als Perchlorat, Lactat, Alaun oder Citrat, nicht aber als Kakodylat oder Saccharat. Cu, Ni, Zn, Mn, Cr, Be, Ti geben keine dem Fe entsprechende Reaktion. Die Farbstoffbldg. wird weiter durch das p_H beeinflußt; sie tritt bei 6—6,8 schneller auf, ist aber bei 5,8 intensiver. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 168—69. 11/3. 1944. Nancy, Fac. de Pharmacie, Labor. des Sciences Naturelles.) Gehrke

Shu-Hsien Wang, *Eine direkte Abstrichmethode zur Zählung mikroskopischer Teilchen in flüssigen Suspensionen.* Man streicht eine bekannte Menge der geeignet verd. Suspension auf eine Fläche bekannten Maßes, trocknet, fixiert u. färbt die Teilchen u. zählt 50 geeignet gewählte mkr. Felder aus. Ist die mkr. Fläche sorgfältig kalibriert u. die Verdünnung genau bekannt, läßt sich der Geh. der Suspension an den Teilchen hinreichend genau berechnen. Die Fehlergrenze kann sowohl aus statist. Betrachtungen wie direkt experimentell bestimmt werden. Die Meth. eignet sich zur Best. des Geh. von Suspensionen an Zellen, Parasiten oder Bakterien, wenn bes. Zählvorrichtungen nicht zur Verfügung stehen. (J. Bacteriol. **42**. 297—319. Sept. 1941. Peiping, China, Peiping Union Med. Coll., Dep. of Med.) Gehrke

W. T. J. Morgan und **H. K. King,** *Immunochemische Untersuchungen. 7. Die Isolierung des Polysaccharid-Aminosäurekomplexes mit Blutgruppe-A-Spezifität aus Schweinemagenmucin.* (6. vgl. C. 1943. I. 2502.) Vff. beschreiben zwei Methoden zur Isolierung dieses Komplexes aus rohem Mucin mit starker Blutgruppe-A-Spezifität; sie beruhen auf wiederholter Fällung aus der 1%ig. wss. Lsg. (mit CO_2 gesätt.) durch Zusatz von Na_2SO_4 bis zu einer Konz. von 27—30% unter Vermeidung der Anwendung von Säuren oder Alkalien, oder durch fraktionierte Fällung mit Äthanol aus einer Lsg. in 90%ig. Phenol, wobei die wirksame Substanz nach Zusatz eines Phenol-Äthanolgemisches 1:1 bis zu einer Äthanolkonz. von 10% als gelatinöse M. ausfällt u. dialysiert wird. In beiden Fällen wird das Material im Vakuum in gefrorenem Zustand getrocknet. Ergebnisse der Unters. einer Reihe derartiger Präpp. werden mitgeteilt (Ausbeute, $[\alpha]_{5461}$, relative Viscosität, Geh. an C,H,N, Asche u. Acetyl). Diese Substanz verhindert, in gleicher Weise bei Gewinnung auf den beiden verschied. Wegen, in geringsten Konzz. die spezif. Isoagglutination u. die Hämolyse der Blutkörperchen (Schaf) durch spezif. Anti-A-Kaninchenimmunserum. Die native A-Substanz wird durch Wärmeeinw. leicht zersetzt, wobei ein Stoff mit geringerer Viscosität in wss. Lsg. u. schwächerer Hemmungswrkg. gegenüber Isoagglutination entsteht; sie zeigt jedoch eine etwas erhöhte Wirksamkeit bei der Verhinderung der A-spezif. Hämolyse. Über weitere Ergebnisse der Wrkg. saurer Hydrolyse u. über Verss. zur Entfernung der Aminosäuren enthaltenden Bestandteile der A-Substanz wird berichtet. Die Beziehung der gereinigten A-Substanz zu dem „virulenzfördernden" Stoff in rohem Magenmucin wird erörtert. (Biochemic J. **37**. 640—51. 1943. London, Lister Inst. of Prevent. Med., Biochem. Dep.) Schwaibold

N. Kossovitch, V. Iline und **G. Coulon,** *Der Mechanismus der spezifischen Hämolyse und die Rolle der verschiedenen Fraktionen des Komplementes.* In einer Fraktion des Komplementes $C'_1+C'_2+C'_3$, in der C'_1 u. C'_2 durch Wärme, C'_3 durch Hefe zerstört sind, im Gemisch mit $C'_1+C'_2+C'_3$+Formol, in welcher nur C'_3 durch Formol zerstört

ist, findet beim Zusammenbringen mit sensibilisierten Erythrocyten keine Hämolyse statt. Ist aber in dem Gemisch von $C'_1+C'_2+C'_3$ nur $C'_1+C'_2$ durch Wärme zerstört, in $C'_1+C'_2+C'_3$+Formol nur C'_1 durch Formol ausgeschaltet, so tritt Hämolyse ein, da sich beide Komplementfraktionen ergänzen. C'_3 wird bei der Hämolyse nicht adsorbiert, sondern spielt immer die Rolle eines notwendigen Katalysators. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **138**. 170—71. 11/3. 1944.) Gehrke

L. Olitzki und **P. K. Koch**, *Die Erzeugung wirksamer Toxine durch Shigella dysenteriae Shiga in einem synthetischen Medium.* Die Stämme R u. S von *Sh. dysenteriae* lassen sich auf folgendem synthet. Medium gut kultivieren. Das Medium enthält 0,5% Na_2SO_4, 0,01% $MgCl_2$, 0,05% KH_2PO_4, 0,45% Na_2HPO_4, 0,05% Asparagin, 0,05% l-Cystin, 0,05% Glutaminsäure, 0,05% Tryptophan, 0,001% Nicotinsäure, 0,05% Arginincarbonat u. 0,5% Brenztraubensäure. Zu Beginn des Bakteriumwachstums wird das Milieu sauer, nach 3—5 Tagen jedoch alkalisch. Nach 10tägiger Bebrütung bei 30° werden die Bakterien abgeschleudert, die Lsg. mit 0,5% Phenol versetzt. Bei Injektion am Kaninchen ist sie stark toxisch. Der Stamm R erzeugt nur Neurotoxin, der Stamm S daneben auch Enterotoxin. Die kleinste tödliche Dosis beträgt bei S 0,005 ccm, bei R 0,025 ccm. (Nature [London] **151**. 334. 20/3. 1943. Jerusalem, Hebräische Univ., Dept. of Hygiene and Bacteriology.) Gehrke

Pasteur Vallery-Radot, G. Mauric und **A. Holtzer**, *Die Wirkung von die orthosympathischen Nervenendigungen lähmenden Stoffen (Ergotamin, Corynanthin) auf den anaphylaktischen Schock beim Kaninchen.* Werden Kaninchen mit Pferdeserum sensibilisiert u. dann intravenös mit einer zur Auslösung des anaphylakt. Schocks nicht ausreichenden Dosis Pferdeserum behandelt, so kommt es bei gleichzeitiger intravenöser Injektion von 0,2—0,4 mg Ergotamintartrat häufig zum Auftreten des Schocks, während Corynanthinhydrochlorid in gleichen Dosen den Schock nicht auszulösen vermag. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **138**. 140—141. 11/3. 1944.) Gehrke

D. G. Sharp, A. R. Taylor, I. W. McLean, Jr. Dorothy Beard, J. W. Beard, A. E. Feller und **John H. Dingle**, *Isolierung und Charakterisierung des Influenzavirus B (Lee-Stamm).* Vff. beschreiben ein Reinigungs- u. Anreicherungsverf. für das auf der Chorioallantois gezüchtete Influenzavirus B. Die Chorioallantoisflüssigkeit, welche das Virus enthält, wird durch Zentrifugierung bei geringer Tourenzahl u. Dialyse von Zellfragmenten u. niedermolekularen Begleitsubstanzen befreit; durch wiederholte Adsorption an Hühnererythrocyten ist eine spezif. Abtrennung des Virus von anderen hochmol. Begleitstoffen möglich. Durch Ultrazentrifugierung der Eluate bei 27000 g sind etwa 90% der Viruswirksamkeit im Sediment nachweisbar. Die elektronenopt. Unters. solcher Konzentrate zeigte runde u. ovale Gebilde mit einem Durchmesser von etwa 98 mμ; diese Gebilde sind auch in der infizierten Chorioallantoisfl. nachweisbar, fehlen jedoch in nicht infizierten Embryonen u. in den unwirksamen Fraktionen. Die Sedimentationskonstante gereinigter Viruskonzentrate wurde zu $s_{20°}=832\cdot10^{-13}$ bestimmt. Bei Annahme einer kugelförmigen Gestalt der Partikeln, kann hieraus u. aus dem spezif. Vol. (gefunden 0,865) ein Partikeldurchmesser von 100 mμ errechnet werden. Nach vorläufigen chem. Unterss. enthält die Trockensubstanz der gereinigten Fraktionen 9,6—10,4% N; sie gibt eine positive Biuret-, Ninhydrin- u. Millonsche Reaktion. Etwa 20% der Trockensubstanz besteht aus Neutralfetten u. Lipoiden. Der in A. u. Ae. unlösl. Rückstand enthält 0,27% P. (Science [New York] [N. S.] **98**. 307—08. 1/10. 1943. Dep. of Surgery, Duke Univ. School of Med. and Respiratory Diseases Commission Labor., Station Hospital, Section 2, Fort Bragg, N. C.) Primosigh

C. Levaditi und **H. Noury**, *Die Wirkung des α-Bestrahlung mittels Emanation auf das lymphogranulomatöse Virus.* Die α-Strahlen der Emanation bewirken je nach der Dosierung eine Abschwächung oder völlige Vernichtung der pathogenen Aktivität des lymphogranulomatösen Virus. Nach der Größenordnung der sterilisierenden Dosis ist das Virus unter die voluminösen Ultraerreger einzureihen, was den Ergebnissen der Ultrafiltrationsverss. entspricht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **138**. 185—86. 11/3. 1944. Inst. Alfred Fournier.) Gehrke

Gerhard Schramm, *Über die Struktur des Tabakmosaikvirus.* (Res. and Progr. 10. 23—26. Jan.-Febr.-März 1944. — C. 1943. II. 2066.) Klever

Austin O. Simonds und **E. W. Bodine**, *Eine makrochemische Reaktion zum Nachweis der Mosaikerkrankung beim Pfirsich.* Die Symptomausprägung bei mit Pfirsichmosaikvirus infizierten Pflanzen ist wechselnd u. für den Krankheitsverlauf wenig charakteristisch. Es gelingt Vff., durch Behandlung von Wurzelschnitten mit Phloroglucin u. Nitrophenol Unterschiede in der Färbbarkeit von gesundem u. krankem Ge-

webe nachzuweisen. Hiernach geben Wurzelschnitte von gesunden Pflanzen eine blaue bis violette, solche von infizierten Pflanzen eine gelbe Färbung. Die Unterschiede sind am ausgeprägtesten, wenn die Proben an frischem Material angestellt werden; bei zwei weiteren Viruserkrankungen des Pfirsichs konnte unter diesen Bedingungen keine spezif. Färbung erzielt werden. (Science [New York] [N. S.] 97. 587—88. 25/6. 1943. Colorado Agricultural Experiment Stat.) Primosigh

E_4. Pflanzenchemie und -physiologie.

Harald Kylin, *Zur Biochemie der Rhodophyceen.* Die Aufarbeitung eines frischen Quantums der Rotalge *Fuscellaria fastigiata* ergab *Floridosid*, das aus einem Molekül *Galaktose* u. einem Molekül *Glycerin* besteht. Reduzierende Zucker fehlten. — Die Körner der *Florideenstärke* beginnen in W. bei 50° zu quellen; sie lösen sich erst nach mehrstd. Kochen. Die Elementarteile der Florideenstärke sind *Maltose*moleküle. Nach Lösen der Florideenstärkekörner (durch Kochen) entsteht daraus nach Einw. von Malz*diastase* Maltose. Unbehandelte Körner werden durch Diastase nicht abgebaut. — Mit kochendem W. läßt sich aus der Rotalge eine mit *Agar-Agar* ident. oder verwandte Substanz ausziehen. Dieser Stoff ist mit Cellulose am Aufbau der Zellwände beteiligt; die Schleimsubstanz sitzt mehr an der Außen-, die Cellulose mehr an der Innenwand. — Die Zus. der Cuticula ist unbekannt.. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 51—63. 1944. Lund, Royal Physiographic Society.) [Orig.: dtsch.] Keil

Harald Kylin, *Zur Biochemie der Cyanophyceen.* Bei *Calothrix scopulorum* finden sich folgende, für die *Cyanophyceen* charakterist. carotinoiden Farbstoffe: *β-Carotin* u. in geringerer Menge *α-Carotin* u. *Xanthophyll*, sowie 3 mehr rotgefärbte Stoffe, die *Calorhodin α*, *Calorhodin β* u. *Myxorhodin* genannt werden. Die Zellwände sind von zwei in W. unlösl., in A. lösl. Farbstoffen („*Fuscorhodin*“ u. „*Fuscochlorin*“) schwarzbraun gefärbt. — Die untersuchte Blaualge führt keine reduzierenden Zucker, hat auch keine *Saccharose* u. *Mannit*. Ihr glykogenartiges Polysaccharid wird *Cyanophyceenstärke* genannt (es ist nicht mit dem Glykogen des Tierreiches ident.). Es besteht aus *Maltose*moll., wird durch *HCl* u. *Diastase* hydrolysiert u. färbt sich mit J rotbraun. — Der Membranschleim aus *Calothrix scopulorum*, der sich mit kochendem W. ausziehen läßt, verhält sich wie *Agar-Agar*, ist aber nicht mit diesem identisch; die Hydrolyse ergibt u. a. *Galaktose*. Die Alge enthält wenig *Cellulose*. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 64—77. 1944. Lund, Roy. Physiographic Society. [Orig.: dtsch.]) Keil

Harald Kylin, *Verwandtschaftliche Beziehungen zwischen den Cyanophyceen und den Rhodophyceen.* (Vgl. vorst. Reff.) An Hand einer biochem. Charakteristik wird der Nachweis einer engeren Verwandtschaft zwischen *Cyanophyceen* u. *Rhodophyceen* geführt. Die biochem. Merkmale, wodurch sich diese beiden Organismengruppen von den höheren Pflanzen, *Chlorophyceen*, *Phaeophyceen* u. *Diatomeen* scharf trennen lassen, liegt in deren Geh. an *Phykoerythrin* u. *Phykocyan* (bei völligem Fehlen von Chlorphyll b, Phylloxanthin u. Fucoxanthin), ferner an einem glykogenartigen Stoff (*Cyanophyceenstärke* u. der dieser nahestehenden *Florideenstärke*) u. dem Vorkommen von *Trehalose* bei beiden Gruppen. Auch die Schleimsubstanzen der *Cyanophyceen* u. *Rhodophyceen* stehen sich chem. untereinander näher als den Schleimstoffen der *Phaeophyceen* (z. B. bei beiden Gruppen liefert die Hydrolyse dieser Substanzen *Galaktose*). — Die verwandtschaftliche Beziehung äußert sich auch im Fehlen von begeisselten Fortpflanzungskörpern bei *Rhodophyceen* wie *Cyanophyceen*. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 169—75. 1944. Lund, Roy. Physiographic Society. [Orig.: dtsch.])
Keil

Margit Andersson, *Zur Kenntnis der Stickstoffquellen von Ulva und Enteromorpha.* Es wurde der Einfl. verschied. *N*-Verbb. in Konzz. von 0,00001—0,01% auf das Wachstum der Grünalgen *Ulva lactuca* u. *Enteromorpha intestinalis* (ausgehend von Zygoten) u. *Enteromorpha linza* (ausgehend von Zoosporen) studiert. Als Grundsubstrat diente Meerwasser mit einem Salzgeh. von 32,1—33,8‰, dem (außer beim Kontrollansatz) bis zu 0,002% Na_2HPO_4 u. einige Tropfen einer 0,1%igen *Fe-Citrat*-Lsg. zugesetzt worden waren. — Am günstigsten sind die anorgan. *N*-Verbb., u. zwar in einer Konz. von 0,00005—0,001%. Höhere Konzz. (Ammoniak-N) wirken giftig; in einem Substrat ohne *N*-Zusatz vollzieht sich prakt. kein Wachstum. Ammoniak-N ist vorteilhafter als Nitrat- u. Nitrit-N. Auch *Harnstoff* wird von den Algen gut verwertet (0,0001—0,01%). Die Aminosäuren *Glykokoll*, *Asparagin*, *Alanin* u. *Leucin* werden weniger gut ausgenutzt, am besten noch *Glykokoll* u. *Asparagin*. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 176—84. 1944. Lund. [Orig.: dtsch.]. Keil

Anders Kylin, *Die Wirkung von Spurenelementen auf das Wachstum von Ulva lactuca.* Einer Grundnährlsg. aus Meerwasser mit 0,01% $NaNO_3$ u. 0,001% Na_2HPO_4

(mit oder ohne 1—2 Tropfen einer 0,1%igen Fe-Citratlsg.) wurden in geringen Konzz. (0,000 001—0,01%) die Elemente *Fe, Zn, Mn, B, Cu* oder auch ein Gemisch von Fe, Zn u. Mn zugesetzt. Bezüglich des Effektes dieser Lsgg. auf das Wachstum von *Ulva lactuca* (gemessen an der Zahl der in 7 Tagen gebildeten Querwände) war folgendes festzustellen: Das Meerwasser zeigt einen Mangel an Fe, Zn, Mn u. B; Cu scheint in ausreichender Menge vorzukommen. *Mn* stimuliert nicht, wenn als *N*-Quelle NH_3-Verbb. eingesetzt werden; es fördert aber stark das Wachstum, wenn Nitrate die N-Versorgung bestreiten. Abkochungen von *Ceramium rubrum*, Hefe oder Heu wirken zusätzlich günstig zum Mn-Effekt; die Extrakte allein, mit Ausnahme des der Hefe, sind nicht in dem Maße wirksam wie *Mn* allein. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 185—92. 1944. Lund. [Orig.: engl.]). Keil

Svante Suneson, *Weitere Untersuchungen über wachstumsfördernde Wirkung von Algenextrakten auf Ulva lactuca.* (vgl. vorst. Reff.) 0,5—2,5 ccm einer Abkochung verschied. Algen (10 g in 200 ccm Meerwasser) begünstigten das Wachstum von in Meerwasser (+Nitrat+Phosphat) kultivierten *Ulva lactuca*-Algen. Die veraschten Extrakte wirken weniger stark. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 193—201. 1944. Lund. [Orig.: dtsch.]). Keil

Harald Kylin, *Über die Ernährung von Ulva lactuca.* (Vgl. vorst. Reff.) Auf der Basis der üblichen Grundnährlsg. aus Meerwasser wurden mit *Ulva lactuca*-Kulturen ernährungsphysiol. Unterss. angestellt. 0,0001—0,001% *Glucose* regen das Wachstum der Alge etwas an; dabei keimen aber nicht die Zygoten im Dunkeln aus (selbst dann nicht, wenn der sonst stimulierende Extrakt aus der *Ceramium*-Alge zugesetzt wird.). Acetat wird nicht verwertet. Eine starke Wachstumsförderung geht von *Aneurin* aus (1:10 bis 100 Millionen). Eine Abkochung von *Ceramium*, Hefe oder Heu enthält sowohl anorgan. als auch organ. Stimulantien. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 202—14. 1944. Lund. [Orig.: dtsch.]). Keil

Jacqueline Rousseau, *Die Wirkung des Flavins und des Thioflavins auf das Pflanzenwachstum.* An in synthet., mineral. Nährlsg. kultivierten *Linum usitatissimum*-, *Medicago sativa*- u.a. Pflanzen wurde der Einfl. von *Flavin* u. *Thioflavin* (1:10000 bis 1:1000000) auf Wachstum u. Entw. erforscht (Kultivierung bei diffusem Licht u. 25°, Messung der Wurzellänge nach 15 Tagen). Die beiden geprüften Stoffe fördern in einer Verdünnung von 1:1000000 stark das Wachstum; 1:100000 hemmt bereits erheblich. Der Wachstumsbeschleunigung entspricht eine frühzeitigere Blüte u. Fruchtung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 217. 279—80. 6.—27/9. 1943. Paris, Acad. des Sciences.) Keil

Lilian E. Hawker, *Die Wirkung des Vitamins B_1 auf die optimale Glucosekonzentration für die Fruktifikation gewisser Pilze.* Alle untersuchten Pilze (*Melanospora destruens, M. zamisie, Podospora, Sordaria, Pyronema, Hydnum, Rhizopus, Phycomyces, Basidiobolus* u. a.) zeigten sich auf einem synthetischen, glucosehaltigen Nähragar B_1-bedürftig. Die für die Fruktifikation optimale *Glucose*konz. erhöhte sich mit steigender *Vitamin-B_1*-Konzentration. (Ann. Botany [N. S.] 6. 631—36. Okt. 1942. London, Imp. Coll. of Sc. and Techn., Dep. of Mycology and Plant Pathol.) Keil

J. Hubert Hamence, *Nachweis und Bestimmung von Auxinen in organischem Dünger.* I. *β-Indolylessigsäure oder Heteroauxin, β-Indolylpropionsäure und β-Indolylbuttersäure.* Die Rotfärbung, welche *β-Indolylessigsäure* (I) in saurer Lösung mit *Ferrichlorid* gibt, wird bei Anwesenheit von *β-Indolylpropionsäure* (II) oder *β-Indolylbuttersäure* (III) durch deren orangegelbe Farbreaktionen beeinträchtigt. Besser zu unterscheiden ist I von II u. III mit *Perchlorsäure*: 0,05 mg oder weniger werden mit 5 ccm 10%ig. *Perchlorsäure* genau 6 sec. gekocht, rasch in kaltem Wasser gekühlt u. dann im Lovibond-Tintometer gemessen. I ergibt hierbei eine leuchtend rote, II u. III eine gelbe Färbung (II u. III sind nicht voneinander zu unterscheiden). Anstatt beide Färbungen nebeneinander im Tintometer zu bestimmen, kann man die rote Färbung von I auch mit *Chloroform* extrahieren, während die gelben Farbstoffe von II u. III zurückbleiben, ebenso wie andere gefärbte Beimengungen. (Analyst 68. 356—61. Dez. 1943. Peek House, Eastcheap, London.) Erxleben

E_5. Tierchemie und -physiologie.

Ernst Schaaf, unter Mitwirkung von **Joh. Maurer,** *Der Arsengehalt des Meerschweinchens.* Der As-Geh. der Organe des Meerschweinchens wurde nach Trocknung u. Veraschung mit H_2SO_4, HNO_3 u. H_2O_2 mit Hilfe der Schneider-Dest. titrimetr. mit $KBrO_3$ bestimmt. Die Organe n. Tiere enthielten 0,01 bis 0,03 γ As je 100 mg trockenes Organ, nach peroraler Behandlung mit $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ bis gegen 30 γ je 100 mg.

Die wesentlichsten Steigerungen finden sich in Magen- u. Darminhalt, Kot, Harn, Leber, Nieren, Magen- u. Darmwand. Wiederholte Vergiftung liefert ähnliches Ergebnis. Nach dem Absetzen verschwindet das As rasch aus dem Körper. Ein Depot wird nicht gefunden. Im Magen wurde 24 Stdn. nach der letzten Gabe noch 1 mg As gefunden. In den Ausscheidungen wurden bis zu 75% der Eingabe wiedergefunden, wobei im Kot 3—5mal mehr als im Harn erschien. Bei chron. Vergiftung über längere Zeiträume (59 Tage) liegen alle As-Werte tiefer. Nur die Niere zeigt bes. hohen Geh. (10 γ je 100 mg). In den Haaren u. Knochen findet jetzt eine gewisse Ablagerung statt. Die Ausscheidung wechselt mit der Höhe der jeweiligen Dosis. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280. 65—75. 19/5. 1944. Berlin, Waffen-SS, Hygiene Inst.) Junkmann

Ch. Grégoire, *Keimdrüsenhormone, Thymus und Lymphdrüsen.* Behandelt man Ratten mit Testosteronpropionat, so wird dieses in der Thymusrinde, bes. in deren Peripherie, stark gespeichert u. verursacht in der Zelle degenerative Erscheinungen, während gleichzeitig die Aktivität der nicht degenerierten Zellen gehemmt wird. Ferner beobachtet Vf. einen Einfl. des Hormons auf die lymphoiden Zellen. Durch sie wird die Wiederherstellung der Thymusrinde gehemmt; es tritt ein Mangel an großen, basophilen Lymphocyten auf. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 131—132. 11/3. 1944.) Gehrke

Nathan B. Talbot, Josephine Ryan und **John K. Wolfe,** *Enzymatische Hydrolyse von Natriumpregnandiolglucuronat im Harn zu freiem Pregnandiol.* Als Enzympräp. dient ein aus frischer Rattenleber hergestelltes, bei Aufbewahrung im Eisschrank einen Monat haltbares Acetontrockenpulver. Das Pregnandiolglucuronat wurde aus dem durch 20% n-Butanolzusatz stabilisierten Harn durch Extraktion mit n-Butanol isoliert. Die dabei aus dem Tagesharn gewonnene Menge wurde in 15 ccm dest. W. aufgenommen. 10 ccm 0,1 n. Acetatpuffer von p_H=5,0 werden zugegeben; nach Zusatz von 400 mg Lebertrockenpulver wird 4 Stdn. bei 37° bebrütet. Das im W. unlösl. freie Pregnandiol wird nun abfiltriert, aus dem Filtrationsrückstand durch viermalige Extraktion mit je 5 ccm 95%ig. A. gewonnen u. getrocknet. Aufnehmen in 5 ccm 95%ig. A. u. Fällung durch Zugabe von 40 ccm W., worauf die colorimetr. Best. angeschlossen wird. Höheres u. niedrigeres p_H als 5,0 wirken sich ungünstig bei der Hydrolyse aus. Die Hydrolyse ist nach 3 Stdn. vollständig. Die optimale Enzymkonz. in einem 5 mg Pregnandiolglucuronat enthaltenden Gemisch von 5 ccm W.+5 ccm 0,1 n. Acetatpuffer von p_H=5,0 war 1650 mg%. Bei der Hydrolyse wurden Ausbeuten von 86 bis 92% erhalten. Die Butanolextraktion u. die anschließende Reinigung lieferten Ausbeuten von durchschnittlich 92%. (J. biol. Chemistry 151. 607—14. Dez. 1943. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Pediatrics, and Massachusetts General Hosp., Children's Med. Service.) Junkmann

Ulrich Westphal, *Über den Nachweis von Pregnandiolglucuronid im Harn normaler Frauen und Männer.* Die Meth. des Pregnandiolglucuronidnachw. im Harn wird empfindlicher gestaltet, so daß ein Nachw. im Tagesharn möglich wurde. Bei derartigen Unterss. des Zyklus n. Frauen wurden dabei gelegentlich auch in der ersten Zyklushälfte nach dem F. mit Pregnandiolglucuronid zu identifizierende Prodd. erhalten. Eine weitere Klärung wurde durch die Fällung des 10mal schwerer als das Na-Salz in 50%ig. A. lösl. Bariumsalzes mit Ba-Acetat aus schwach essigsaurer Lsg., das durch Krystallform u. F. (272°) eine weitere Identifizierung gestattete, möglich. Dabei stellte sich heraus, daß die während der Proliferationsphase gefundenen Prodd. kein Pregnandiolglucuronid darstellen. Im m. Männerharn konnten mit den bisherigen Methoden nicht faßbare kleine Mengen von Pregnandiolglucuronid von 0,7 mg je Tag nachgewiesen u. mit Sicherheit identifiziert werden. Ihre Herkunft aus der Nebenniere wird vermutet. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281. 14—24. 10/7. 1944. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochem. u. Univ., Charité, Frauenklinik.) Junkmann

W. F. T. Haultain, *Einige Aussichten der Östrogenbehandlung.* Nach kurzem Überblick über die histor. Entw. der Forschung gibt Vf. eine zusammenfassende Darst. eigener u. fremder klin. Erfahrungen. Er empfiehlt: bei hypoplast. Uterus jugendlicher Personen u. bei damit verbundener Dysmenorrhöe während der Proliferationsphase täglich 1,5 mg *Stilböstrol* zu geben, eventuell zusätzlich prämenstruell *Progesteron* u. während des ganzen Zyklus *Schilddrüsenhormon*; bei sek. Amenorrhöe täglich durch 10—14 Tage postmenstruell 1,5 mg Stilböstrol oder *Ovendosyn*. Verss. der Östrogenbehandlung zur Geburtsauslösung u. zur Auslösung u. zum Schmerzlosgestalten von Wehen haben kein klares Ergebnis. Gute Erfolge bei seniler Kolpitis u. Kraurosis Vulvae. Dazu 5 mg *Progynon forte* zweimal wöchentlich u. zusätzlich täglich drei Dragees zu 0,1 mg. Behandlungsturnus umfaßt fünf Injektionen. Wiederholung manchmal erforderlich. Gute Erfolge der Lokalbehandlung mit Suppositorien bei gonorrhoische

Vaginitis der Kinder. 0,3 mg täglich bessern. kurz vor der Menstruation gegeben, ja beseitigen häufig prämenstruellen Kopfschmerz (Hemmung der Hypophyse?), ohne den Zyklus zu stören. Weiter ist die Behandlung der Erscheinungen des Ausfalls bei natürlicher u. künstlicher Menopause erfolgreich, doch wird vor Überbehandlung gewarnt. Lactationshemmung wurde vom Vf. mit *Triphenylchloräthylen*, *Triphenylmethyläthylen* u. Diäthylstilböstrol erzielt. Gute Erfolge wurden noch bei Mastitis u. prämenstruellen Brustdrüsenschmerzen erzielt. (Edinburgh med. J. **49**. 73—90. Febr. 1942.)
Junkmann

Virgil L. Koenig und **R. G. Gustavson**, *Eine biologische Auswertung von Stilböstrol.* Eingehende Auswertungen an im Gewicht von 75 g kastrierten weiblichen Ratten. Lsgg. in Olivenöl oder in 0,05 n. NaOH. Injektionen teils auf einmal, teils in vierfach unterteilter Dosis in Abständen von 12 Stunden. Scheidenabstriche alle acht Stunden. Bei einmaliger Injektion war die 50% Östrus-verursachende Dosis für *Östron* in Öl 3,0 γ, für *Stilböstrol* 0,95 γ u. bei unterteilter Dosierung 0,92 bzw. 0,62 γ. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **69**. 355—58. Aug. 1940. Univ. of Colorado, Dep. of Chem.)
Junkmann

Jacques Dubois, *Quantitative Auswertungsmethode der Entwicklung der Brustdrüse an mit oestrogenen Stoffen behandelten Mäusen.* Die Meth. besteht darin, daß man die die Brustdrüse enthaltende Haut ausspannt, fixiert und durchleuchtet. Man kann dann leicht die Verzweigungen der Drüse erkennen u. diese auf einer Glasplatte oder Papier zur Darst. bringen. Auf dem Bilde läßt sich sowohl die Fläche der die Drüse umschließenden Haut als auch die Fläche der Drüse selbst hinreichend genau ausmessen. Mit dieser Meth. wurde die Entw. der Drüse bei Mäusen unter Behandlung mit 50 γ Oestronbenzoat wöchentlich bei männlichen u. weiblichen Tieren vom 12. bis 15. Lebenstage an verfolgt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **138**. 149—51. 11/3. 1944. Inst. Pasteur, Annexe de l'Inst. du Radium.)
Gehrke

Clara M. Szego und **Leo T. Samuels**, *Colorimetrische Bestimmung der Östrogene, eine Methode zur Bestimmung des gesamten Östron und Östradiol im Gewebe.* Die trockenen Substanzen werden in Reagensgläsern in 0,4 ccm redest. absol. A. gelöst u. in Eiswasserbad unter Rühren mit 2 ccm konz. H_2SO_4 versetzt. Dann Erhitzen in kochendem Wasserbad für eine Min. unter Umrühren nach 30 Sekunden. Neuerliche Abkühlung im Eiswasser für 5 Min. u. anschließende Zugabe von 4 ccm 7,5%ig. wss. Lsg. von guajacolsulfosaurem Kalium unter Rühren. Anschließend 2 Min. Erhitzen im kochenden Wasserbad unter Umrühren nach 30 Sek. Erhitzen. Kurzes Abkühlen in Eiswasser, Verbringen in W. von 25° im Dunkeln für 1 Stde., anschließend Verdünnen mit 3,6 ccm 50%ig. H_2SO_4 u. Colorimetrieren im Evelyn-photoelektr. Colorimeter unter Benutzung eines spektroskop. geprüften 520 mμ-Filters. Zwischen 10 u. 40 γ folgen die Ablesungen dem Beerschen Gesetz. Gewebeextrakte (wss.) werden durch Erhitzen am Rückfluß für 1 Stde. mit 20Vol% konz. HCl hydrolysiert. Die Hydrolysate (30 ccm) werden mehrmals mit je 15 ccm Chlf. extrahiert u. die vereinigten Extrakte getrocknet. Aufnehmen in 20 ccm 70%ig. A. u. Extraktion mit dreimal 10 ccm Pentan. Die A.-Phase wird getrocknet, in 15%ig. Aceton in Pentan aufgenommen u. über eine Säule aus akt. Aluminiumoxyd Merck chromatograph. gereinigt. Durch Behandlung mit Girards Reagens kann Keton- u. Nichtketonfraktion getrennt werden, was die Best. von Östron neben Östradiol ermöglicht. Kleine Mengen Östriol stören nicht. Größere Mengen sind schädlich, so daß das Verf. auf Harn nicht anwendbar ist. Die Verluste bei der Aufarbeitung sind hinreichend konstant. (J. biol. Chemistry **151**. 587—98. Dez. 1943. Minneapolis, Univ. Dep. of Physiol., Div. of General Physiol. and Physiol. Chem.)
Junkmann

H. Nothdurft, *Über die Beziehungen zwischen Diastase und gonadotropem Hormon.* Die in der Literatur bekannten Beziehungen von gonadotropen Zubereitungen u. Diastase werden erörtert. Es wird dann festgestellt, daß das Stabilitätsoptimum bei der Hitzinaktivierung für *Prolan* bei p_H 7,0—8,5 liegt; für die verschied. tier. u. pflanzlichen Diastasen liegt es zwischen 5,8 u. 6,2. Das gilt auch für die in *Pregnyl* u. *Proldn* enthaltenen Diastasen, so daß schon dadurch eine Identität dieser Diastasen mit dem gonadotropen Hormon ausgeschlossen ist. Beim Vgl. der Zerstörungsgeschwindigkeit durch UV-Bestrahlung zeigte sich eine viel größere Empfindlichkeit der gonadotropen als der diastat. Wirkung. Allerdings war die Zerstörung der letzteren teils in Abhängigkeit von der Diastasekonz., teils infolge der Ggw. von Schutzstoffen variabel. Weiter nimmt der Diastasegeh. bei der Reinigung des gonadotropen Hormons durch Bezoesäurefällung bedeutend ab, u. verschied. Prolanpräpp. gleicher Wirksamkeit haben verschied. starke diastat. Wirkung. Die Diastase ist demnach nur ein aus dem jeweiligen Ausgangsmaterial stammender Begleitkörper der gonadotropen Hormone. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **280**. 112—18. 19/5. 1944. Heidelberg, Univ., Physiol. Inst.)
Junkmann

A. A. Abramowitz, D. N. Papandrea und **F. L. Hisaw**, *Reinigung von Intermedin. 1. Mitt. Gewinnung und Reinigung aus einer Abfallfraktion von Schafshypophysen.* 1 kg frischer gefrorener Schafshypophysen wird mit 2 l W.+2% Pyridin über Nacht bei Zimmertemp. gerührt u. dann nach Ansäuern mit 10%ig. Essigsäure zentrifugiert. Wiederholung der Extraktion mit 1 Liter. Aus den vereinigten Extrakten können die Vorderlappenhormone gewonnen werden. Der Drüsenrückstand, der bisher verworfen wurde, enthält $^1/_4$ bis $^1/_{10}$ des Intermedins, während der Rest in dem Extrakt gefunden wird. Der Drüsenrückstand wird nach Ansäuern mit 10%ig. H_2SO_4 auf p_H=5,0 mit 2 l W. durch 15 Min. Kochen extrahiert, die Extraktion wird mit 1 l wiederholt. Beim Trocknen der Extrakte im warmen Luftstrom bilden sich gelatinöse Häute auf der Oberfläche, die nach u. nach abgenommen u. bei 5° mit dest. W., das mit H_2SO_4 auf p_H=4,7 angesäuert ist, durch mehrere Tage extrahiert werden. Dabei wird die zunächst gelbe gelatinöse Masse weiß. Sie wird abgetrennt, u. der Extrakt kann dann zur Trockne gebracht werden. In 500 ccm dest. W. aufgenommen, enthält sie nach Abtrennen des Ungelösten etwa 50 g Trockenrückstand. Durch Zugabe von festem $Ba(OH)_2$ bis zum p_H=8,0 bis 8,5 wird unwirksames Material entfernt. Aus dem Filtrat wird der Überschuß von Ba mit H_2SO_4 niedergeschlagen. Auch durch bas. Bleiacetat u. Entfernung des Bleiüberschusses mit H_2SO_4 ist Reinigung möglich. Es folgt nun eine Fällung mit Phosphorwolframsäure. Nach der Zerlegung des Nd. mit Ba beträgt die Anreicherung gegenüber dem Ausgangsmaterial das 125—350fache. Aus sauren Lsgg. konnte Intermedin quantitativ an Fullererde oder Norit A adsorbiert werden, teilweise an synthet. Zeolith oder Kaolin. Die Elution war verlustreich. Auch durch Dialyse war wegen der Adsorption an die Membran keine Reinigung möglich. Daher wurde zu der Lsg. 10%ig. $AgNO_3$ in kleinem Überschuß zugegeben, nachdem das p_H mit HNO_3 auf 5,0 eingestellt worden war. Intermedin bleibt in Lsg. u. kann durch Einstellen des p_H mit $Ba(OH)_2$ auf 8,5 als Silbersalz gefällt werden, aus dem es durch Zerlegung mit HCl isoliert werden kann. Aus der nunmehr erhaltenen wss. Lsg. fällen 60% A. Unwirksames. Das Filtrat dieser Fällung wird mit 5 n. NaOH gegen Tropacolin alkal. gemacht u. die A.-Konz. auf 80% erhöht. Die abzentrifugierte Fällung wird verworfen u. im Filtrat durch Ansäuern mit HCl oder Essigsäure das Intermedin in gegenüber dem Ausgangsmaterial (feuchte Drüse) 700—1300facher Anreicherung niedergeschlagen. Der Zusatz muß vorsichtig erfolgen, da der isoelektr. Punkt in der Nähe des Neutralpunktes liegt u. sich der Nd. im Säureüberschuß wieder löst. Aus den prim. Pyridinextrakten kann durch Fällung mit 75%ig. A. die Hälfte des darin enthaltenen Intermedin gewonnen werden. Es findet sich in den Filtraten u. Waschflüssigkeiten der Fällung, während diese die Vorderlappenhormone enthält. Nach Eindampfen der Filtrate kann dieses Material ähnlich wie oben beschrieben weiter gereinigt werden. (J. biol. Chemistry **151**. 579—86. Dez. 1943. Cambridge, Harvard Univ., Biol. Labor.)

Junkmann

John A. Vaichulis, *Die Wirkung einiger aliphatischer Alkohole auf die Hormone des Hypophysenhinterlappens.* Verss. mit dem U.S.P.-Hypophysenhinterlappentrockenpulver (I) u. einem Trockenpulver aus autolysierten Hinterlappen vom Rind (II). Extraktionsverss. mit verschied. aliphat. Alkoholen bei 10° u. bei Zimmertemp. durch 24 Stdn. bis zu 4 Monaten. In den Extrakten verhielt sich *oxytoc.* zu *pressor. Hormon* wie 10 : 1. Im Extraktionsrückstand schwankende Werte. Verwendet wurden Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- u. n-Butylalkohol. Auch bei Soxhletextraktion überwog in den Extrakten das oxytoc. Hormon (außer den oben genannten wurden hier auch noch Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- u. n-Octylalkohol verwendet), im Rückstand des Methanolextraktes fanden sich 80% pressor. u. 20% oxytoc. Hormon. Beim pressor. Hormon wurden nie 100% Ausbeuten erreicht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **69**. 307—08. Aug. 1940. Loyola Univ., and Chicago, Univ.)

Junkmann

Margaret E. MacK. Sawyer und **G. H. Ettinger**, *Die Herzwirkung von Hypophysenhinterlappenextrakt in physiologischen Dosen beim normalen Hund und nach partieller und kompletter Denervierung des Herzens.* Die Verss. wurden an n. zu ruhigem Verh. dressierten Hunden ausgeführt. Es wurden bis zu $4^1/_2$ Jahre lang täglich langsame Infusionen von 2—$2^1/_2$ pressor. Einheiten in 250 ccm NaCl vorgenommen. Gewöhnung trat dabei nicht ein. Die Infusion bewirkte, gelegentlich nach kurzer Frequenzsteigerung, eine Herabsetzung der Ruhefrequenz des Herzen von 60—90 je Min. auf etwa die Hälfte. Das Maximum war in 5—10 Min. erreicht. Nach dem Aufhören der Infusion Rückbldg. in 20—30 Minuten. Nach vorangehender Atropinanwendung, die selbst Tachycardie verursachte, war Hinterlappen wirkungslos. Wurde Atropin auf den Höhepunkt der Hinterlappenwrkg. gegeben, so verursachte es ebenfalls Tachycardie. Im Elektrocardiogramm nimmt während der Hinterlappeninfusion P—R zu. Die T-Zacke wurde erhöht oder, wenn sie vorher negativ war, wurde sie positiv. Gelegentlich Block u.

Bigeminus oder anderweitige Gruppenbildung. Die Veränderungen der T-Zacke wurden durch Atropin nicht beeinflußt. Der Blutdruck steigt während der Infusion um 10 bis 30 mm Hg., sinkt jedoch noch während der Infusion ab. Thorakale Sympathektomie mit Resektion der Ganglia stellata beeinflußt die Hinterlappenwrkg. nicht. Nach zweizeitiger doppelseitiger Vagotomie ist die Hinterlappenwrkg. abgeschwächt u. verzögert, die Blutdruckwrkg. blieb jedoch unverändert. Atropin war auf die restliche Frequenzminderung ohne Einfluß. Nach einseitiger Vagotomie u. doppelseitiger Sympathektomie war die Hinterlappenwrkg. nicht beeinträchtigt. Atropin wirkte unverändert frequenzsteigernd. Nach beiderseitiger Vagotomie + doppelseitiger Sympathektomie blieb die Frequenzminderung durch Hinterlappen aus, ebenso die Wrkg. von Atropin allein oder nach Hinterlappen. Die Annahme, daß ein Teil der verlangsamenden Wrkg. des Hinterlappens durch Verengerung der Coronargefäße bedingt sei, wird wegen der Aufhebung der Wrkg. durch vollständige Denervierung abgelehnt. (Canad. J. Res., Sect. E. 22. 26—37. Febr. 1944. Kingston, Ont., Queen's Univ., Dep. of Physiol.)
Junkmann

Walter Marx, Virgil V. Herring und **Herbert M. Evans**, *Hypoglykämische Wirkungen des Wachstumhormons an fastenden hypophysektomierten Ratten.* Junge weibliche Ratten werden im Alter von 26—28 Tagen hypophysektomiert u. etwa 2 Wochen später nach 17—18std. Hungern mit 80—900 Wachstumseinheiten (10-Tagetest) eines gereinigten Wachstumhormons (cysteinbehandelte Globulinfraktion, die durch Behandeln bei verschied. p_H weiter gereinigt war, mit 25—200 Einheiten je mg, die nur noch Spuren thyreotropes Hormon, sonst aber weiter keine hormonalen Verunreinigungen enthielt) behandelt. Der n. 40—47 mg% betragende Blutzucker solcher Tiere wurde unter Auftreten hypoglykäm. Krämpfe (verifiziert durch Glucosegegenwrkg.) auf 26 bis 17 mg% gesenkt. Weder *Thyroxin*, noch *thyreotropes Hormon* noch Casein (als unspezif. Eiweißkörper) hatten eine ähnliche Wirkung. (Amer. J. Physiol. 141. 88—90. 1/3. 1944.)
Junkmann

C. P. Leblond und **H. E. Hoff**, *Vergleich der Herz- und Stoffwechselwirkungen von Thyroxin, Thyroxinderivaten und Dinitrophenol an thyreoidektomierten Ratten.* Thyreoidektomie verursachte an Ratten Senkung von Herzfrequenz, Atemfrequenz, Temp. u. O_2-Aufnahme. Die Herzfrequenz sank beim nicht narkotisierten Tier von 431 auf 339 je Min., beim narkotisierten von 379 auf 265 je Minute. Die geprüften Substanzen wurden auf 2 Injektionen je Tag verteilt. 3 γ Thyroxin stellten n. Herzfrequenz wieder her. 30 γ bis 3,0 mg führten zu übernormaler Frequenzsteigerung. Ebenso wirksam war *Dijodthyronin* (Normalisierung nach 0,412 mg). *Thyronin, Dijodtyrosin* u. *KJ* waren ohne Einfluß. Körpertemp., Atemfrequenz u. Stoffwechsel wurden durch Thyroxin entsprechend der Dosis gesteigert. Ebenso wirkt Dinitrophenol, doch läßt es die Herzfrequenz relativ unbeeinflußt. Es wird daher geschlossen, daß der Einfl. des Thyroxins auf das Herz ein direkter ist u. daß er nicht indirekt über die Stoffwechselwrkg. zustandekommt. (Amer. J. Physiol. 141. 32—37. 1/3. 1944. Montreal, McGill Univ., Dep. of Physiol. and Anatomy, and Univ. of Montreal, Dep. of Physiol.)
Junkmann

Bernard J. Jandorf und **Robert H. Williams**, *Wirkungen der oralen Anwendung von Thiouracil auf den Stoffwechsel von isolierten Geweben normaler und hyperthyreoider Ratten.* Thiouracil (I) wurde Ratten von 250—300 g als 0,5%ig. Lsg. als Na-Salz mit dem Trinkwasser verabreicht, thyreotropes Hormon (II) wurde subcutan (0,1 ccm = 5 Junkmann-Schöller-Einheiten) gegeben. Nach verschied. langer Behandlung wurde die Respiration von Schilddrüse, Nebenniere, Leber u. Muskel bestimmt. I u. II steigerten die Atmung der Schilddrüse. Während die Wrkg. von II aber nach 3 Wochen nachläßt (Antihormonwrkg.), steigert sich die Wrkg. I bei weiterer Behandlung bis auf das Dreifach des Normalen. Kombination von I + II führt zu größerer Steigerung als jedes für sich allein, außerdem setzt die Steigerung rascher ein. I u. II haben wenig Wrkg. auf die Nebenniere, die Kombination führt jedoch zu vorübergehender Atmungssteigerung. Die durch II ausgelöste Atmungssteigerung von Leber- u. Muskelschnitten wird durch gleichzeitige Gabe von I aufgehoben. Die Rk. der Schilddrüse auf I wird als kompensator. Hypertrophie auf den durch I bewirkten Ausfall der Bldg. von Schilddrüsenhormon aufgefaßt. (Am. J. Physiol. 141. 91—96. 1/3. 1944. Boston, City Hosp., Second and Fourth (Harvard) Med. Service, Thorndike Memorial Labor., and Harvard Med. School, Dep. of Med.)
Junkmann

T. I. Williams, *Thioharnstoff und Thyreotoxikose.* Kurzer Bericht über die Arbeiten, die die Wirksamkeit von Thioharnstoff u. *Thiouracil* bei Thyreotoxikose betreffen. Die im Experiment analog wirksamen *Sulfonamide* u. die *p-Aminobenzoesäure* sind klin. noch nicht in dieser Richtung untersucht. Das Mittel scheint die Produktion von Schild-

drüsenhormon zu hemmen. Interessanterweise können thyreoidektomierte Kaulquappen ebenso wie durch Thyreoideafütterung durch Zusatz kleiner Mengen Thioharnstoff in das Umgebungswasser zur Metamorphose gebracht werden. Bisher wurden bei der Thioharnstoffbehandlung des Basedow keine Nebenwrkgg. (Tagesdosis 1—2 g) beobachtet. (Chem Prod. chem. News 7. 52. Mai/Juni 1944. Oxford, Sir William Dunn School of Pathol.) Junkmann

Theodor Wagner-Jauregg und **Elisabeth Schreiber**, *Über die Erzeugung basedowartiger Schilddrüsen beim Kaninchen durch Allylthioharnstoff.* Fütterung mit 2,6 g Allylthioharnstoff durch 31 Tage ist am Kaninchen ohne Einfl. auf die Schilddrüse. 7,8 g in 90 Tagen bewirken leichte, 14,9 g in 110 Tagen deutliche Vergrößerung der Schilddrüse. Der J-Geh. der Schilddrüse wird vermindert, ihr Aussehen gleicht dem einer Basedowstruma. Außerdem magern die Tiere ab, u. die braunschwarze Leber enthält fast kein Glykogen. Es wird angenommen, daß der Allylthioharnstoff mit der *Kropfnoxe* aus Cruciferen ident. oder nahe mit ihr verwandt ist. (Biochem. Z. 317. 21—25. 20/6. 1944. Frankfurt a. M., Forsch.-Inst. für Chemotherapie, Biochem. Abtlg.) Junkmann

H. Welti und **J. Landolt**, *Die Behandlung der parathyreopriven Tetanie mit Dihydrotachysterin (A. T. 10).* In drei Fällen, in denen es nach Schilddrüsenoperationen zu parathyreopriven Tetanieanfällen kam, die sich gegen Ca- u. Vitamin-D-Medikation als resistent erwiesen, konnte durch Behandlung mit Dihydrotachysterin (A. T. 10.) eine rasche Besserung der klin. Erscheinungen u. Anstieg des Blut-Ca-Spiegels erzielt u. die Wiederholung solcher Anfälle vermieden werden. Das Mittel wurde in Dosen von 10 bis 30 Tropfen = $^1/_3$ bis 1 ccm je Tag zur Anwendung gebracht. (Ann. d'Endocrinol. 4. 263—65. 1943.) Gehrke

John H. Welsh, *Die Wirkung von Insulin auf die Reaktion des Froschherzens und des Rectus abdominis auf Acetylcholin.* Frisch gefangene Exemplare von Rana pipiens erhalten 1 Einheit Insulin. Die n. Blutzucker- (49—132 mg%) u. Muskelglykogenwerte (420—1120 mg%) wurden dadurch auf 32—69 mg% bzw. . 680—800 mg% gesenkt; 6, 12 u. 24 Stdn. nach der Injektion war die Rk. des Rectus abdominis auf Acetylcholin gesteigert, die Rk. des Herzens war abgeschwächt. Durch eine 2. Insulininjektion, die den Blutzucker bis in die Nähe der Krampfgrenze senkte, wurde die Rk. des Rectus abdominis auf Acetylcholin abgeschwächt, die des Herzens verstärkt. Die Verss. wurden bei 15° durchgeführt. Eine 2. Versuchsserie bei 25°, die eine stärkere Insulinwirksamkeit erwarten ließ, zeigte nach 6 Stdn. stärkere Blutzuckersenkung u. deutliche Steigerung des Muskelglykogens, nach 12 Stdn. sank das Muskelglykogen ab. Trotz des erhöhten Muskelglykogens war die Rk. des Muskels auf Acetylcholin abgeschwächt. Nach 12 Stdn. waren die Rkk. des Muskels auf Acetylcholin trotz des verminderten Blutzuckers u. Muskelglykogens annähernd normal. Nach 24 Stdn. näherten sich Blutzucker- u. Glykogenwerte, sowie das Verh. des Muskels der Norm. Die Rk. des Herzen war auch in dieser Versuchsreihe verstärkt. Die Wrkg. des Acetylcholins hängt demnach nicht direkt mit Blutzucker- u. Glykogenwerten zusammen, sondern vermutlich mit Veränderungen der Ausnutzung der Kohlenhydrate. (Amer. J. Physiol. 141. 109—16. 1/3. 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Biol. Labor.) Junkmann

Claus Munk Plum, *Untersuchungen über den Gehalt an Reticulocytenreifungssubstanzen bei verschiedenen Formen der experimentellen Anämie.* Die durch Fütterung junger Ratten von 40—70 g mit einer Diät aus Trockenmilchpulver 15 kg, Kartoffelmehl 20 kg, Trockenhefe 3,75 kg, Arachisöl 7,5 kg + 3000 Einheiten Vitamin A + 100 Einheiten Vitamin D je kg Futter ausgelöste Anämie geht mit Reticulocytose u. vermehrter Bldg. von Reticulocytenreifungssubstanzen einher. Gleiches gilt für die durch wiederholten Blutentzug, *Phenylhydroxylamin-* oder *Bzl.*-Vergiftung ausgelöste Anämie am Kaninchen. (Acta med. scand. 117. 29—42. 17/4. 1944. Kopenhagen, Medinalco Ltd., Biol. Labor.) Junkmann

Adelaide P. Barer, *Die Geschwindigkeit der Hämoglobinregeneration bei Blu spendern.* Bei einem Blutentzug von 555 ccm beträgt der Hämoglobinverlust des Spenders 2,3 g. Zum Ersatz dieser Menge werden durchschnittlich 49$^1/_{10}$ Tage benötigt. Bei geringerer Entnahme u. entsprechend geringerem Hämoglobinverlust ist die Erholungszeit kürzer. Männer ersetzen täglich etwa 49 mg, Frauen 40 mg Hämoglobin je 100 ccm Blut. Eine weitere Blutspende soll erst erfolgen, wenn der Hämoglobingeh. seinen Ausgangswert wieder erreicht hat. Wird dieser nicht kontrolliert, sollen zwischen 2 Blutspenden rund 3 Monate liegen. Bei wiederholten Blutspenden nimmt die Geschwindigkeit der Hämoglobinbldg. nicht ab. Tägliche Gaben von 1 g Eisen-Ammoncitrat kürzt die mittlere Erholungszeit auf 35$^2/_{10}$ Tage nach der 1. Spende ab. Bei

weiteren Spenden läßt die Wrkg. der Fe-Gaben nach. (J. Amer. med. Assoc. 118. 421—27. 7/2. 1942. Jowa City, State Univ. of Jowa College of Med, Dept. of Internal Med.) Gehrke

J. Beyne, Germaine Boy und Michel Polonovski, *Harnphosphate und Hypoxie.* Bringt man Versuchspersonen in ein Klima, das einer Höhe von 4000—5000 m entspricht, so nimmt die stündlich im Harn ausgeschiedene Phosphatmenge sehr schnell ab. Bei Glucosebelastung der Personen kann die Phosphatretention unter den Bedingungen des Vers. noch gesteigert werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 174—75. 11/3. 1944.) Gehrke

W. R. Hackett, *Der Pepsingehalt des Magensaftes.* Die bei 37° u. $p_H = 1{,}6$ durch kryst. Pepsin verdaute Menge Serumalbumin steigt zwischen Pepsinkonzz. von 0,0 bis 1,5 mg je 100 ccm rasch, bei höheren Konzz. langsamer an. Die Kurve kann als Eichkurve zur Ermittlung der Pepsinkonz. im Magensaft dienen. Dies gilt für Verss. innerhalb 30 Minuten. Wird die Zeit auf 6 Stdn. verlängert, so ist der Endpunkt für alle Pepsinkonzz. derselbe, nur erfolgt das Erreichen dieses Endpunktes bei den niedrigeren Konzz. langsamer. Erhöhung des p_H wirkt bis zu $p_H = 6{,}0$ nur geringfügig verzögernd auf die Pepsinwrkg., bei $p_H = 8{,}0$ ist die Pepsinwrkg. aufgehoben. (J. Pathol. Bacteriology 56. 136—38. Jan. 1944. Middlesex, Hillington County Hosp., Pathol. Dep.) Junkmann

I. M. Frankau, *Die Beschleunigung von koordinierter Muskeltätigkeit durch Nicotinamid. Vorläufiger Bericht an den Medical Research Council.* Bei mehreren Gruppen trainierter junger Männer (Fliegertruppe) wurden unter sorgfältig eingehaltenen Versuchsbedingungen die Wrkgg. einer bes. Zufuhr von Nicotinamid allein oder zusammen mit anderen Vitaminen auf die Leistungsfähigkeit bei einer schwierigen Übung untersucht. Bei den mit den Vitaminen behandelten Personen, u. zwar auch bei den mit Nicotinamid allein behandelten, wurde eine geringe, aber deutliche Verbesserung der für die Leistung benötigten Zeit u. des Befindens nach dieser beobachtet. Bei länger dauernder schwerer Beanspruchung scheint eine entsprechend höhere Gabe von Nicotinamid notwendig zu sein (50—200 mg täglich 3—6 Tage lang oder als einmalige Gabe). (Brit. med. J. 1943. II. 601—03. 13/11. Cambridge, Psychol. Labor.) Schwaibold

—, *Thioharnstoff als Schutzstoff für Vitamin C.* Alkal. Oxydation von Ascorbinsäure zerstört die Wirksamkeit irreversibel, während die Oxydation in saurer Lsg. zur ebenfalls wirksamen Dehydroascorbinsäure führt. Die Oxydation durch mol. Sauerstoff wird begünstigt durch UV-Licht, Cu, Pyridinnucleotide u. Enzyme vom Typ der Ascorbinsäureoxydase. Auf die Möglichkeit der Cu-Verunreinigung von Früchten durch Spritzmittel wird hingewiesen. Als Schutzstoffe sind auch Stoffe, die die Dehydroform schützen, geeignet, ferner reduzierende Stoffe, die die red. Form schützen, Puffer, die die saure Rk. gewährleisten u. weiter Substanzen, die die Cu-Katalyse vergiften. In Ggw. gewisser in Gewebsfll. u. Nahrungsmittelzubereitungen vorhandener Schutzstoffe wie Glutathion ist auch die red. Form stabil. Nach neueren Unterss. von E. Kawereau u. W. R. Fearon (vgl. Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 23 [1944] 171) eignet sich zum Zurückdrängen der Ionisation des Kupfers bes. Thioharnstoff, der sich durch seine Ungiftigkeit, unveränderte Ausscheidung u. Fehlen pharmakolog. Nebenwrkgg. weiter empfiehlt. Es wird angenommen, daß die stabilisierende Wrkg. von gewissen vegetabilen Extrakten ebenfalls auf die Anwesenheit von Thioverbb. zurückgeführt werden kann. (Nature [London] 153. 384—85. 25. März 1944.) Junkmann

Louise Harris Weißberger und Philip L. Harris, *Die Wirkung von Tocopherolen auf den Phosphorstoffwechsel.* Von verschied. Gruppen von Ratten, die eine E-arme Nahrung ohne oder mit unterschiedlichen E-Zulagen (0,5—100 mg täglich je Tier) erhielten, wurden von Zeit zu Zeit Tiere 17 Stdn. nach Eingabe von radioakt. P als Na_2HPO_4 getötet; der Geh. der verschied. Gewebe an radioakt. P wurde bestimmt. Es wurde gefunden, daß nach 16 Wochen dauerndem E-Mangel eine deutliche Erhöhung des Überganges des P in die Knochen u. die weichen Gewebe vorliegt, die auch schon nach 8 u. 13 Wochen sich bemerkbar macht. Durch übermäßige E-Zufuhr (100 mg gemischte natürliche Tocopherole) wurde bei jeder Versuchsdauer eine Steigerung des P-Umsatzes der Knochen verursacht; bei den weichen Geweben war diese Steigerung nicht regelmäßig vorhanden. Der P-Geh. der Gewebe wurde unter den Versuchsbedingungen nicht beeinflußt, u. das Verh. war bei den beiden Geschlechtern nicht verschieden. Die scheinbar ähnliche Wrkg. des E-Mangels u. des E-Überangebotes beruht offenbar auf ganz verschied. Vorgängen, die erörtert werden. (J. biol. Chemistry 151. 543—51. Dez. 1943. Rochester, Univ., School Med. and Dent., Dep. Biochem.) Schwaibold

A. Krupski, A. Jung, F. Almasy, G. Hail und **H. Ulrich**, *Untersuchungen über den Ca-, Mg-, P-Stoffwechsel und klinische Beobachtungen bei einem lecksüchtigen Jungrind der Fleckviehrasse.* XV. Mitt. Die Unterss. wurden bei einem Tier durchgeführt, das aus einer Gegend stammte, in der immer wieder Mangelerscheinungen beobachtet werden, bes. bei Jungvieh nach Übergang zu Rauhfutter. Durch fast ausschließliche Milchfütterung (auch Magermilch) wurde die Lecksucht wieder nahezu zum Verschwinden gebracht, während sie nach Übergang zu Fütterung mit gutem Heu wieder auftrat, ohne daß Zulagen von Vitamin D einen Einfl. hatten. Auch durch Weidegang wurde die Krankheit nicht zum Verschwinden gebracht. Zu Beginn der Unterss. war der Serum-Ca-Geh. n., ebenso der Mg-Geh., während eine gewisse Hyperphosphatämie bestand u. im Urin Phosphaturie. Die P-Bilanz war im Bereich der Norm. Infolge geringer Ca-Retention war das Ca : P-Verhältnis im Ansatz nicht befriedigend. Durch Vitamin D wurden diese Verhältnisse gebessert, ohne daß das klin. Bild Heilungserscheinungen aufwies. Dem Auftreten u. Verschwinden der Krankheit entsprach vor allem ein Steigen u. Fallen des Phosphatasewertes im Serum. Auf Grund dieser u. anderweitiger Befunde wird diese Krankheit als eine Allgemeinstörung aufgefaßt, bei deren Heilung die Milchproteinzufuhr möglicherweise eine ausschlaggebende Rolle spielt. (Schweiz. Arch. Tierheilkunde 86. 144—61. April 1944. Zürich, Univ., Inst. für interne Vet.-Med.) Schwaibold

Robert N. Class und **Arthur H. Smith**, *Das Skelett als Quelle endogener Citronensäure.* Bei jungen ausgewachsenen Ratten wurden in paarweisen Fütterungsverss. Citronensäurebilanzunterss. durchgeführt, indem eine proteinreiche Nahrung (zur Hemmung der endogenen Citronensäurebldg.) mit bestimmtem Citronensäuregeh. verfüttert wurde u. jeweils ein Tier 250 mg $NaHCO_3$ u. das andere die dessen Na-Geh. entsprechende Menge Na-Malonat zur Steigerung der Citronensäureausscheidung im Harn erhielt. Die Nahrung bestand aus gereinigtem Lactalbumin 60, Dextrin 15, Crisco (gehärtetes Fett) 17,6, Lebertran 5, Salzgemisch 2,4 u. täglich 1 ccm einer Lsg. mit 80 mg Leberextrakt u. 200 mg Ryzamin-B (Vitamin-B-Komplexpräp.). Die Ergebnisse dieser Verss. (Prüfung der Zufuhr, der Ausscheidung im Harn u. am Ende des Geh. der Knochen an Citronensäure) ergaben, daß der experimentell herbeigeführte Überschuß an durch die Niere ausgeschiedener Citronensäure nicht aus den Knochen stammt u. demnach ein Prod. des intermediären Stoffwechsels ist. (J. biol. Chemistry **151**. 363—68. Dez. 1943. Detroit, Univ., Coll. Med., Dep. Physiol. Chem.) Schwaibold

Herman Kabat, Dorothy Erickson, Carl Eklund und **Margarete Nickle**, *Über die Abnahme von Milchsäure im Gehirngewebe bei Poliomyelitis.* Die vergleichende Unters. von normalem u. mit Poliomyelitisvirus infiziertem Gehirngewebe bei Mäusen ergab als konstanten Befund einen geringeren Geh. an Milchsäure im virusinfizierten Gewebe. Method. wurde so vorgegangen, daß die infizierten Mäuse im paralyt. Stadium decapitiert wurden u. das Gehirn nach Einfrierung in fl. Luft auf Milchsäure untersucht wurde. Unter entsprechenden Bedingungen wurde auch das n. Gehirngewebe gewonnen u. analysiert. Vff. nehmen an, daß die Anwesenheit des Virus im Gewebe zu einer Störung des anaeroben Glucoseabbaus zu Milchsäure führt. (Science [New York] [N. S.] 98. 589—91. 31. Dez. 1943. Dep. of Physiol., Univ. of Minnesota, and Div. of Preventable Diseases, Minnesota Dep. of Health.) Primosigh

Endre Sass-Kortsák, *Dehydrierungsvermögen und Glykogengehalt des Hirns epinephrektomierter Ratten.* Das Hirn der epinephrektomierten hungernden Ratte entfärbt ohne Zusatz von Substrat Methylenblau erheblich langsamer als das Hirn des n. hungernden Tieres. Auf Zusatz von Glucose nimmt die Geschwindigkeit der Entfärbung von Methylenblau sowohl des nebennierenlosen hungernden Tieres als auch der hungernden Ratte stark zu. Die Entfärbungszeit sinkt bei epinephrektomierten bzw. n. Tieren auf den gleichen Wert ab. — Die Entblutung des Hirns (u. damit die Verminderung des im Hirn enthaltenen Geh. an Blutglucose) n. Ratten mittels Durchspülen mit Ringerlsg. beeinflußt nicht das Entfärbungsvermögen. Im Geh. an Glykogen im Hirn besteht zwischen n. hungernden u. nebennierenlosen hungernden Tieren kein Unterschied; jedoch sind beide Werte geringer als bei n. regelmäßig ernährten Tieren. — Die Verlangsamung der Entfärbung von Methylenblau beruht also nicht auf verringertem Geh. an Glucose oder Glykogen. Es wird angenommen, daß im Hirn von epinephrektomierten Ratten ein sonst im Hirn des n. Tieres vorhandenes Substrat fehlt, welches vom n. Tier rasch dehydriert wird. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280. 129—34. 14/6. 1944. Budapest, Péter-Pázmány-Univ.) Hesse

Severo Ochoa, *Die Wirksamkeit von aerober Phosphorylierung in zellfreien Herzextrakten.* Durch Verss. mit dialysierten Extrakten (mit 2 Voll. 0,9%ig. KCl-Lsg. oder 0,1 mol. Phosphatpuffer, $p_H = 7{,}7$, 0°) wurde festgestellt, daß in diesem Medium

Brenztraubensäure oxydiert wird, indem gleichzeitig Phosphorylierung von Adenylsäure eintritt; das isolierte Phosphorylierungsprod. erwies sich als Adenosindiphosphat. Die in solchen Extrakten enthaltene sehr akt. Adenosintriphosphatase wird durch NaF zu $>50\%$ gehemmt. Dieses Ferment stört auch in Ggw. von NaF die Phosphorylierung von Glucose durch Adenosintriphosphat u. die Überführung von Phosphat von Phosphokreatin zu Glucose, bei der das Adenylsäuresyst. als katalyt. Phosphatüberträger zwischen den beiden Substraten wirkt (Verlust von 25—60% des mobilisierten Phosphates durch Dephosphorylierung). Aerobe Phosphorylierung von Phosphatacceptoren erfolgt durch Phosphorylierung von Adenylsäure zu Adenosinpolyphosphat verbunden mit Oxydation u. Überführung von Phosphat von letzterem zu dem Acceptor. Der letztere Vorgang muß durch Adenosintriphosphatase gestört werden. Ein Vgl. der durch Brenztraubensäureoxydation verursachten Phosphorylierung mit der durch die Dismutation zwischen Phosphoglycerinaldehyd u. Brenztraubensäure in Herzextrakten hervorgerufenen ergab ein Verhältnis von aufgenommenem Phosphat zu verbrauchtem Sauerstoff = 3, u. nicht wie der früher angenommene Wert = 2. Der Wert 3 entspricht einer Wirksamkeit der Überführung von Oxydationsenergie in Phosphatbindungsenergie von etwa 60%. Die Bedeutung dieser Befunde für die gegenwärtige Kenntnis der Brenztraubensäureoxydation u. des Bildungsvorganges der Phosphatbindungsenergie wird erörtert. (J. biol. Chemistry **151**. 493—505. Dez. 1943. New York, Univ., Med. Coll., Dep. Med.) Schwaibold

K. Felix, *Erfahrungen mit der Funktionsprüfung der Leber durch p-Oxyphenylbrenztraubensäure.* Erfahrungen an einem größeren Krankengut. Erhöhung der Ausscheidung der p-Oxyphenylbrenztraubensäure fand sich bei den verschied. Leberschädigungen (durch O_2-Mangel bei Kreislaufstörungen, durch Verminderung des akt. Parenchyms bei Zirrhosen u. Tumormetastasen, bei Schädigung der Fermente durch Gifte wie bei Gasbrandinfektionen, Infektionen mit banalen Eitererregern oder dem Virus der Hepatitis epidemica.) Auch bei Thyreotoxikose, hämolyt. Ikterus, bei Lues u. nach *Salvarsan* ließen sich Leberschädigungen durch die Probe nachweisen. Die vermehrte Ausscheidung von p-Oxyphenylbrenztraubensäure geht meist mit der vermehrten Urobilinogenausscheidung parallel. Sie deckt oft schon eine Leberschädigung auf, wenn die Galaktoseprobe noch keinen Schaden erkennen läßt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **281**. 36—49. 10/7. 1944. Frankfurt a. M., Univ., Inst. für vegetative Physiol.) Junkmann

E_6. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Gerhart Urban, *Über experimentelle Verfärbung der Haut durch einige Metalle und Metalloide.* Verss. an künstlich durchströmten isolierten Schweine- oder Kaninchenohren, wobei einzelne Ausschnitte einer UV-Bestrahlung ausgesetzt werden. Es läßt sich zeigen, daß dabei an den bestrahlten Stellen erheblich stärkere Pigmentierungen auftreten, die aus Ndd. von *Bi, Hg, Pb, Sb, As, Se* oder *Te*, wahrscheinlich in elementarer Form, bestehen. Die Metalle u. Metalloide werden unter Mitwrkg. der *Sulfhydrylkörper* der Haut aus ihren Verbb. gelöst. Vergiftung mit *Monojodacetat* hemmt die Bldg. dieser Ndd. oder hebt sie auf. Die Ndd. finden sich vorwiegend in der Epidermis, weniger in den tieferen Hautschichten. Betrachtungen über die Entgiftungsfunktion der Haut werden angeschlossen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **202**. 337—62. 22/10. 1943. Greifswald, Univ., Pharmakol. Inst.) Junkmann

Jérome Lange, *10 Jahre kolloides Ceroxalat (Peremesin).* Vf. betont, daß das unsicher wirkende Ceroxalat in der Form des koll. lösl. Ceroxalats im Peremesin ein gut u. sicher wirksames Mittel gegen Schwangerschaftserbrechen, Seekrankheit u. ähnliche Zustände ist. Seine Wirkungsweise konnte noch nicht vollständig geklärt werden. Die Indikationen des Peremesin werden kurz besprochen, seine Ungiftigkeit wird hervorgehoben. (Münchener med. Wschr. **90**. 749—50. 31/12. 1943. Leipzig.) Junkmann

Raymond-Hamet, *Änderung der physiologischen Wirkung des Chinolins durch vollständige Hydrierung der Base.* Während Chinolin u. das im Pyridinkern hydrierte Tetrahydrochinolin eine sympathicolyt. Wrkg. aufweisen u. die hypertensive Wrkg. mittlerer Adrenalindosen investieren, steigert Dekahydrochinolin als Chlorhydrat die hypertensive Wrkg. des Adrenalins u. auch die vasokonstriktor. Wrkg. dieses Mittels auf die Nieren. Die Verss. wurden am bivagotomisierten Hunde unter Chloralose durchgeführt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **138**. 183—84. 11/3. 1944.) Gehrke

J. D. P. Graham und **S. Lazarus**, *Die Wirkung der synthetischen Antispasmodica „Trasentin" und „Trasentin-6 H".* Trasentin (I) = *Diphenylacetyldiäthylaminoäthanolester* u. Trasentin-6 H (II) = *Phenylcyclohexylessigsäurediäthylaminoäthylester* werden mit *Atropin* (III) verglichen. Die mittlere intraperitoneal tödliche Dosis je kg an

Mäusen war für I 0,29, für II 0,24 u. für III 0,325 g (Sulfat). I verursachte zuerst Schwäche, Atemverlangsamung, später Krämpfe, Dyspnoe u. Cyanose, sowie Opisthotonus. II wirkte ähnlich. Am überlebenden Jejunum u. Ileum des Kaninchens wirkt II in Verdünnungen von 1 : 5 000 000—1 : 2 000 000 hemmend, I erst ab 1 : 1 000 000. Beim Katzendarm sind höhere Konzz. erforderlich. Gegenüber der Erregung durch *Eserinsalicylat* wirkt II stärker als I u. ebenso stark wie III. Gegenüber der Ba-Kontraktur wirkt es ebenso stark wie *Papaverin* (1 : 500 000, bzw. 1 : 200 000). 0,01 mg je kg wirkten von II am Duodenum, Jejunum u. Ileum des Kaninchens in situ hemmend. Analog wirkten 0,1 mg I, bei der Katze waren 0,02 mg II bzw. 0,1—0,15 mg je kg III erforderlich. Am intakten Kaninchen wird durch 0,02 mg II oder 0,04 mg III je kg die *Acetylcholin*erregung des Darms antagonist. beeinflußt, die durch Injektion von 0,25 mg $BaCl_2$ je kg ausgelösten Spasmen werden durch 0,3—0,4 mg II je kg oder durch 0,25 mg Papaverin gehemmt, nicht aber durch 0,4 mg III. Der *Pilocarpin*spasmus des überlebenden Meerschweinchenuterus wird durch 1 : 10 000 000 III, 1 : 200 000 I oder 1 : 250 000 II gelöst. Hemmung des Tonus u. Einschränkung der spontanen Motilität des Uterus von Kaninchen u. Katze in situ wird durch 0,05 mg je kg II verursacht, 1,0 mg je kg führen gelegentlich zu Uterusspasmen. 0,05 mg je kg II wirkten an der Spinalkatze tonussenkend auf die Harnblase. 0,17 mg II je kg machten keine Pupillenerweiterung an der Katze, während 0,05 mg III je kg starke Erweiterung auslösten. II wirkte weit weniger stark hemmend als III auf die durch subcutane Pilocarpininjektion ausgelöste Speichelsekretion von Kaninchen. Auf Darm u. Blase hemmend wirksame Gaben von I u. II sind ohne Einfl. auf die Atmung von Kaninchen. Vorübergehend blutdrucksenkend wirken 1,0 mg je kg Kaninchen oder 0,7 mg je kg Katze von II. Die durch regelmäßige kleine Acetylcholininjektionen ausgelösten Blutdrucksenkungen am Kaninchen in Ä.-Narkose werden durch 1,0 mg II je kg für 14 Min., durch 0,005 mg III für 8 Min .aufgehoben. 1 : 20 000 II ist ohne Wrkg. am überlebenden Katzenherzen, auf den Darm hemmend wirksame Dosen beeinträchtigen das Herz in situ kaum, während 0,1 mg je kg III verstärkend u. beschleunigend wirksam ist. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 69. 331—41. Aug. 1940. Glasgow, Univ., Inst. of Physiol.)
Junkmann

Hans Lettré und **Marietta Lutze**, *Beitrag zur Verteilung und Wirkung des Colchicins im Tierkörper.* Colchicin wurde nach Extraktion der getrockneten Organe mit Chlf. u. Aufnehmen in Ringerlsg. (steriles Arbeiten) mit Hilfe der Intensität der Mitosehemmungswrkg. oder durch Best. der wirksamen Grenzkonz. an Gewebekulturen annähernd bestimmt. Nach einmaliger intraperitonealer Gabe von 250 γ an ein Meerschweinchen von 250 g war Colchicin im Blut u. den inneren Organen nach dem nach 9 Stdn. erfolgten Tod nachweisbar. Am größten war die Menge in Leber, Galle u. Darm. Im Harn war nichts nachzuweisen. Bei Mäusen war 16 Stdn. nach einer tödlichen Gabe von 105 γ intraperitoneal der Nachw. in der Leber schon negativ, während er im Darm noch nach 24 Stdn. positiv war. Diese relativ rasche Ausscheidung macht eine Kumulation bei täglichen Injektionen unwahrscheinlich. Eine „Aufgiftung" des Colchicins durch oxydative Umwandlung wird durch Verss. mit gleichzeitiger Anwendung von *thyreotropem Hormon* unwahrscheinlich. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281. 58—64. 10/7. 1944. Berlin, Rudolf Virchow-Krankenhaus, Allg. Inst. gegen die Geschwulstkrankheiten.)
Junkmann

A. C. White, *Ein Vergleich einiger Mutterkornalkaloide.* II. Mitt. *Wirkung auf die Temperaturregulation bei Maus und Kaninchen.* (Vgl. C. 1942. I. 2678). Bei intravenöser Injektion an Mäuse waren folgende Alkaloide in Gaben von mg je 20 g temperatursenkend wirksam: *Ergotoxin* 0,05, *Ergotamin* 0,05, *Ergosin* 0,025, *Ergometrin* 0,2, *Isoergin* 0,075, *Ergin* 0,075; unwirksam waren: *Ergotinin* 0,05, *Ergotaminin* 0,05, *Ergosinin* 0,025, *Ergometrinin* 0,2, *Isolysergsäure* 0,2 u. *Lysergsäure* 0,2. Benutzt wurden jeweils Gruppen von 10 Tieren. Am Kaninchen ist die Wrkg. im allg. temperatursteigernd. In Gaben von 1,85—3,0 mg wirkte Ergotamin unregelmäßig temperatursteigernd u. gelegentlich tödlich. Ergotaminin war mit 8,6 mg je kg wenig wirksam. Ergosinin (3,0—3,2 mg je kg) u. Ergosin (2,4 u. 3,2 mg je kg) wirkten temperatursteigernd u, meist tödlich. Ergometrin wirkte wechselnd stark, während Ergometrinin mit 10,0 mg je kg unwirksam war. Isolysergsäure war in Dosen von 2,75 u. 5,0 mg je kg stärker wirksam als Lysergsäure, Isoergin-HCl (0,72 u. 1,0 mg) war stärker wirksam als Ergin-HCl (0,36 u. 1,0 mg je kg). Unstimmigkeiten der Literatur erklären sich durch die launenhafte Temp.-Wrkg. der Alkaloide beim Kaninchen. Die Wrkg. auf den Wärmehaushalt legt einen Angriffspunkt im Hypothalamus nahe. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 1—7. Jan./März 1944. Wellcome Physiol. Res. Labor., Pharmacol. Dep.)
Junkmann

Irwin C. Winter, *Die Wirkung von Morphin auf die Harnblase des nicht narkotisierten Hundes.* Die Blasenkapazität weiblicher Hunde wird durch Auffüllen der Blase mit NaCl-Lsg. unter konstanter Einflußgeschwindigkeit bis zum Austritt der Fl. neben dem Katheter bestimmt. 0,5—1,5 mg *Morphinsulfat* je kg senken die Blasenkapazität u. steigern die Motilität. Außerdem wird der Druck, der zur Sphincteröffnung erforderlich ist, herabgesetzt. *Ephedrin* (25 mg je kg) steigerte durch Erhöhung des Sphincteretonus die Blasenkapazität. 0,75 mg *Mecholyl* u. 0,005 mg *Doryl* wirkten ähnlich wie Morphin. 0,1—5,0 mg *Atropin* bewirkten erhöhte Motilität bei verminderter Kapazität u. herabgesetztem Sphinctertonus. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 69. 309—10. Aug. 1940. Univ. of Oklahama.) Junkmann

W. W. Lepeschkin, *Narkoticawirkung auf Zellen und Narkose bei Copepoden und Mäusen.* An Zellen von Elodea canadensis wird gezeigt, daß 0,5—1,5%ig. Ä. oder 0,02—0,1%ig. Chlf. die Plasmaströmung beschleunigen u. die Permeabilität für Farbstoffe (Methylenblau, Gentianaviolett, Neutralrot) vermindern oder vergrößern, je nachdem der Farbstoff im Narkoticum besser oder weniger als in W. lösl. ist. Die Anhäufung des Narkoticums im Protoplasma vermindert oder erhöht die Löslichkeit der Farbstoffe im Plasma. Die Permeabilität für Salze wird vermindert. Bei 2—2,5% Ä. bzw. 0,125% Chlf. nimmt die Protoplasmapermeabilität für alle Farbstoffe u. Salze zu, zunächst reversibel, später irreversibel. Es wird angenommen, daß das Erregungsstadium der Narkose mit der Permeabilitätsabnahme für Salze beginnt, verbunden mit der von anderer Seite nachgewiesenen Viscositätsabnahme u. daß das Lähmungsstadium durch Permeabilitäts- u. Viscositätszunahme charakterisiert ist. Das Lähmungsstadium geht unter fortschreitender Koagulation u. Denaturierung der Riesenmoll. des Protoplasmas in den Tod über. Im Plasma gut lösl. Stoffe verhindern die Koagulation bei niedriger Konz., in höheren Konzz. wirken sie selbst unter Vergrößerung des Narkoseschadens koagulierend (da ihre Dielektrizitätskonstante kleiner als die des W. ist). So schützen kleine Konzz. von *Formamid, Furfurol* oder *Acetamid* Hefezellen vor der Narkose. An marinen Copepoden ist die vom umgebenden Meerwasser aus narkotisierende Konz. der im Blut von Säugetieren zur Narkose erforderlichen entsprechend. Die Narkosewrkg. hängt aber nicht nur von der Narkoticumkonz., sondern auch von der Zeit ihrer Einw. ab. Die Konzentration-Zeit-Kurve der Narkose entspricht dabei der Koagulationszeitkurve der Proteine durch Alkohol. Auch andere Koagulation bewirkende Eingriffe (*Sublimat*, hyperton. Meerwasser) können an Copepoden Narkose bewirken. Mit der Koagulation ist stets eine Schädigung verbunden. Copepoden werden vor der Schädigung durch Sublimat durch Chlf., Ä. *Nitrobenzol* u. Furfurol geschützt, gegen Koagulationsschäden durch Chlf. schützen Furfurol u. Nitrobenzol. Am Verlauf der Gewichtskurve von Mäusen läßt sich zeigen, daß eine Chlf.-Narkose mit Allgemeinschädigung verbunden ist, sofern das Lähmungsstadium einmal erreicht wurde. Werden Mäuse wiederholten Narkosen mit 6 mg Chlf. in 100 ccm Luft unterworfen, so lassen sie sich durch Acetamid (0,25 ccm 16%ig. injiziert) oder 0,25 ccm Furfurol 0,13%ig., oder durch 0,25 ccm 2%ig. A. + 2%ig. *Glykol* in NaCl oder durch ein Gemisch von 0,07%ig. Nitrobenzol, 0,13%ig. Furfurol u. 2%ig. Glykol vor den Narkoseschäden schützen. Höhere Dosen der Schutzstoffe wirken selbst narkotisierend u. weiter schädigend. Vf. nimmt weiter an, daß bei der Narkose auch eine chem. Umwandlung des Protoplasmas, die nicht ohne weiteres, sondern nur mit Hilfe von Stoffwechselvorgängen rückbildungsfähig ist, stattfindet. Dadurch würde sich erklären, daß das Verschwinden der Anästhesie viel längere Zeit erfordert als das Auftreten. (Biochem. Z. 317. 115—32. 20/6. 1944. Wien, Univ., Physiol. Inst.) Junkmann

Italo Simon, *Die Simonsche Methode zur vergleichenden Untersuchung von Schlafmitteln, angewendet zum Vergleich von Luminal-Natrium und Dintoin.* Die Simonsche Meth. besteht in der Ermittlung der peroral zugeführten kleinsten Menge des Schlafmittels am Kaninchen, die in der Lage ist, das Tier nach subcutaner Gabe von 0,6 mg/kg Strychninnitrat vor dem Tode zu bewahren. Wird diese Meth. zum Vgl. von Luminal-Na u. Dintoin angewendet, so ergab sich in der Wrkg. beider Stoffe das gleiche Verhältnis wie bei der Ermittlung der Toxizität, nämlich 1 : 3,71. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 73. 198—205. 1942. Pisa, Univ., Pharmakolog. Inst.) Gehrke

T. A. Loomis, G. F. Koepf und **R. S. Hubbard,** *Die Ausscheidung von Sulfanilamid und Acetylsulfanilamid durch die menschliche Niere.* Gleichzeitige Clearancebest. von Inulin, Sulfanilamid u. Acetylsulfanilamid am Menschen. Die durchschnittliche Clearance von Sulfanilamid war 0,45% der Inulinclearance. Es wird daher geschlossen, daß Sulfanilamid durch Glomerulusfiltration ausgeschieden u. durch die Tubuli rückresorbiert wird. Die Clearance von Inulin u. Acetylsulfanilamid war meist dieselbe. Bei einzelnen Fällen war jedoch Verschiedenheit festzustellen, eine Erscheinung, die

nicht geklärt werden konnte. Eine Synth. von Acetylsulfanilamid in der Niere kann ausgeschlossen werden. Die Clearance war in allen Fällen unabhängig von der Harnmenge. (Amer. J. Physiol. 141. 158—63. 1/3. 1944. Buffalo, Univ., Med. School, Dep. of Pharmacol. and Med., and General Hosp.) Junkmann

Herman D. Ratish, Arnold Davidson und **Jesse G. M. Bullowa**, *Die Resorption und Ausscheidung von Sulfapyridin und Sulfapyridinnatrium beim Menschen.* Nach einmaliger oraler Gabe von 5,0 g Sulfapyridin (I) bzw. Sulfapyridin-Na (II) wird die maximale Konz. im Blut mit 2—4 mg bzw. 4,5—8,4 mg relativ rasch erreicht. Die Ausscheidung im Harn ist relativ unabhängig von der Höhe der Konz. im Blut, sie ist nach 24—48 Stdn. am größten; die Ausscheidung von Acetylsulfapyridin nimmt mit der Zeit zu. Werden 5 g I als Anfangsdosis gefolgt von 1 g alle 4 Stdn. gegeben, so beträgt die Konz. im Blut 2,0—6,0 mg%, nach analoger Gabe von II 6,0—8,0 mg%. Der zunächst geringe Geh. an Acetyl-I nimmt später bedeutend zu. Die Ausscheidung überdauert beim Absetzen das Verschwinden aus dem Blut. Nach II wird ein Blutspiegel von 4,0 mg% u. mehr innerhalb $2^1/_2$ Stdn. erreicht, während I langsamer u. ungleichmäßiger resorbiert wird. Die Maximalkonzz. im Blut nach oralen Einzelgaben von 2,0, 3,0 oder 4,0 g II waren 2,0 mg% in 4 Stdn., 4,6—4,9 mg% in 45 Min. bis 2 Stdn., bzw. 3,8 mg% in einer Stunde. Im Harn erschienen 22—83% der Eingabe. Während kontinuierlicher Darreichung war die Ausscheidung in den ersten 24 Stdn. am größten u. sank dann ab. Nach II wurde weniger Acetyl-I im Harn gefunden als nach I. Nebenwrkgg. waren nach II nicht häufiger als nach I. Die Erhöhung des p_H des Magensaftes durch II war vorübergehend. Reizwrkgg. in Magen u. Darm kamen nicht vor. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 69. 365—74. Aug. 1940. New York City, Dep. of Hosp., Harlem Hosp., Med. Service, and Univ. Coll. of Med., Littauer Pneumonia Res. Found.) Junkmann

R. Pérault, M.-L. Erichsen und **D. Benoist**, *Die Wirkung von Sulfanilamid auf Paramaecium caudatum.* In hohen Konzz. unterdrückt Sulfanilamid die Vermehrung von *Paramaecium caudatum* in geeigneten Kulturflüssigkeiten. Diese Wrkg. beruht nicht auf einer Ausschaltung der zur Ernährung der Paramaecien erforderlichen Mikrobenflora. Die Paramaecien erwerben bei Kultur in Sulfanilamidlsgg. keine spezif. Resistenz gegen das Mittel. Während p-Aminobenzoesäure die Wrkg. des Sulfanilamids nicht beeinflußt, begünstigt Pantothensäure das Wachstum der Paramaecien in Ggw. hemmender Sulfanilamidmengen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 138—39. 11/3. 1944. Inst. Alfred Fournier, Service de M. Levaditi.) Gehrke

Thomas Anderson, *Die Wirkung der Chemotherapie auf die Pneumoniemortalität in Glasgow.* Eine Statistik, die etwa 75% der in Glasgow vorgekommenen Pneumoniefälle erfaßt, läßt beim Vgl. der Mortalität der Fälle von 1922—1938 mit derjenigen der Fälle von 1939—1941 den Einfl. der Sulfonamidbehandlung erkennen. Gesamtmortalität 29,09 bzw. 20,51%. In den mittleren Lebensaltern ist die Wrkg. der Sulfonamide wesentlich deutlicher, als diese Gegenüberstellung der Gesamtmortalität erkennen läßt. Die Gründe für die geringere Ansprechbarkeit der Pneumonien in niedrigem u. hohem Lebensalter werden erörtert (bevorzugtes Vorkommen von Bronchopneumonien, Bedeutung der Erregertypen u. der Umweltbedingungen). (Brit. med. J. 1943. II. 779—80. 18/12. Glasgow, Knightswood Fever Hosp.) Junkmann

A. P. M. Page, *Sulfamezathin bei lobärer Pneumonie.* Kurzer Hinweis auf die Vorzüge von Sulfamezathin (geringe Nebenwirkungen, gute Wirksamkeit, gute Erfahrungen des Vf. bei Pneumonie, Streptokokken-, Meningokokken- u. Coliinfektionen, ein Erfolg u. ein Mißerfolg bei Brucellose. Keine Wrkg. bei Pfeifferbacillenmeningitis). (Lancet 246. 326. 4/3. 1944. Leicester, City General Hosp.) Junkmann

Leslie Cole, *Tetanusbehandlung mit Sulfapyridin.* Bericht über den Fall eines 10jährigen Mädchens, der mit hohen Dosen *Antitoxin* u. zusätzlich mit Sulfapyridin ohne Erfolg behandelt wurde. (Brit. med. J. 1942. I. 148—49. 31/1. 1942. Cambridge, Addenbroocke's Hosp.) Junkmann

J. H. F. Pankhurst, *Abortusfieber und Sulfapyridin.* Vf. hält den Optimismus von J. Whittingdale (vgl. Brit. med. J. 1941. II. 210) hinsichtlich der Wrkg. des Sulfapyridins bei der Banginfektion nicht für gerechtfertigt. Die Neigung der Krankheit zu Remissionen kann bei der kurzen Beobachtungszeit zu Fehlschlüssen Veranlassung geben. Bei einem eigenen Fall des Vf. hatten 0,5 g Sulfapyridin alle 4 Stdn. keinen sicheren Einfl. auf den Verlauf. Auch ein weiterer Rückfall wurde nicht verhütet. Auf die Möglichkeit der Beeinflussung des Blutbildes wird hingewiesen. Die kritiklose Anwendung von Sulfonamiden ohne sichere Diagnose wird verurteilt. (Brit. med J. 1941. II. 318—19. 30/8. 1941. Boston, Lines). Junkmann

J. M. Robson, *Die Kontrolle der Sepsis.* Zusammenfassende Besprechung der Wundinfektion u. der zu ihrer Bekämpfung angewendeten Mittel u. Methoden. Vf. unterscheidet 3 Stadien der Behandlung: die Frühdesinfektion bis zu einer Stde. nach der Verletzung, die Spätdesinfektion bis zu 6 Stdn. nach der Verletzung u. die Behandlung der ausgebrochenen Wundinfektion. Zur Frühdesinfektion eignen sich Seife u. die künstlichen oberflächenspannungherabsetzenden Mittel wie *CTAB* u. *Cetylpyridiniumbromid.* Wegen der Beeinträchtigung der Wrkg. dieser Stoffe durch organ. Material wird zweckmäßig anschließend mit *Sulfonamiden* oder *Acridinderivv.* (*Acriflavin*, das weniger giftige *Proflavin*, *2,7-Diaminoacridin-HCl* u. das die Gewebe nicht anfärbende *5-Aminoacridin*) fortgefahren. Zur Spätdesinfektion eignen sich die Sulfonamide lokal u. gegebenenfalls allg. in verschied. Zubereitungen, ferner *Diaminodiphenylsulfon* u. sein Digalaktosid (*Tibatin*). Auf die Wrkg. des *Marfanil* gegen Gasbrand wird hingewiesen. Weiter kommen Acridinderivv. u. neuerdings bes. *Penicillin* in Frage, letzteres bes. lokal. Bei ausgebrochener Infektion werden die verschied. Cl-abspaltenden Mittel empfohlen. Auch Acridine können, wenn die gewebsschädigende Wrkg. vermieden wird, Anwendung finden. Bei fehlender Eiterung sind auch Sulfonamide von Nutzen, noch besser Penicillin, dessen Wrkg. durch Eiter nicht leidet, u. Amidine, wie *Propamidin*, dessen therapeut. Breite allerdings relativ gering ist. (Edinburgh med. J. 50. 399—414. Juli 1943. Edinburgh, Univ., Dep. of Pharmacol.) Junkmann

J. S. Jeffrey und Scott Thomson, *Penicillin bei Kriegsverletzungen.* Bericht einer zur Erprobung des Penicillins, das ihr von England her reichlich zur Verfügung stand, auf den italien. Kriegsschauplatz entsandten Spezialeinheit. Verwendet wurde meist das in trockener u. wie sich erwies haltbarer Form zur Verfügung gestellte Na-Salz in Lsg. u. zur lokalen Anwendung das Ca-Salz gemischt mit *Sulfathiazol* (5000 Einheiten je g). Von der Lsg. wurden Einzeldosen von 15 000 Einheiten in 3 ccm 6mal am Tag intramuskulär gegeben, oder es wurden Tropfinfusionen von 5000 Einheiten in NaCl-Glucose, Plasma oder Blut verabreicht, letztere ebenfalls meist intramuskulär. Bei intravenöser Infusion meist innerhalb 48 Stdn. Thrombophlebitis. Auch das Ca-Salz, das weniger feuchtigkeitsempfindlich ist u. in höherer Konz. hergestellt werden kann, ist intramuskulär gut verträglich. Außer Temp.-Steigerung u. einem Fall von Urtikaria keine ernsteren Nebenwirkungen. Prim. Lokalbehandlung von Weichteilverletzungen scheint sich günstig auszuwirken. Im Feldlazarett wurden saubere Weichteilwunden einmalig lokal behandelt u. prim. genäht, verschmutzte Weichteilwunde wurden einmal täglich durch 2 Tage mit Puder behandelt u. dann genäht, tiefere Wunden wurden unter Drainage geschlossen u. mit Penicillininstallationen (3 ccm mit 750 Einheiten durch jedes Drain einmal täglich durch 4 Tage) behandelt. Für oberflächliche Wunden bewährte sich bei Penicillinmangel auch ein neutraler 1%ig. *Proflavinsulfathiazolpuder.* Brustwandverletzungen wurden mit Aspirationen, gelegentlich Rippenresektionen u. Instillationen von bis zu 60 000 Einheiten wiederholt mit gutem Erfolg behandelt. Allgemeinbehandlung nur bei sehr großen tox. Empyemen zusätzlich. Gram-negative Eiterungen blieben unbeeinflußt. Offene Frakturen wurden möglichst früh lokal behandelt. Im Feldlazarett neuerliche Lokalbehandlung u. Säuberung der Wunde, anschließend Allgemeinbehandlung durch 5—10 Tage mit 15 000 Einheiten 6mal täglich in den ersten 3 Tagen, später 4mal täglich. Die Resultate waren jedoch nicht viel besser als mit der üblichen Behandlung, wenn auch allgemeine Sepsis verhindert wurde (bei offenen Femurfrakturen). Bei anderen nicht systemat. untersuchten offenen Frakturen scheint sich die Penicillinbehandlung günstiger auszuwirken. Die an sich günstige Prognose der Kniegelenkverletzungen wurde durch lokale Penicillinbehandlung nicht erheblich verbessert, bei stark infizierten Gelenken erwies sich jedoch die Instillationsbehandlung sehr erfolgreich mit gutem funktionellem Resultat. Amputationswunden wurden durch Instillationen u. noch besser durch vor der Amputation beginnende Allgemeinbehandlung erfolgreich behandelt. Erfolgversprechende Resultate wurden bei Gasgangrän mit radikaler chirurg. Behandlung + Antiserum + energ. Allgemeinbehandlung mit Penicillin (380 000 Einheiten in 3—5 Tagen) erzielt. Von 28 Patienten starben nur 25%, während die gewohnte Mortalität 50% war. Einige Bauchwandverletzungen wurden erfolgreich allg. behandelt, Bauchhöhlenverletzungen bilden keine bes. Indikation für Penicillin. Penicillinpuder verbesserte auch die Aussichten von penetrierenden Schädelverletzungen, die in Italien nicht so günstig sind wie anderwärts. Bei Gesichtsverletzungen gestattet Penicillin prim. Naht u. bewirkte gute Narbenbildung. Cornealulcera u. Konjunktivitiden wurden durch Instillationen sehr gut beeinflußt, Verbrennungen durch Puderbehandlung. (Brit. med. J. 1944. II. 1—4. 1/7. R. A. M. C.) Junkmann

St. Full, *Ein Beitrag zur Behandlung der Wunddiphtherie mit Sulfoliquid.* Bei echter Wunddiphtherie hat sich in den untersuchten vier Fällen eine Behandlung mit

Sulfoliquid ausgezeichnet bewährt. Sie zeigten nach vier Tagen negativen Bakterienbefund u. n. Heilverlauf. Schäden wurden auch an frischen Operationswunden nicht beobachtet. (Münchener med. Wschr. 90. 651—52. 19/11. 1943. Offenbach a. M., Reservelazarett, Chirurg. Abt.) Gehrke

R. J. S. McDowall, *Kreislaufprobleme.* Übersicht. (Brit. med. J. 1941. II. 39—41. 12/7. London, Univ., King's Coll.) Junkmann

Ebbe C. Hoff und **Charlotte Yahn**, *Die Wirkung von 5,5-Diphenylhydantoinnatrium (Dilantinnatrium) auf die Toleranz von Ratten und Mäusen gegen Unterdruck.* Bei einer Geschwindigkeit der Drucksenkung von 100mm Hg je Min. lag die Schwelle für den Atemstillstand bei Ratten durchschnittlich bei 35 mm Hg. Durch vorangehende subcutane Injektion von Dilantin-Na in Suspension wurde sie auf 18 mm Hg im Durchschnitt gebracht. Die Wrkg. war bes. deutlich bei empfindlichen Ratten. Wird der Druck mit derselben Geschwindigkeit auf 70 mm Hg gesenkt, so sterben Ratten bei diesem Druck nach durchschnittlich 1 Min. 30 Sekunden. Nach Dilantininjektion ist die Überlebenszeit auf durchschnittlich 3 Min. 8 Sek. verlängert. Vorangehende intraperitoneale Injektion von 1—3 mg Dilantin-Na verlängerte die durchschnittliche Überlebenszeit von Mäusen bei einem Druck von 150 mm Hg von 1 Min. 4 Sek. auf 15 Min. 56 Sekunden. Die Wrkg. war 10 Min. nach der Injektion bis zu 48 Stdn. nach der Injektion nachweisbar. Die Krampfwrkg. der Anoxie wurde durch Dilantin bei Ratten u. Mäusen abgeschwächt. (Amer. J. Physiol. 141. 7—16. 1/3. 1944. Bronxville, N. Y., Sarah Lawrence Coll., Physiol. Labor., and New Haven, Conn., Yale Univ., School of Med., Labor of Physiol.) Junkmann

Russell A. Waud, *Die Wirkungen von Flavonglykosiden auf das Herz.* Aus den Früchten der „*Osage-Orange*" wurde ein in feinen gelben Nadeln kryst. Flavonglykosid isoliert. Dieses wirkte bei Durchströmung am überlebenden Froschherzen in einer Konz. von 1:20000000 verstärkend auf die Herzaktion, wobei Systole u. Diastole zunahmen. Die Frequenz wurde nicht beeinflußt, vorhandene Irregularitäten scheinen zu verschwinden. Die Wrkg. am Kaninchenherzen in situ war ähnlich, doch waren die im Blut erforderlichen Konzz. höher als am Froschherzen. Tox. Dosen verursachen Depression u. vorübergehende Ausfälle von Herzschlägen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 69. 309. Aug. 1940. Univ. of Western Ontario.) Junkmann

M. L. Tainter und **M. C. Morton**, *Der Wirkungsmechanismus sympathicomimetischer Amine.* Bei Durchströmung der Hinterextremitäten von Katzen mit Locke-Lsg. ähneln die Wrkgg. von sympathicomimet. Aminen mit einer meta-Hydroxylgruppe den Wrkgg. am intakten Tier. Ihre Wirksamkeit wird durch Zugabe von *Adrenalin* nicht wesentlich verändert; sie werden durch *Cocain* in vivo sensibilisiert. Amine ohne die meta-Hydroxylgruppe sind in vivo unter Blutdurchströmung viel wirksamer als in vitro in Locke-Lösung. Bei Adrenalinzusatz wirken sie auch in Locke-Lsg. wie in Blut. Diese Verbb. werden durch Cocain in vivo desensibilisiert. Zur Erklärung wird angenommen, daß die letzteren Amine eine Antifermentwrkg. haben, die vorübergehend den humoralen Überträger blockiert. Cocain sensibilisiert durch Fermentinaktivierung die erste Gruppe u. verhindert die Wrkg. der zweiten Gruppe. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 69. 305—06. Aug. 1940. Stanford Univ.) Junkmann

J. D. P. Graham, *Die cardiovaskulären Wirkungen einiger dem Adrenalin verwandter Amine.* Untersucht werden folgende Stoffe: β-*Phenyläthylamin* (I), *Tyramin* (II), *p-Methoxyphenyläthylamin* (III), *Dimethoxyphenylmethoxyäthylamin* (IV), *Phenylthienyläthylamin* (V), β-*Phenylisopropylamin* (VI), *Ephedrin* (VII), *Pholedrin* (VIII), *4-Methoxyphenyl-3-methoxyphenylisopropylamin* (IX) u. *Phenylbutylendamin* (X). Bei einer Konz. von 1:50000 wirken alle mit Ausnahme von IV am isolierten Katzenherzen sympathicomimetisch. Am isolierten Kaninchenherzen wirken in derselben Konz. nur II u. VII sehr schwach adrenalinähnlich, I, IV, V, u. VIII wirken hemmend, während III, VI, IX u. X nahezu ohne Wrkg. sind. Am Blutdruck des mit 2 g je kg Urethan narkotisierten Kaninchens waren III, IV u. IX wenig wirksam oder unwirksam, V u. VIII senkten in Gaben von 1 mg je kg den Blutdruck, während die übrigen pressor., aber erheblich schwächer als Adrenalin wirkten. An der Katze wirkten alle mit Ausnahme von IV in Gaben von 1 γ je kg drucksteigernd, am stärksten III. Bei einer Dosis von 1 mg je kg war VII am stärksten wirksam. Die Wrkg. von Adrenalin wird durch 1 γ je kg I, II, V u. VII verstärkt, aber nicht verlängert, durch IV u. IX wird sie nicht beeinflußt, durch die übrigen, bes. durch III abgeschwächt. Bei 1 mg je kg wird die Adrenalinwrkg. durch VII weiter verstärkt, durch I u. V wird sie abgeschwächt u. nach III bleibt sie unverändert. Die Hemmungswrkg. auf den Adrenalineffekt ist mit 1 mg je kg stärker als bei 1 γ bei VI, VIII u. X, IV wirkt jetzt hemmend u. II ist mit 1 mg ohne Einfluß. In Gaben von 1 γ je kg verengerten II u. IX die Gefäße der

Vorderextremitäten von Katzen, die übrigen Amine hatten keine Wirkung. Mit 1 mg je kg verengerten I, II, III, VII u. IX. In Gaben von 1 mg je kg steigerten II, III, IV, V u. VI die Adrenalinwrkg. auf die Gefäßweite, größere Gaben von II u. IX hatten keinen Einfl., I wirkte mit 1 γ je kg fördernd, mit 1 mg hemmend auf die Adrenalinwirkung. Die Gefäße des überlebenden Kaninchenohrs wurden durch Injektion von 1 γ I, III, IV, VI, VII u. X verengert, die übrigen waren in dieser Dosis ohne Wirkung. Mit 10 γ wirkten alle Amine mit Ausnahme von V konstriktorisch. 1 γ von I, VII u. VIII verstärkte die Wrkg. von 0,01 γ Adrenalin, II u. III wirkten abschwächend. Mit 10 γ wirkten II, III, V, VI u. X verstärkend, die übrigen Amine abschwächend auf die Adrenalinwirkung. Mit 1 γ je kg wirkte nur IX schwach kontraktionsauslösend auf die Nickhaut der Katze, mit 1 mg waren alle Amine mit Ausnahme von III u. V in dieser Richtung wirksam. Der Ablauf der Adrenalinblutdruckwrkg. an der Spinalkatze wurde durch die Amine mit Ausnahme von IV verändert. Während normalerweise die einzelnen Teilwirkungen im Blutdruck zu einer glatten Kurve mit raschem Anstieg u. etwas langsamerem Abfall verschmelzen, wird nach den Aminen ein rascher, vorübergehender, mit der Kontraktion der Eingeweidegefäße zusammenfallender Druckanstieg beobachtet, woran sich eine neuerliche flachere Drucksteigerung, die mit der Verstärkung der Herzaktion u. derVerengerung der Extremitätengefäße zusammenhängt, anschließt. Auf der Höhe der zweiten Drucksteigerung sind die Extremitätengefäße jedoch schon wieder erschlafft. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 19—29. Jan./März 1944. Oxford, Univ., Nuffield Inst. for Med. Res.) Junkmann

Willi Riechert und **Heinz Guldin**, *Weitere vergleichende pharmakologische Untersuchungen der Adrenalin- und Ephedrinkörper.* (Vgl. C. 1942. II. 1150). Verss. mit Adrenalin, Corbasil, Sympatol, Base B des Jcorals, Ephedrin, Pervitin, Veritol u. Elastonon an Katzen in Chloralose-Urethan-Narkose u. dekapitierten Katzen. Neben dem intraarteriellen Druck spielt für die Auslösung des Depressorreflexes noch ein nicht genau definierter Faktor eine Rolle. Die Blutdurchströmungsbeschleunigung geht mit dem Blutdruck, nicht mit der Milzkontraktion konform. Nach Veritol tritt wie nach Ephedrin u. Pervitin Tachyphylaxie auf, auch dann, wenn sich die Milz nach der ersten Injektion dieser Stoffe wieder maximal mit Blut gefüllt hat. Sie erstreckt sich auch auf die Milzwirkung. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 200. 244—57. 1942. Heidelberg, Univ. Pharmakolog. Inst.) Gehrke

Samuel Middleton und **Carl J. Wiggers**, *Die Wirkungen von Renin und Angiotonin auf das Minutenvolumen und den gesamten peripheren Widerstand.* Cardiometerunterss. an Hunden bei geschlossenem Perikard u. gleichzeitige Venendruckmessungen. Der Blutdruck war durchschnittlich 110 mm Hg, das Min.-Vol. 2,47 l/Min. u. der gesamte periphere Widerstand 3700—7000 absol. Einheiten. Kleine Dosen Renin oder Angiotonin steigerten oder senkten den Venendruck u. führten unabhängig davon zu einer Zunahme der diastol. H rzgröße. Letztere trat auch bei geringen arteriellen Drucksteigerungen ein. Herzverlangsamung wurde unabhängig von der Veränderung der Herzgröße beobachtet. Die Veränderungen des Min.-Vol. bestanden bei kleinen Gaben in geringer Zu- oder Abnahme. Bei stärker wirksamen Dosen (Blutdrucksteigerung über 30 mm Hg) war stets Abnahme des Min.-Vol. zu beobachten. Bei kleinen Gaben geht die Senkung des Min.-Vol. vorwiegend auf Kosten der Frequenzminderung, bei großen ist Verminderung des Schlagvol. deutlich. Die Blutdrucksteigerung ist nur nach kleinen Gaben ein Maß für den peripheren Widerstand, nach großen Dosen wirkt die Senkung der Herzleistung der Blutdrucksteigerung durch die Erhöhung des peripheren Widerstands entgegen. Diese kann zu pseuditachyphylakt. Rkk. bei Wiederholung der Injektionen führen, wenn die Abschwächung der Herzaktion zur Zeit der Reinjektion noch weiterbesteht. Es wird auf eine eindeutige depressive Wrkg. von Angiotonin u. Renin auf das Herz geschlossen. (Amer. J. Physiol. 141. 128—31. 1/3. 1944. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) Junkmann

Samuel Middleton, *Die Wirkungen von Renin und Angiotonin während Hypotension nach Hämorrhagie und Schock.* (Vgl. vorst. Ref.) Hunde werden mit 3 mg je kg Morphin u. 175 mg je kg Barbital-Na narkotisiert. Durch Blutentzug in einer Geschwindigkeit von 50 ccm je Minute bis zu einem Blutdruck von 50 mm wird ein durch Reinjektion der entzogenen Blutmenge reversibles Schockstadium ausgelöst. Wird dieses Stadium durch 90 Min. aufrecht erhalten u. dann bis zu einem Druck von 30 mm weiter entblutet u. dieses Stadium für 45 Min. aufrecht erhalten, so führt Reinjektion nur zu vorübergehender Drucksteigerung u. anschließend zu neuerlichem verzögertem Schock, in dem 75% der Tiere sterben. Die Wrkg. von Renin u. Angiotonin in Gaben, die den Blutdruck um nicht mehr als 30 mm steigern, wird während der verschied. Schockstadien untersucht. Sie fand sich im allg.während des 50 u. 30mm-Stadiums ab-

geschwächt. Nach der Reinjektion nahm die Wirksamkeit beider Stoffe wieder zu ohne Rücksicht auf das sich entwickelnde Stadium des verzögerten Schocks. Die Annahme, daß der Mechanismus der Reninaktivierung mit dem Blutungsschock zu tun hat, fand also keine Bestätigung. Die stufenweise Wiederkehr der Renin- u. Angiotoninwirksamkeit während des sich entwickelnden Versagens des Kreislaufs blieb ungeklärt. (Amer. J. Physiol. 141. 132—37. 1/3. 1944.) Junkmann

Jacob Nordentoft, *Über Myelographie mit Abrodil.* Vf. bespricht 8 Fälle, von welchen einer leichte Beschwerden u. einer recht schwere Spasmen aufwies. Trotz leicht auszuführender Unters. u. deutlicher Bilder sollen erst weitere Erfahrungen abgewartet werden, da auch einige Todesfälle in der Literatur angegeben sind. (Nordisk Med. 21. 255—57. 11/2. 1944. Nykøbing Krankenhaus.) E. Mayer

F. P. Duras, *Messung der Zirkulationszeit mit Saccharin.* Die Vorzüge der Zirkulationszeitbest. als Meth. zur Erkennung von Herzinsuffizienz sowohl für den Anstaltsarzt wie für den Praktiker werden besprochen. Die Nachteile der gebräuchlichen Methoden werden erörtert. Die Verwendung der intravenösen Injektion von Saccharin wird befürwortet. Die bei rascher Injektion von 2 ccm Lsg. in die Armvene bis zum Auftreten des süßen Geschmacks auf der Zunge verstreichende Zeit ist n. 9—16 Sekunden. Sie ist bei Herzschwäche bis zu 45 Sek. u. länger verlängert. Thyreotoxikose, Fieber, Anämie, sowie Septumdefekte können die Zirkulationszeit verkürzen. 3 Fälle bei denen sich die Meth. differentialdiagnost. bewährte, werden angeführt. (Lancet 246. 303—04. 4/3. 1944. Northampton, General Hosp.) Junkmann

Th. Vasiliu und G. Diaconita, *Histopathologische Beiträge zu den Todesfällen nach Anwendung von Arsenobenzol-Präparaten mit gerichtlich-medizinischen Betrachtungen.* In fünf Fällen, bei denen nach Arsenobenzolpräpp. Tod eintrat, wurden die Organe histolog. untersucht. Es wurden Zellschäden hauptsächlich im Myocard, in Leber, Niere u. Pankreas festgestellt, daneben Gefäßveränderungen. Da es kein sicheres Mittel gibt, die individuelle Intoleranz gegen Arsenobenzolpräpp. des Patienten festzustellen, kann dem Arzt bei tödlichen Zwischenfällen bei der Behandlung mit diesen Präpp. ein Verschulden nicht beigemessen werden, wenn er nach den anerkannten Regeln verfährt. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 38. 1—14. 18/11. 1943.) Gehrke

Fred H. Schultz und Robert M. Hill, *Die Toxizität des Natriumsalzes der 1,5-Diphenylpyrazolin-3-carbonsäure.* (Vgl. C. 1941. I. 544.) In sehr umfangreichen Toxizitätsverss. an 10 Wochen alten Ratten wird die mittlere tödliche Dosis von 1,5-Diphenylpyrazolin-3-carbonsäure mit 320—340 mg je kg intraperitoneal, bzw. 550 mg je kg per os bestimmt. Die Senkung der Körpertemp. ist bei sterbenden Tieren bes. groß. Der Tod tritt meist in den ersten 2 Stdn. ein. Überlebende Tiere zeigen die tiefste Temp.-Senkung in der 2—4. Stunde. Nach oraler Gabe erscheint ein nicht unbeträchtlicher Teil im Kot. Auch in dem oft auftretenden gelblichen Nasensekret u. im Harn konnte die Substanz nachgewiesen werden. Bei tödlichen u. übertödlichen Gaben traten öfter ähnliche Krämpfe wie nach Morphin auf. Zweimalige wöchentliche Gabe von $^1/_3$ der mittleren tödlichen Dosis beeinträchtigte das Wachstum junger Ratten nicht. Es war also keine Kumulation nachweisbar. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 69. 324—30. Aug. 1940. Denver, Col., Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) Junkmann

C. A. Zaccagna, *Vergleichende Untersuchung über die Toxizität und die allgemeine Wirkung von Luminal-Natrium und Dintoin am Kaninchen.* Luminal-Na ist am Kaninchen toxischer als Dintoin. Bei subcutaner Gabe ist die kleinste tödliche Dosis 0,1 g/kg gegen 0,375 kg für Dintoin. Die allg. Wrkg. des Luminal-Na am Kaninchen ist eine depressive. Die Wrkg. des Dintoins ist 2phasisch. Zuerst tritt ein Stadium der Unruhe auf, dem kurzdauernd ton. Kontraktionen der Körpermuskeln folgen u. schließlich allg. ton.-klon. Krämpfe. Dann tritt eine depressive Wrkg. ein, die mit der Dosis zunimmt, verbunden mit tiefem Schlaf, während welchem gelegentlich kurze motor. Reizerscheinungen auftreten. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 73. 179—97. 1942. Pisa, Univ., Pharmakolog. Inst.) Gehrke

Walther Paulus, *Ein Todesfall in Eunarcon-Narkose und der chemische Nachweis in Leichenteilen.* Werden Leichenteile mit Alkohol-Weinsäure in üblicher Weise aufgeschlossen u. der wss. Extrakt dem Ausschüttelungsverf. nach Stas-Otto unterworfen, so geht das Eunarcon in die saure Aetherausschüttelung. Aus dem Rückstand kann es durch Mikrosublimation in eigentümlichen Krystallaggregaten erhalten werden. F. 107 bis 109°. Bei Behandlung mit Cu-Pyridin treten rasch violette, drüsenartigen Gebilde auf. Das feste Prod. gibt mit Magnesiamixtur kleine Platten u. Nadeln. Bei Zugabe von Thalloacetat zur ammoniakal. Lsg. entstehen Nadeln u. Spieße. Auf Zusatz von Ammonphosphat zur Lsg. in 2%iger KOH treten Nadeln u. Platten mit ge-

zackten Enden auf. Auf diese Weise wurde das Eunarcon im Hirn u. in einem Sammelansatz von Leber, Niere, Milz u. Blut sicher nachgewiesen. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 38. 15—18. 18/11. 1943. Bonn, Univ., Inst. f. gerichtl. Med. u. Kriminalistik.) GEHRKE

F. Pharmazie. Desinfektion.

K. Pedersen-Bjergaard, *Die Dosierungsgenauigkeit für Kapseln, Pillen, abgewogene Pulver und Tabletten.* Nach eingehender Besprechung der vorliegenden Probleme schlägt Vf. vor, die geltenden Abweichungen dahin abzuändern, daß für Pillen 12% für 90% des Materials (I) bzw. 20% für die restierenden 10% I, für Gelatinekapseln 10% für 90% I u. 20% für die restierenden 10% I, für Pulver u. Tabletten die Prozentformel $x = \frac{20}{\sqrt{y}}$, wobei y das Gewicht der Tablette oder des Pulvers bedeutet für 90% I u. für die restierenden 10% das Doppelte berechnet werden soll. (Dansk Tidsskr. Farmac. 18. 81—89. April 1944. Bispebjergs Hospitals Apotheke.) E. MAYER

A. H. A. Abbott und **Noel L. Allport**, *Die Untersuchung von Pillenüberzügen. (Eine in-vitro-Methode).* Vff. beschreiben ein Prüfgerät. Die Pillen befinden sich in einem senkrechten, etwas ausgebauchten Glaszylinder (I), der unten mit einem mehrfach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. I steht in einem Becherglas mit künstlichem Magen- oder Darmsaft von 37°, der mittels eines Röhrensystems von unten in I eintritt u. durch eine Überlaufsöffnung abfließt. Die Pillen werden durch von unten in I eingeführte Luftblasen leicht bewegt. Brauchbare Überzugsmm. müssen in Magensaft 5 Stdn. beständig sein u. sich in alkal. Darmsaft in $^1/_2$ Stde. lösen. Geeignet waren Überzüge aus gleichen Teilen Cetylalkohol u. Schellack sowie aus Celluloseacetylphthalat. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 19. 445—46. Aug. 1943.) HOTZEL

F. A. Hudson, *Aktivkohle bei der Herstellung intravenöser Lösungen.* Bei der Anwendung von Kohle zum Filtrieren von Lsgg. muß darauf geachtet werden, daß keine Verschiebung des p_H-Wertes eintritt. (Pharmac. J. 152. ([4]98) 131—32. 1/4. 1944.) HOTZEL

Kenneth Bullock und **J. W. Lightbrown**, *Die Zerstäubungstrocknung pharmazeutischer Produkte.* Es wird die Eignung der Meth. auch für anorgan. Salze, sowie für empfindliche Stoffe (Digitalis, Suprarenin, Ascorbinsäure) dargetan. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 19. 455—58. Aug. 1943.) HOTZEL

Auguste Lumière und **Félix Perrin**, *Therapeutische Anwendung der Schwermetalle.* Für therapeut. Zwecke eignen sich bes. solche Verbb., in denen das Schwermetall möglichst fest gebunden ist, wie z. B. in organ. Thioderivaten. Gold- u. Silberverbb. der Formeln $CH_2SMe\text{-}CHOH\text{-}CH_2SO_3Na$ u. $CH_2SMe\text{-}CH_2\text{-}SO_3Na$ sind sehr stabil, lösl. in W. u. können therapeut. angewendet werden. (Pharmac. Produits pharmac. 1. 102—03. April 1943.) HOTZEL

—, *Pentachlordiphenyläthan.* Angaben über Eigg. u. Forderungen, die ein reines Präp. erfüllen soll u. die von DAK ausgearbeitet wurden. (Arch. Pharmac. og Chem. 51. (101). 55—56. 19/2. 1944.) E. MAYER

P. Duquénois, *Über die Natur der wässerigen Lösungen des Mercurochrom-Natriums und seine Unverträglichkeiten.* Mercurochrom-Natrium bildet koll. Lsgg., die durch Säuren, Alkaloide, Schwermetallsalze u. konz. Lsgg. von Lithium- oder Ammoniumsalzen gefällt werden. Es katalysiert die Zers. von H_2O_2 u. wird von Kolloiden adsorbiert. Die fungicide Wrkg. ist gering, das Schimmeln von Eiweiß konnte nicht verhindert werden. (Istanbul Univ. fen Fak. Mecmuasi [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul] Ser. A.8. 153—57. April 1943. Istanbul, Univ., Pharmazeut.-chem. Inst. [Orig.: franz.; Ausz. türk.]). HOTZEL

José González de Tánago, *Die pharmazeutische Industrie des Theobromins.* Vf. bespricht die Pharmakognosie der Kakaodroge, die Chemie des Theobromins u. die techn. Methoden zur Extraktion. (Ion [Madrid] 3. 743—51. Dez. 1943.) HOTZEL

Herbert Patzsch, *Über Fleckfieberimpfstoff.* Die Herst. des Impfstoffs nach WEIGL wird beschrieben. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 59. 75—76. 5/3. 1944.) HOTZEL

Rudolf Seifert, *Bemerkungen zur Neutralisationsanalyse.* Vf. befaßt sich mit den verschied. Fehlerquellen u. ihrem Einfl. auf die Genauigkeit der erhaltenen Werte. Bei Alkaloidbestimmungen soll die 0,1 n-Säure eine Faktorgenauigkeit von 0,2% erreichen, die Lauge wird am besten unter den Bedingungen des Versuchs gegen die Säure eingestellt. Als Ursubstanz wird Borax empfohlen, der über einem Kochsalz-Zucker-

Dampfdruckpuffer auf formelgerechten W.-Geh. gebracht wird. Seine Vorteile sind Haltbarkeit (über dem Puffer) u. Fortfall von Wägefehlern (wegen der großen Einwaage). (Dtsch. Apotheker-Ztg. 59. 87—89. 20/3. 1944. Halle, Saale, Fa. Caesar & Loretz.)
Hotzel

Eric Th. Hessle, Wien, *Herstellung von Kautschukpflaster* unter Verwendung eines aus drei übereinander angeordneten, wahlweise geheizten oder gekühlten Walzen bestehenden Kalanders, auf dessen obere geheizte Walze eine mit Zusatzstoffen, wie ZnO, Wachsen, Fetten, Harzen u. dgl., beladene mastizierte Kautschukmasse aufgetragen wird, die über die mittlere Walze einer zwischen letzterer u. der unteren Walze durchgeführten u. unter Spannung über eine Abzugswalze abgeführten Textilunterlage zugeleitet wird, dad. gek., daß die beiden unteren Walzen mit gleicher Geschwindigkeit, jedoch schneller als die obere Walze, umlaufen, daß die mittlere Walze gekühlt, die untere Walze aber geheizt ist u. daß die Textilunterlage dem Kalander vorgewärmt zugeführt u. von ihm nach Belegung mit der Kautschukmasse über eine gekühlte Abzugswalze abgeführt wird. — Zeichnung. (**D. R. P. 742 454** Kl. 30d vom 19/4. 1940, ausg. 24/2. 1944.)
M. F. Müller

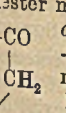
Katadyn A. G., Glarus, Schweiz, *Herstellung eines Wundbehandlungsmittels*, dad. gek., daß eine Na-, K- u. Ca-Ionen im Gewichtsverhältnis 4:7:12 enthaltende Lsg., z. B. $NaHCO_3$ (8,4 g) oder Na_3BO_3, *Calciumgluconat* (74 g) u. K_2SO_4 (8,9 g), derart der Einw. eines elektr. Gleichstromes zwischen Silberelektroden unterworfen wird, daß Ag-Ionen in Lsg. gehen, alsdann unter Zusatz eines organ. Peroxydes, z. B. *Benzoylperoxyd*, beispielsweise 5—10 Teile auf 100000 Teile Lsg., bei einer Temp. von 65—75° mit CO_2 zweckmäßig unter Druck (0,5—5 at) behandelt wird. Mit Hilfe von Puffern, wie Natriumphosphat oder Essigsäure u. Natriumacetat, kann der p_H-Wert der Lsg. auf 4,0 oder 7,7 entsprechend dem Verwendungszweck gebracht werden. Die erhaltene Lsg. kann auch bei einer Temp. von nicht über 30° im Hochvakuum zur Trockne eingedampft werden. (**Schwz. P. 228 770** vom 12/6. 1941, ausg. 1/12. 1943.)
Gräger

Med. Fabrik Chemisch-Pharmazeutischer Präparate J. Carl Pflüger, Berlin, *Erdalkalisalze enthaltende Alkalihumatlösungen*. Man löst reine Huminsäure in Alkalilauge (KOH), stellt mit HCl auf einen p_H-Wert von 5—6,5 ein u. versetzt mit einem Gemisch von einem Alkalisalz (KCl, KBr oder $MgBr_2$) u. einem Erdalkalisalz ($CaCl_2$ oder Ca-Lactat). Das Gewichtsverhältnis des Gemisches soll 5:1 betragen. Dabei fällt das Erdalkalisalz nicht aus. Die Lsg. dient zur Behandlung von Schleimhäuten des Nasenrachenraumes. (**Schwz. P. 228 550** vom 2/12. 1941, ausg. 1/12. 1943. D. Prior. 4/11. 1939.)
Nouvel

Dr. A. Wander A. G., Bern, Schweiz, *p-Aminobenzolsulfonyl-(α-aminopyridyl)-methylensulfonsaures Hexamethylentetramin* (I). Eine Aufschlämmung von p-Aminobenzolsulfonyl-(α-aminopyridyl)-methylensulfonsäure ($NC_5H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$) in A. wird mit einer wss. Lsg. von Hexamethylentetramin, gegebenenfalls unter Erwärmen, geschüttelt. Es krystallisiert I (F. 170—171°) aus. *Therapeuticum*. (**Schwz. P. 228 551** vom 2/5. 1942, ausg. 16/11. 1943.)
Nouvel

Sandoz A.-G., Freiburg, Schweiz, *Herstellung eines aromatischen Carbonsäureamids*. In Ä.-Lsgg. setzt man 7 (g) *2-Aminothiazol* bei 0° mit 14 *Acetylsalicylsäurechlorid* um. Die abgeschiedene, in Ä. unlösl. Verb. des Acetylsalicoyl-2-aminothiazols wird in verd. HCl gelöst, mit NH_4OH ausgefällt u. aus A. fraktionierend umkrystallisiert. Die Verb. hat F. 140—142°, sie dient als *Konservierungsmittel* u. zur *Herst. therapeut. Mittel*. (**Schwz. P. 228 933** vom 17/4. 1942, ausg. 16/12. 1943.)
Möllering

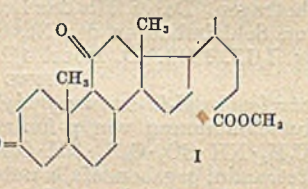
F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Thiophan-3-on und Thiophanon-(3)-carbonsäureäthylester*. 1. Man versetzt eine alkoh. Lsg. von 1-Chlor-4-jodbutanon-2 (F. 54°) oder von 1,4-Dichlorbutanon-2 ($Kp._{14}$ 100—105°) in einer N_2- oder H_2-Atmosphäre während mehrerer Stdn. tropfenweise mit einer wss. Lsg. von $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ u. erwärmt $^1/_2$ Stde. unter Rückfluß. Beim Aufarbeiten erhält man *Thiophan-3-on* der untenst. Formel (Kp. 175°; Semicarbazon, F. 192°), das zur Herst. von *pharmazeut.* Verbb. dient. — 2. Man verestert Sulfidessigsäure-β-propionsäure ($HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$) mit A. in Ggw. von HCl, behandelt den entstandenen Diäthylester ($Kp._{10}$ 148—150°) mit Na-Äthylat, wobei Ringschluß stattfindet, verseift den erhaltenen Ketocarbonsäureester u. spaltet durch Dest. CO_2 ab. Es entsteht ebenfalls Thiophan-3-on. — 3. Bei dem durch Behandeln von Sulfidessigsäure-β-propionsäurediäthylester mit Alkalimetall, Alkaliamid oder Alkoholat gebildeten *Thiophanon-(3)-carbonsäureäthylester* ($Kp._{11}$ 123—126°) handelt es sich entweder um den -2-carbonsäure- oder um den -4-carbonsäureäthylester oder um ein Gemisch der beiden Ester. (**Schwz. P. 227 348** vom 16/4. 1942, ausg. 1/9. 1943 u. **227 975** vom 5/5. 1942, ausg. 16/10. 1943 u. **228 929** vom 20/5. 1942, ausg. 3/1. 1944.)

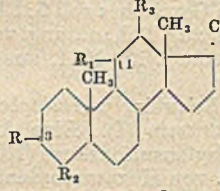


Nouvel

Knoll A. G. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung eines Gemisches der Bitterstoffe aus Lactuca virosa*, dad. gek., daß in bitterstoffhaltigem Material von Lactuca virosa, das die Bitterstoffe chem. an hochmol. Ballaststoffe gebunden enthält, die Bitterstoffe in Freiheit gesetzt werden, indem man z. B. die Ballaststoffe durch Zugabe von Elektrolyten, z. B. mit einer Säure oder einer Salzlsg., ausflockt oder sie an Adsorptionsmittel, wie Talkum, Tonerde oder Aluminiumoxyd, bindet, u. darauf das Gemisch der freien Bitterstoffe durch Extraktion mit organ. Lösungsmm. isoliert wird. Die Bindung zwischen Ballast- u. Bitterstoffen wird bes. in Extraktlsgg. aufgehoben, die neben W. mit W. mischbare organ. Lösungsmm., wie A., Methylalkohol oder Aceton, enthalten. Der Extrakt wird verdampft, u. aus dem Rückstand werden die Bitterstoffe mit organ. Lösungsmm. isoliert. (**Schwz. P. 229978** vom 1/4. 1940, ausg. 16/2. 1944. D. Prior. 18/2. 1939.) GRÄGER

Tadeus Reichstein, Schweiz, *Herstellung von Verbindungen der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe*, deren Ring Sauerstoff oder Sauerstoffgruppen enthält. Man geht aus von Verbb. dieser Reihe, die am 11. u. 12. C-Atom im Ring eine Doppelbindung besitzen, u. lagert an die Doppelbindung Hypohalogensäuren oder ihre Salze oder Ester oder Verbb., die solche in Ggw. von W. bilden, z. B. Toluolsulfochloramid oder N-Bromessigsäureamid, an. Die Umsetzungsprodd. werden danach mit Verseifungsmitteln, Veresterungsmitteln, Oxydationsmitteln, Reduktionsmitteln oder Halogenierungsmitteln behandelt. — Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. $\Delta^{11,12}$-3-Oxycholensäure, $\Delta^{11,12}$-3,7-Dioxycholensäure, $\Delta^{5,6,11,12}$-3-Oxycholadiensäure, $\Delta^{5,6,11,12}$-3-Ketocholadiensäure, $\Delta^{11,12}$-Pregnen-3,20-dion, $\Delta^{4,5,11,12}$-Pregnadien-3,20-dion, $\Delta^{11,12}$-Ätiocholen-3,17-dion, $\Delta^{4,5,11,12}$-Ätiocholadien-3,17-dion. — 200 mg des *Methylesters* der $\Delta^{11,12}$-*3-Ketocholensäure* (F. 122—124°) werden mit einer Lsg. von 140 mg *N-Bromessigsäureamid* in 4 ccm W. versetzt u. bei Raumtemp. 16 Stdn. lang stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit W. wird die Lsg. im Vakuum konz. u. danach mit Ä. extrahiert. Die äther. Extraktlsg. wird mit Na_2CO_3-Lsg. gewaschen, mit W. nachgewaschen, getrocknet u. vom Ä. befreit. Das erhaltene Prod. wird in 4 ccm Eisessig gelöst, worauf 48 mg CrO_3 u. 2,4 ccm Eisessig zugegeben werden u. 16 Stdn. bei 20° stehen gelassen wird. Das daraus isolierte Prod. wird in Eisessiglsg. mit Zinkstaub behandelt. Man gewinnt daraus den *Methylester* der *3,11-Diketocholansäure*, $C_{25}H_{38}O_4$ (I) vom F. 82—84°.





II (R = O, R_1 = OH, R_2 = H, R_3 = Br)
III (R, R_1 = O, R_2 = H, R_3 = Br)
IV (R, R_1 = O, R_2 = Br, R_3 = H)
V (R, R_1 = O, R_2, R_3 = H)
VI (R = OH, R_1 = O, R_2, R_3 = H)

— In gleicher Weise wird die entsprechende Acetoxyverb. umgesetzt u. dabei der *Methylester* der *3-Acetoxy-11-ketocholansäure* vom F. 132—133° gewonnen. — Ausgehend vom Methylester der $\Delta^{11,12}$-*3-Ketoätiocholensäure* wird mit *N-Bromacetamid* die *Bromverb.* (II) hergestellt. Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht die *Diketoverb.* III. Mit Zn-Staub wird das Bromatom abgespalten u. durch Bromieren mit Brom in Eisessiglsg. wird die Bromverb. IV (F. 185—193°) erhalten. Daraus wird HBr durch Erhitzen unter Rückfluß mit Pyridin abgespalten u. der *Methylester* der *3,11-Diketoätiocholensäure* (V) (F. 174—177°) erhalten. Durch Hydrieren mit Pt in Eisessiglsg. entsteht *3-Oxy-11-ketoätiocholansäuremethylester* (VI) (F. 170—174°). Daraus wird die Acetylverb. erhalten, F. 129—131°, die beim Verseifen des Methylesters die freie Säure *3-Acetoxy-11-ketoätiocholansäure*, F. 110—112°, liefert. (**F. P. 887 641** vom 11/11. 1942, ausg. 18/11. 1943. Schwz. Priorr. 25/4., 24/6. u. 8/10. 1942.) M. F. MÜLLER

François Eugène Menn, Frankreich, *Konservieren von tierischen Drüsen* zwecks Herst. von therapeut. oder Nahrungsmitteln, bes. von Fischlebern. Die Rohstoffe werden in einer isoton. Lsg. mit Alkali- oder Erdalkalibisulfit, die gegebenenfalls mit einem Antiseptikum, wie Alkalifluorid, Salicylsäure u. dgl. versetzt sein kann, aufbewahrt. Die isoton. Lsg. wird aus NaCl u. Na_2SO_4 bereitet. Weiter kann die Fl. noch mit feingestoßenem Eis versetzt sein, um die genügende Temp. zu erhalten. Als Aufbewahrungsgefäß dient ein näher beschriebener Thermostat mit entsprechenden Einsätzen u. Kühlhaltevorr. Abb. (**F. PP. 881 755** vom 4/5. 1942, ausg. 7/5. 1943 u. **52 279** vom 28/5. 1942, ausg. 1/12. 1943. [Zus.-Pat.].) SCHINDLER

Louis Sieffert, Cologny, Genf, Schweiz, *Herstellung antirachitisch wirksamer Produkte aus provitaminhaltigen Ausgangsmaterialien*, bes. *Eigelb*, durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen, dad. gek., daß das zu behandelnde Ausgangsmaterial in einem

bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temp. dünnfl. Dispersionsmittel fein bis mol. verteilt u. dann in dünner Schicht einer kurzdauernden Einw. *ultravioletter Strahlen* ausgesetzt wird. Als Dispersionsmittel können W. oder wss. Fll., wie Milch, auch teilweise oder ganz entrahmte Milch, oder Lsgg. von Kohlenhydraten, wie Rohr-, Trauben- oder Fruchtzucker, Stärke oder deren Abbauprodd., fl. oder leicht schm. Fette oder Öle Verwendung finden. Auch kann man Emulgierungsmittel bes. zusetzen, ferner Lösungsmittel, wie A. oder Äther. Nach der Bestrahlung kann wieder im Vakuum eingedickt oder getrocknet werden. Das Ausgangsprod. kann auch einer Vorbehandlung zur Konzentrierung der aktivierbaren Bestandteile unterzogen worden, z. B. durch Extraktion mit einem Fettlösungsmittel. (**Schwz. P. 229 742** vom 12/11. 1938, ausg. 16/2. 1944.) Gräger

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung einer stabilen Zubereitung des Vitamin D_3*, dad. gek., daß man *Cholesterin* auf Vitamin D_3, z. B. in einer Lsg. von 10%ig. methylalkohol. Kalilauge oder von Aceton bei Siedehitze einwirken läßt. Die hierbei erhaltene Doppelverb. kryst. in feinen Nadeln vom F. 118—119° u. zeigt ein spezif. Drehungsvermögen von +25,25° in Aceton. (**Schwz. P. 228 768** vom 1/7. 1939, ausg. 1/12. 1943. D. Prior. 11/7. u. 22/11. 1938.) Gräger

Schering A. G., Berlin, *Verfahren zur Trennung und Isolierung des Antiperniciosa- und des blutgerinnungshemmenden Faktors aus Leber*, dad. gek., daß man zunächst bei schwach saurer Rk. den Antiperniciosa-Faktor mit W. extrahiert u. aus dem Extraktionsrückstand durch W.-Extraktion bei schwach alkal. Rk. (p_H-8,5—8,7) den blutgerinnungshemmenden Faktor gewinnt. Aus 60 kg Leberpreßkuchen erhält man z. B. eine 3 g *Heparin crist.* entsprechende Menge eines Rohprod., aus dem in an sich üblicher Weise der blutgerinnungshemmende Faktor isoliert wird. (**Schwz. P. 229 983** vom 7/8. 1942, ausg. 16/2. 1944. D. Prior. 8/8. 1941.) Gräger

Schering AG., Berlin, *Krystallisation und Reinigung von Enzymen*, dad. gek., daß sie in die gut kryst. Hg-Salze übergeführt, aus diesen das Hg abgespalten u. das Enzym aus der Lsg. isoliert wird. Die Hg-Salze können zuvor noch umkryst. u. dann durch Dialyse gegen HCN zerlegt werden. Hefeenolasepräp. wird z. B. in $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gelöst u. $HgSO_4$-Lsg. zugesetzt. Im Vakuumexsikkator ist das Enzymsalz in 12 Stdn. auskrystallisiert. Nach dem Auswaschen wird im Cellophanschlauch gegen ammoniakal. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg., die KCN enthält, dialysiert. Ebenso lassen sich ein glykolyt. Enzym aus Muskeln u. Jensen-Sarkom-Enzym rein darstellen. (**Schwz. P. 230 062** vom 22/8. 1942, ausg. 16/2. 1944. D. Prior. 23/8. 1941.) Schindler

G. Analyse. Laboratorium.

Manne Siegbahn, *Ein neuer Entwurf für eine Hochvakuumpumpe.* Als Weiterentw. der von Eklund (C. 1942. II. 198) beschriebenen Molekularpumpen hat Vf. eine Pumpe konstruiert, bei der die rotierende Scheibe nicht mehr glatt ist, sondern Flansche erhält, die die wirksame Fläche vergrößern u. die gleichen Kanäle bilden, die bei den früheren Pumpen nur in den festen Pumpenkörper eingeschnitten waren. Die Saugeschwindigkeit beträgt bei einem Vorvakuum von 0,01 Torr. u. einem Druck von $4{,}10^{-3}$ bis 10^{-4} Torr bei 8800 Umdrehungen/Min. 48 l/Sek.; sie ist der Umdrehungszahl proportional u. weitgehend druckunabhängig. Ein Endvakuum von $2 \cdot 10^{-6}$ Torr wurde gemessen, das auf Reste von Öldämpfen zurückgeführt wird, da mit einem Ionisationsmanometer ohne Anwendung einer Kühlfalle gemessen wurde. Die Pumpe wird in Schnitt u. Abb. dargestellt. (Ark. Mat., Astromom. Fysik, Ser. B 30. Nr. 2. 1—4. 23/12. 1943. Stockholm 50, Wissenschaftsakademie, Forschungsinst. f. Physik.) K. Schaefer

G. H. C. Price, *Abschirm-Materialien für die industrielle Röntgenographie.* Vf. bespricht Möglichkeiten des Ersatzes von Blei als Abschirmmaterial für Radiumpräparate vor allem bei Transporten durch wirksamere, schwerere Metalle. *Ta, Au, Pt, Ir u. Os*, die mit DD. von 16,6, 19,3, 21,4, 22,4 u. 22,5 geeignet wären, fallen wegen ihren hohen Preises aus. *W* (D. 19,2) hat diese D. nur nach langwieriger Bearbeitung, die bisher an massiveren Stücken noch nicht durchgeführt wurde. Ein Material hingegen, das seiner D. nach (bis zu 17,2) geeignet ist, ferner gut bearbeitbar ist u. zu tragbarem Preis zur Verfügung steht, ist die sogenannte *„Schwerlegierung"* (Sintermetall aus W u. Hg oder Pb) der General Electric Company. Ihre D. beträgt bei Hg als Komponente je nach Zus. u. Herst. 17,2. In der Abschirmung von Röntgenstrahlen ist sie wirksamer als Blei (D. 11,35). (Metal Ind. [London] 63. 338—39. 26/11. 1943. General Electric Company Ltd.) G. Günther

Félicien Blottiau, *Ideale Farbfilter. Möglichkeiten der Realisierung und des Gebrauchs zum Studium gewöhnlicher Filter.* „Ideale Farbfilter" sind solche mit größter

Transparenz. Sie lassen sich im Farbdreieck kennzeichnen, aber prakt. nicht herstellen. Man kann jedoch eine spektroskop. Anordnung treffen, welche Licht von der Zus. idealer Filter liefert, mit deren Hilfe man prakt. herstellbare Lichtfilter gegenüber den idealen zahlenmäßig beschreiben kann. (Rev. Opt. théor. instrument. 22. 85—100. April-Juni 1943.) P. Wulff

A. Vassy und A. Roudier, *Transparenz des Davis-Gibson-Filters im Infrarot.* Mittels Quarz-Doppelmonochromator u. Cs-Zelle haben Vff. die Transparenz des Davis-Gibson-Filters im infraroten Spektralbereich zwischen 700—1500 mμ gemessen. Sie ist zwischen 700 u. 850 mμ etwa 0,01, steigt dann allmählich bis 0,1 u. nimmt dann wieder ab. (Sci. Ind. photogr. [2] 14. 4—5. Jan./Febr. 1943.) Kurt Meyer

T. Langvad, *Polarographische Analyse.* Zusammenfassender Vortrag über die Grundlagen u. Anwendungen. (Kem. Maanedsbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. 24. 118—25. 1943.) R. K. Müller

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Schloemer, *Die Genauigkeit der Bestimmung von Fluor in kleinen Mengen ohne Destillation.* Die auf Fluor zu untersuchende Probe von Lebensmitteln (25 g) wird mit 10 ccm Kupferacetatlsg. (2,85 g $Cu(C_2H_3O_2)\cdot H_2O$ in 100 ccm W.) vermengt u. mit Kalkmilch (1 Teil CaO u. 5 Teile W.) gegen Phenolphtalein alkal. gemacht, auf dem Wasserbad völlig eingedampft, auf einer Heizplatte bis zum Verkohlen erhitzt u. dann in einem schon vorher angeheizten elektr. Ofen bei 650° verglüht. Man feuchtet mit wenig W. an, dampft ein u. bringt nochmals für 2—3 Min. in den Ofen. Nach dem Erkalten löst man die Asche in 10 n. HCl, überführt in ein Meßkölbchen u. füllt mit 10 n. HCl auf 25 ccm auf. In 10 ccm dieser Lsg. titriert man in Glaszylindern mit angeschmolzenem Boden nach Zugabe von 5 ccm 10 n HCl u. 2 ccm Purpurinlsg. (300 mg Pupurin in 1000 ccm A.) mit Zirkonlsg. (2,5548 g $ZrCl_4$ in 10 n HCl zu 1000 ccm gelöst.). Als Standard dient eine Lsg. von 50 g $Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_4\cdot 24\ H_2O$ in 100 ccm W., von der 75 ccm mit 10 n HCl zu 1000 ccm gelöst werden. Aus einer vom Vf. angegebenen Tabelle läßt sich die zugehörige Menge Fluor in mg entnehmen, die sich auf 10 g angewandte Substanz bezieht. Die Genauigkeit der Meth. beträgt ± 10—15% bei Fluorgehh. von 10 u. 100 mg%. (Mikrochem. 31. 123—28. 1943. München. Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie.) Fretzdorff

G. Angelieff, *Thalliumbestimmung im Metallschlamm bei der Schwefelsäurefabrikation.* Beschreibung des in einem oberschles. Hüttenlabor. eingeführten Verf. mit Fällung des Tl als TlJ. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 21. 278—79. Mai 1943.) R. K. Müller

F. Jablonski und H. Moritz, *Polarographische Schnellbestimmung von Zink in Aluminium, dessen Legierungen und Umschmelzlegierungen.* Vff. beschrieben ein Verf. zur polarograph. Best. von *Zink* in *Aluminiumlegierungen.* Die Legierung wird in 30%ig. NaOH gelöst u. mit H_2SO_4 bis zur Wiederauflsg. des intermediär gebildeten Aluminiumoxydhydratgels versetzt. Ein aliquoter Teil der Lsg. wird erst mit Citronensäure versetzt u. dann mit konz. wss. NH_3 ammoniakal. gemacht. Zwei Proben dieser Lsg. werden sodann mit einer Grundlsg. (W., Tylose, NH_4OH, NH_4Cl u. Na_2SO_3) bzw. mit Grundlsg. u. einer Eichlsg. bekannten Zinkgeh. versetzt. Von beiden Lsgg. wird nun ein Polarogramm aufgenommen u. aus den beiden Polarogrammen der Zinkgeh. der ursprünglichen Lsg. berechnet. Das Verf. bietet gegenüber der chem. Analyse eine bedeutende Zeitersparnis. Die Dauer einer Einzelbest. beträgt ca. 45 Minuten. Die Genauigkeit beträgt bei Gehh. über 0,1% Zn ±1—2%, darunter bis zu 5% absolut. Gegenüber der spektrograph. Analyse sind zwar der Zeitbedarf u. der Chemikalienaufwand, aber auch die Genauigkeit beträchtlich größer. (Aluminium 25. 291—95. 1943. Hettstedt.) G. Günther

F. Jablonski und H. Moritz, *Beitrag zur polarographischen Schnellanalyse. 2. Bestimmung von Zink, Nickel sowie Zink+Nickel in Ni-, Cr- und hochsiliciumhaltigen Aluminium- und Umschmelzaluminiumlegierungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der vorst. beschriebenen Methoden geben Vf. Vorschriften für die Best. von *Zink*, *Nickel* u. *Zink+Nickel* in Ni-, Cr- u. Si-haltigen *Aluminiumlegierungen.* Die Bereitung der Lsgg. für die polarograph. Best. ist im wesentlichen dieselbe wie bei den im vorst. Ref. beschriebenen Methoden. Bei der *Zink*-Best. stören Ni- u. Cr-Gehh., wie sie in Al- bzw. Umschmelz-Al-Legierungen zu erwarten sind, nicht. Die *Nickel*-Best. wird auch durch hohe Cu-Gehh. nicht gestört. Bei der Best. des *Zinks* u. des *Nickels* gleichzeitig aus einer Lsg. stören jedoch höhere Cu-Gehh., so daß bei Cu-Gehh. von mehr als 2% entweder Zn u. Ni je in einer Einwaage für sich bestimmt werden müssen oder das Cu

vor der gemeinsamen Best. abgetrennt werden muß. (Aluminium 26. 38—42. Febr./März 1944.) G. Günther

O. Braadlie und **H. Bergh**, *Colorimetrische Bestimmung von Quecksilber.* Da die übliche Meth. mit Dithizon (I) bei der Best. von kleinen Mengen Hg in Pflanzen, die mit Sublimat bespritzt wurden, Schwierigkeiten verursachte, empfehlen Vff. auf Grund von Verss. folgende Methode: 20 g feingeraspelte, nicht getrocknete Pflanzen oder die entsprechende Menge fein pulverisierter Stoffe werden in einem Kjeldahl-Kolben mit 10 ccm konz. HNO_3 versetzt u. vorsichtig erhitzt. Nach Zugabe von 10 ccm konz. H_2SO_4 u. eventuell weiterer Mengen HNO_3 wird aufgeschlossen, bis die Fl. klar ist. In einer Glasschale wird die Lsg. eingedampft, bis sich starke H_2SO_4-Dämpfe entwickeln. Nach Abkühlung wird mit H_2O verdünnt u. in einen 100 ccm-Kolben filtriert. In 25 ccm dieser ca. 10% H_2SO_4 enthaltenden Lsg. wird durch Vorverss. mit je 1 ccm I die notwendige Menge I festgestellt, worauf die genaue Best. in einer anderen Probe nach Zusatz der Hauptmenge I mikroanalyt. durchgeführt wird. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 4. 29—30. April 1944.) E. Mayer

F. Pavelka, A. Laghi und **A. Zucchelli**, *Die Bestimmung des Molybdänsäureanhydrids in Molybdänmetallpulver mit einer Feststellung des Angriffes von Ammoniak auf Molybdän.* Zur Best. des Geh. an nicht reduziertem Anteil in Molybdänmetallpulvern wird im allg. die Meth. der direkten Sauerstoffaufnahme angewandt. Vff. weisen nun in einer Versuchsreihe darauf hin, daß diese Meth. mit großen Fehlern behaftet ist, als deren Ursache die bei der Oxydation auftretenden Sublimationsverluste anzusehen sind. Bleibt man mit der Temp. unterhalb der Sublimationsgrenze des Oxyds, tritt nur oberflächlich Oxydation des Molybdänmetallpulvers ein. Eine zweite Meth. beruht darauf, daß man das Molybdänsäureanhydrid aus dem Mo-Metallpulver mit Ammoniak extrahiert, hierbei wurde festgestellt, daß Ammoniak das Mo-Metall anzugreifen in der Lage ist. Vff. empfehlen als gutes Lösungsm. für Molybdänsäureanhydrid Pyridin, das Mo-Metall nicht angreift. Etwa 0,1 g Mo-Pulver wird in einem gewöhnlichen Reagensglas mit 2—3 ccm Pyridin unter öfterem Umschütteln in siedendem W.-Bad 1 Std. erhitzt, hierauf mit Hilfe des Pregl'schen Hebers u. Filterröhrchens filtriert u. das Filtrat bis fast zur Trockne eingedampft u. dann mit etwas dest. W. aufgenommen, gegebenenfalls unter Zusatz eines Tropfens Ammoniak. In dieser Lsg. bestimmen Vff. das Mo nach der im nachst. Ref. beschriebenen colorimetr. Methode. (Mikrochem. 31. 97—101. 1943. Bologna, Centro RAR der Ducati: Chem. Labor der Forschungsabt. Ducati.) Fretzdorff

F. Pavelka und **A. Laghi**, *Mikrocolorimetrische Bestimmung des Molybdäns und einige Feststellungen zur Xanthogenatreaktion der Molybdänsäure.* Gegenüber der am meisten angewandten Farbreaktion des Molybdäns mit KSCN, die nur mäßig empfindlich ist, empfehlen Vff. die Farbreaktion des Mo mit Kaliumxanthogenat, deren Erfassungsgrenze wesentlich höher liegt. Stark saure Molybdatlsgg. geben mit Kaliumxanthogenat einen Komplex folgender Formel: $\left[Mo\begin{smallmatrix}(OH)_2\\[SCS(OC_2H_5)]_2\end{smallmatrix}\right]$ Der Komplex ist rotviolett gefärbt, jedoch ist seine Farbintensität u. Beständigkeit stark abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Durch Ausschütteln mit Chloroform läßt er sich auch aus sehr verd. Lsg. für die colorimetr. Messung konzentrieren. In einen zylindr. Scheidetrichter gibt man zunächst etwas dest. W. u. dann die Molybdatlsg. Nun säuert man bis zum p_H=1,8 an u. setzt Kaliumxanthogenat in fester Form zu (3—4 mg je 0,1 mg MoO_3). Darauf wird 20 Sek. geschüttelt u. eine genau gemessene Menge Chloroform (mindestens 1 ccm auf 0,150 mg MoO_3) in den Scheidetrichter gegeben; man schüttelt wieder 30 Sek. lang, läßt 5 Min sich die Schichten voneinander trennen u. bringt den klaren Chloroformextrakt in das Colorimetergefäß. Die Messung erfolgt für Mengen von über 0,200 mg im normalen Eintauchcolorimeter nach Dubosq-Helligе, für kleinere Mengen benutzten Vff. das Photometerokular nach Haschek-Haitinger der Firma Reichert in Verb. mit dem Panphot von Leitz (Mikrochem. 31. 138—144. 1943.) Fretzdorff

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

R. R. Olive, *Anwendungen von Hochvakuum in der chemischen Industrie.* Kurze Betrachtung der Dest. organ. Substanzen vom Mol.-Gew. bis etwa 2000 bei Drucken von $1—10^{-8}$ mm Hg. sowie Diskussion von Zukunftsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Anwendung von Hochvakuum für Metallherst. u. -raffination. (Metallurgia [Manchester] 29. 225—26. Febr. 1944.) G. Günther

Sv. Aa. Andersen, *Moderne Kühltechnik.* Angaben über Schnellfrierung, Temp. u. Feuchtigkeitsverhältnisse im Gefrierraum, über PLANKS Theorie des Krystallwachstums während der Lagerung, Isolationstechnik, Wichtigkeit einer guten Isolierung, thermodynam. Regeln u. Berechnungen. (Dansk Tidsskr. Farmac. 67. 139—42. 155—58. 176—78; 68. 12. 38—40. März 1944.) E. MAYER

W. F. Cope, *Die Friktions- und Wärmeübergangskoeffizienten rauher Rohre.* Im Anschluß an Arbeiten mit glatten Rohren (Proc. Instn. mechan. Engr. 137. [1937]. 165) führte Vf. Wärmeübergangsverss. mit Rohren mit rauher Innenfläche durch. Die Unebenheiten bestanden dabei aus geometr. definierten Gebilden in regelmäßiger Anordnung, die Rauhheitsverhältnisse (Rohrdurchmesser/Höhe der Unebenheiten) lagen zwischen 45 u. 8. Gearbeitet wurde mit W. bei REYNOLDSschen Zahlen zwischen 2000 u. 60 000. Unter voll turbulenten Bedingungen hat die Aufrauhung wenig Einfl. auf den Wärmeübergangskoeffizienten. Im laminar-turbulenten Grenzgebiet liegt aber bei den rauhen Rohren dieser Koeff. wesentlich höher als der der glatten Rohre. Als Folgerungen für die Praxis ergeben sich daraus, daß bei gegebener Druckdifferenz im glatten Rohr die Fl. schneller strömt u. mehr Wärme übergeht als im rauhen Rohr. (Instn. mech. Engran., J. Proc. 145. 99—105. Juni 1941. National Physical Labor., Engng. Dept.) G. GÜNTHER

Domaniale Mijn Maatschappij N. V., Kerkrade, Niederlande, *Herstellung von zwei oder mehreren Suspensionen von verschiedenen spezifischen Gewichten.* Feste Bestandteile enthaltende Spülwässer aus Waschtrögen werden in Absitzbecken gesammelt u. die darin enthaltende feste Phase nach ihrer Sinkgeschwindigkeit getrennt. Jeder Bestandteil wird in einem Verdicker mit der vom Absitzbecken abgezogenen fl. Phase gemischt. (Belg. P. 445 255 vom 17/4. 1942, Auszug veröff. 28/2. 1943, Holl. Prior. 21/10. 1940.) KIRCHRATH

Karl Schmid, Wien-Atzgersdorf, *Verfahren, um zwei, getrennte Phasen bildende Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischem Gewicht kontinuierlich zur gegenseitigen Einwirkung zu bringen*, dad. gek., daß eine der beiden Fll. sowohl mit einem frischen Teil wie mit einem im Verhältnis zu diesem beliebig einstellbaren, im Kreislauf rückgeführten Teil der anderen Fl. in einer fördernd wirkenden Mischvorr. vereinigt wird u. daß nach einer vom Gemisch durchlaufenen Einwirkungszone das Flüssigkeitsgemisch getrennt, die eine Fl. ganz u. die andere Fl. zu einem der zufließenden Menge entsprechenden Teil abgeführt wird, während der Rest im Kreislauf zur Mischvorr. zurückfließt. Das Verf. hat den Vorteil, daß das mengenmäßige Verhältnis der beiden Fll. im Mischteil unabhängig vom Durchsatz eingestellt werden kann. (D. R. P. 740 772 Kl. 12 g vom 7/5. 1940, ausg. 25/4. 1944.) GRASSHOFF

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Kayser**, Berlin, **Emil Hubert**, Dessau-Ziebigk, **Herbert Rein**, Leipzig, und **Walter Harz**, Werk Dormagen, Bz. Köln), *Herstellen von Filterkörpern, Diaphragmen u. dgl.* in Platten-, Rohr- oder anderer Form unter Verwendung von Fasern u. Geweben aus chem. widerstandsfähigen Polymerisaten der Vinylreihe, denen gegebenenfalls Weichmacher zugesetzt werden, dad. gek., daß die Fasern mit oder ohne Gewebeabdeckung u. mit oder ohne Füllzusätze kalt zu Platten, Rohren od. dgl. gepreßt u. dann mittels erhitzter Matrizen z. B. bei 130° u. 100 kg/qcm solcher Form nachgepreßt werden, daß die Fasern u. Gewebe an den nachgepreßten Stellen zu einem Versteifungsgerüst verdichtet werden. Die Porosität der fertigen Gebilde kann durch Nachbehandlung mit warmem W., W.-Dampf oder heißer Luft ohne Anwendung von Druck planmäßig verändert werden. (D. R. P. 745 498 Kl. 12 d vom 14/6. 1936, ausg. 19/4. 1944.) GRASSHOFF

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Stöwener**, Ludwigshafen a. Rhein), *Herstellung poröser, insbesondere für Adsorptions- oder katalytische Zwecke geeigneter aktiver Massen.* Die nach dem Verf. des Patents 742 304 (vgl. C. 1944. I. 1457) erhältlichen wasserlösl. Hydroxyde dreiwertiger Metalle bzw. die sie enthaltenden MM. werden einer das Hydroxyd unlösl. machenden Behandlung unterworfen, z. B. kann auf 4—600° erhitzt werden. Es kann aber auch nur auf 300° erhitzt dann gewaschen, gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniak, u. schließlich durch Erhitzung auf 4—500° aktiviert werden. (D. R. P. 745 752 Kl. 12 g vom 16/7. 1933, ausg. 5/5. 1944.) GRASSHOFF

Akt.-Ges. Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz, *Eindampfanlage.* Die bei Eindampfen von Lsgg. im Vakuum entstehenden Dämpfe werden komprimiert u. dann in Heizaggregaten der Eindampfkessel unter Abgabe ihrer Wärme kondensiert. Zum Abdichten der Kompressoren werden nicht wie bisher Dampf, sondern die in den Heizaggregaten anfallenden Kondensate verwendet. Hierdurch werden bes. Kessel zur Er-

zeugung des Abdichtungsmittels eingespart. (Schwz. P. 227 579 vom 1/8. 1942, ausg. 1/10. 1943.) J. Schmidt

Escher Wyss Maschinenfabrik A. G., Zürich, *Thermo-Kompressions-Eindampfanlage.* (Schwz. P. 228 206 vom 26/9. 1942 ausg. 16/11. 1943.) J. Schmidt

R. Bracke und S. Deutsch, Brüssel, *Vakuumkolonne zum Eindampfen von Flüssigkeiten, besonders von Nahrungsmitteln.* (Belg. P. 447 407 vom 1/10. 1942, Auszug veröff. 12/7. 1943.) J. Schmidt

III. Elektrotechnik.

—, *Mycalex in der Elektroindustrie.* Beschreibung der Eigg. des in der Hauptsache aus Glimmer u. Glas bestehenden Isolierpreßstoffes *Mycalex* (gute Bearbeitbarkeit, hohe Isolationsfestigkeit, hohe Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, niedriger Wärmeausdehnungskoeffizient, unbedingte Glutsicherheit, hohe mechan. Festigkeit, dichte Preßverb. mit Metallen, hohe, wenig temp.- u. frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante). (Apparatebau 56. Nr. 5/8. Suppl. 4. März/Apr. 1944.) G. Günther

---

Siemens-Schuckertwerke AG., Berlin (Erfinder: Karl Rübe, Falkensee, und Ernst Stohl, Berlin), *Herstellen von Bauteilen für elektrotechnische Zwecke aus Aluminium und geeigneten Kontaktwerkstoffen, besonders Kupfer* durch Erhitzen der Metalle bis auf den teigigen Zustand der Leichtmetallrohlinge (500—550°) u. Einpressen des fertigen Werkstücks aus Kontaktwerkstoff in das Leichtmetall. Der Leichtmetallrohling wird dabei an den Stellen, an denen er verformt wird, abgestützt. Die Erhitzung wird durch unmittelbaren Durchgang elektr. Stromes vorgenommen. (D. R. P. 742 018 Kl. 491 vom 27/5. 1937, ausg. 24/2. 1944.) Vier

Felten & Guilleaume Carlswerk Akt.-Ges., Köln-Mülheim, *Isolierter elektrischer Leiter* mit einer Isolierschicht aus Kunststoffband (aus Polyvinylchlorid), das mit einer Schlaglänge, die mindestens das Zehnfache des Durchmessers der Lage beträgt, derart aufgebracht ist, daß seine in einer Normalebene zur Leiterachse liegende Querschnittsfläche nach einer Spirale mit zwei oder mehr Windungen verläuft. Unter dieser Isolierstoffschicht ist über dem Leiter ein Kunststoffband (aus Cellulosetriacetat) mit einer bis zum Fünffachen des Durchmessers der Lage betragenden Schlaglänge nach einer Schraubenlinie verlaufend aufgewickelt u. auf dem Leiter aufgeklebt oder aufgeschrumpft. (Schwz. P. 230 138 vom 5/10. 1942, ausg. 1/3. 1944. D. Prior. 6/10. 1941.) Streuber

Robert Bosch G. m. b. H., Deutschland, *Metallisierter Isolierstoff für Kondensatoren.* Als Isolierstoff kommen in erster Linie Papierbänder in Betracht, deren Poren u. Hohlräume mit Methylcellulose erfüllt werden, die in wss. Lsg. aufgetragen wird. Man kann aber auch thermoplast. Stoffe verwenden, die ein kurzes Schmelzintervall haben, also bei einer Temp.-Erhöhung um wenige Grade vom festen in den fl. Zustand übergehen. Geeignet sind außerdem Schwefel u. Hartparaffine mit einem F. über 80°, bes. über 120°. (F. PP. 52 278 vom 27/5. 1942, ausg. 1/12. 1943. D. Prior. 29/5. 1941 u. 52 286 vom 8/7. 1942, ausg. 1/12. 1943. D. Prior. 12/7. 1941. **Beide Zus. zu F. P. 825 846; C. 1939. II. 4666.**) Streuber

„Watt", Glühlampen- und Elektrizitäts-Akt.-Ges., Wien, *Stromzuführung für stabförmige (Radio-) Widerstände und Kondensatoren.* Ein Blechstreifen von gleichmäßiger Breite wird an einem Ende zu einem Klemmring gebogen, dessen Enden durch Punktschweißung miteinander vereinigt werden. Der übrige Streifen wird durch Tordieren zu einem annähernd zylindr. Anschlußdraht umgeformt u. durch Walzen in glatte Zylinderform gebracht. (Holl. P. 56 138 vom 26/9. 1941, aus. 15/4. 1944. D. Prior. 9/11. 1940.) Streuber

Patentverwertungs-G. m. b. H. „Hermes", Berlin, *Druckdichte Einführung von Zuleitungen in ein gekapseltes Motor-Kompressor-Aggregat.* Die Stromzuführungen zum Motor sind in einem einzigen von einem Metallrohr umschlossenen Glaskörper eingeschmolzen, der sich an dem einen Ende des Rohres befindet, während das andere Ende des Rohres an dem Gehäuse angelötet ist. An der Stirnseite des Glaskörpers befindet sich ein Abschlußdeckel, durch den die Zuleitungen ebenfalls hindurchgeführt sind. (Holl. P. 53 902 vom 8/7. 1939, ausg. 15/2. 1943. D. Prior. 27/7. 1938.) Streuber

Enrico Zanzi, Italien, *Zündkerze für Explosionsmotore.* Die zentrale Elektrode ist von einem Isolierkörper aus keram. Stoff (Aluminium- oder Berylliumoxyd) umgeben, der an der der Kammer zugekehrten Seite eine tiefe u. breite konzentr. Rinne besitzt. (F. P. 890 554 vom 28/4. 1942, ausg. 11/2. 1944. It. Prior. 5/5. 1941.) Streuber

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Indirekt geheizte Kathode.* In einem röhrenförmigen Körper aus leitendem Werkstoff (Ni oder Cu) wird mindestens

ein Leiter frei angeordnet, darauf der restliche Raum mit Isolierstoff (MgO- oder Al_2O_3-Pulver) erfüllt u. der so erhaltene Körper durch mechan. Bearbeitung auf die gewünschten Ausmaße gebracht. Die so erhaltene Kathode wird entweder wenigstens über einen Teil ihrer Länge flach gedrückt oder gebogen u. dann mit emittierendem Stoff, z. B. einem Gemisch von $BaCO_3$ u. $SrCO_3$, überzogen. (Schwz. PP. 230 150 u. 230 151 vom 29/1. 1942, ausg. 1/3. 1944. Beide Holl. Prior. 31/1. 1941.) Streuber

Patentverwertungs-G. m. b. H. Hermes, Deutschland, *Zündelektrode für Entladungsgefäße mit flüssiger Kathode.* Die Elektrode besitzt einen Kern aus gesintertem Metall (Fe oder Ni), der ungefähr bis zum Flüssigkeitsspiegel reicht u. von einem in die Fl. eintauchenden Mantel aus SiC umgeben ist. (F. P. 874 037 vom 19/7. 1941, ausg. 27/7. 1942. D. Prior. 1/8. 1940.) Streuber

Telefunken, Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H., Deutschland, *Entladungsröhre mit Mosaikelektrode.* Das Entladungsgefäß ist durch ein Metallfenster abgeschlossen, das auf der Innenfläche die Mosaikelemente trägt u. so gestaltet ist, daß es die elektronenopt. Bildverzerrungen ausgleichen kann. Es wird durch Aufdampfen, Aufspritzen, Ablagerung oder Kataphorese mit einer Isolierschicht bedeckt. Man kann auch eine Glas- oder Glimmerfolie auf ihm durch leitenden Kitt befestigen oder eine dünne Glas- oder Emailschicht aufschmelzen oder die Isolierschicht durch chem. Umwandlung einer auf das Fenster aufgebrachten Schicht oder durch Umwandlung des Fensters selbst bilden. (F. P. 879 776 vom 28/2. 1942, ausg. 4/3. 1943. D. Prior. 28/2. 1941.) Streuber

Löwe Radio Akt.-Ges., Deutschland, *Elektronenröhre.* Die Wandung besteht aus zwei Teilen (aus keram. Stoff), von denen der eine zweckmäßig glockenförmig u. der andere als flacher Sockel ausgebildet ist. Beide Teile sind durch einen Isolierstoffschmelzfluß (Glasfluß) gasdicht miteinander verbunden. Wenigstens eine Elektrodenzuführung ist in Form einer die Abdichtung durchquerenden leitenden Belegung eines der Wandungsteile ausgebildet. (F. P. 879 242 vom 11/2. 1942, ausg. 17/2. 1943. D. Priorr. 11/11. 1938 u. 20/2. 1941.) Streuber

C. Lorenz Akt.-Ges., Berlin-Tempelhof, *Elektronenröhre.* Die der Kathode zugewandte Fläche ist blank poliert. Bes. geeignet sind solche Röhren als Hochvakuum-Glühkathoden-Hochspannungsgleichrichterröhren mit Oxydkathode. (Schwz. P. 229 729 vom 16/11. 1942, ausg. 16/2. 1944. D. Prior. 28/3. 1942.) Streuber

C. Lorenz Akt.-Ges., Berlin-Tempelhof, *Elektronenröhre, insbesondere Doppelweggleichrichterröhre.* Die (indirekt geheizten) Kathoden sind zwischen zwei ebenen Flächen der Anoden angeordnet, haben einen schmalen rechteckigen Querschnitt u. sind auf der den Anoden zugewandten Breitseite mit Emissionsmasse versehen. Zwischen den Kathoden sind an ihrer Schmalseite Abschirmelektroden angeordnet. (Schwz. P. 229 730 vom 16/11. 1942, ausg. 1/2. 1944. D. Prior. 28/3. 1942.) Streuber

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Elektronenröhre mit einem Elektrodensystem mit wenigstens einer photoelektrischen Elektrode und wenigstens einer Sekundäremissionselektrode.* Auf der Unterlage der beiden Elektrodenarten ist eine Schicht aus einer Legierung vorhanden, die mindestens aus einem der Alkalimetalle u. mindestens einem der Elemente mit Atomnummern höher als 15 der Gruppe Vb des period. Syst. der Elemente besteht, derart, daß das Verhältnis der Gesamtmenge Alkalimetall zur Gesamtmenge des anderen Legierungsbestandteils auf der photoelektr. Elektrode größer als auf der Sekundäremissionselektrode ist. (Schwz. P. 228 761 vom 12/11. 1941, ausg. 1/12. 1943.) Streuber

IV. Wasser. Abwasser.

Armin Graupner, *Wasserformel und Wasserstern — eine abgekürzte Kennzeichnung nutzbarer Wasservorkommen.* Vorschlag zur Kennzeichnung von Wasservorkk. durch festliegende Aufeinanderfolge von Buchstaben u. Zahlen, die Herkunft, Sitz, Beschaffenheit, Menge u. Aufbereitung, bei Grundwasser auch Alter u. Art des Speichergesteins angeben, u. durch graph. Darst. mit Hilfe eines Achsenkreuzes. (Z. prakt. Geol. 52. 23—28. März 1944. Berlin.) Manz

J. Dillwyn Joseph, *Wasserfilterung für industrielle Zwecke.* Erläuterung offener u. geschlossener Filteranlagen ohne/mit Vorflockung mit Chemikalien in Anlehnung an engl. Konstruktionen. (Text. Manufacturer 70. 176—79. Apr. 1944.) Manz

J. Dillwyn Joseph, *Mechanische Wasserfilterung.* Inhaltlich ident. mit der vorst. ref. Arbeit. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 115. 433—37. 21/4. 1944.) Manz

—, *Entsalzung. — Neues Verfahren der Betriebswasseraufbereitung.* Hinweis auf das bekannte Entsalzungverf. durch Austausch zur Verwendung in Textilbetrieben. (Silk and Rayon 18. 435. April 1944.) Manz

J. Leick, *Über Sodaspaltung im Kesselwasser. Ergebnisse neuerer Untersuchungen.* Die Sodaspaltung ist nicht unmittelbar vom Druck abhängig, setzt früher ein u. ist weitgehender als die bekannten Spaltungskurven erwarten lassen. In Verdampfern werden bei 2—3 atü bis 100%, im Kleinvers. bei längerem Kochen unter Atmosphärendruck u. zeitweiligem teilweisen Ablassen u. Nachspeisen einer Sodalsg. mit 100 mg/l Na_2CO_3 41—47%, in Kesseln im allg. 70—100% erreicht. Bei der Berechnung ist der in den Alkalitätswerten mit erfaßte Geh. an Phosphat u. organ. Säuren durch Rücktitration der durch Auskochen von CO_2 befreiten Proben zu berücksichtigen; eine Korrektur für den Silicatgeh. des Kesselwassers ist mangels Kenntnis der Bindung der SiO^2 derzeit nicht möglich. (Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. 24. 229—32. Dez. 1943. Berlin-Karlshorst.) Manz

G. Batta und Edm. Leclerc, *Die Bildung des Kesselsteins.* Übersichtsbericht unter bes. Berücksichtigung der Unterss. von Stumper. (Mém. Assoc. Ing. École Liége 1943. 248—50. Lüttich, Univ.) Hentschel

Stuve Mörtsell und Torsten Jensfelt, *Schlammabsitzuntersuchungen.* I. Das Absitzen des Schlammes aus Abwässern von Anreicherungsbetrieben wird eingehend untersucht, zum Vgl. auch das Absitzen von Schlämmen aus reinen Mineralien. Als Maß für die Absitzgeschwindigkeit wird der Absitzindex (Zeit in Sek. für das Absinken der Hauptschlammgrenze um 1 cm) errechnet, dessen Änderungen zugleich mit denen des Schlammgeh. im Klarwasser in Abhängigkeit von der Anfangskonz. des Schlammes, den Dimensionen der Schlammsäule, der Korngrößenverteilung, der Temp. u. dem p_H untersucht werden. Die elektr. Leitfähigkeit u. der Elektrolytgeh. des am Absitzen teilnehmenden W. u. Einfl. eines Zusatzes von Elektrolyten werden geprüft. (Jernkontorets Ann. 127. 169—244. 1943.) R. K. Müller

Arthur Künzel-Mehner, *Behandlung von Gerbereiabwasser mit Eisenchlorid.* (Vgl. C. 1943. II. 356.) Die chem. mechan. Behandlung der schwierigen Gerbereiabwässer ist aussichtsreich u. wirtschaftlich tragbar. Eine unterbrochene Behandlung der gemischten Abwässer mit $FeCl_3$ ergibt eine gute Klärung u. einen klaren S-freien Ablauf. Durch Zusatz von 200—500 g $FeCl_3$/cbm Abwasser wird der günstigste p_H-Wert von 5—7 erreicht. Die Kosten können durch Ersatz des größten Teiles des $FeCl_3$ durch billige Abfallsäure gesenkt werden. Der günstigste p_H-Wert liegt dann bei etwa 4,5. Die Beseitigung des Schlammes mittels Vakuumtrommelfiltern u. Verbrennung ist möglich (ausführliche Tabellen u. Kurven.). (Gesundheitsing. 67. 73—78. 11/3. 1944. Bitterfeld.) Mecke

N. Černozubov, D. Filipović und J. Stavel, *Untersuchung von Oberflächenwasser und Abwässern mittels des Wismutsulfit-Nährbodens nach Wilson und Blair auf Salmonella typhi und andere Salmonellabakterien.* Von 221 Proben Kanal- u. Oberflächenwasser wurden in 102 Proben Typhuskeime allein oder zusammen mit Paratyphus-B bzw. anderen Bakterien der Salmonellagruppe gefunden. Dabei wurde ein neuer Salmonella-Typ isoliert, dessen Antigenstruktur Salmonella Reading u. Salmonella Saint Paul nahe steht. Typhus- u. Paratyphuserreger sind ständig im ganzen städt. Kanalisationsnetz bis zur Mündung des Hauptsammlers in die Save vorhanden, das aus den Krankenhäusern u. von Keimträgern verseucht wird. Die direkte Aussaat von Wasserproben durch Verdunsten von 0,2—2,0 ccm an der Oberfläche der Wismutsulfitplatten nach Wilson u. Blair ergibt die besten Ergebnisse. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 125. 493—509. 23/3. 1944. Zagreb, Hygien. Inst.) Manz

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

—, *Einfluß der Verarbeitung auf Eigenschaften von Gußgrundemails.* Aus einer, mit Verss. belegten Übersicht ergibt sich, daß nicht nur die Mühlenversätze als chem. Veränderung der Emails, sondern auch die Behandlung bei der Weiterverarbeitung, bes. die Mahlung u. Trocknung auf das Verh. bzw. die Eigg. der Emaildecke einwirken, u. daß dabei nicht nur die Grundemails, sondern auch die Deckemails entsprechend beeinflußt werden. Bei der Verarbeitung können außerdem der W.-Zusatz zur Mühle, das Mahlvol., die Größe der Mühle, die Mahldauer, die Zähigkeit des Emailschlickers, das Stehvermögen des Schlickers, die Abstehzeiten, die Brenndauer u. die Temp., die Abkühlverhältnisse nach dem Brennen sowie die Art u. Wrkg des Dekapiervorgangs die Ergebnisse des Emaillierens sehr stark verändern. (Glashütte 74. 64—66. 8/6. 1944.) Platzmann

—, *Farbemails.* Nach grundsätzlichen Erörterungen über die Art der benötigten Farboxyde wird empfohlen, Versuchsmahlungen in der Bloch-Rosetti-Mühle vorzunehmen. Vorbedingung zu guten Ergebnissen ist genaue Einwaage, wobei die Empfindlichkeit der Waage bei 5 mg liegen soll. (Emailwaren-Ind. **21**. 29—32. 20/4. 1944.) Platzmann

Wilhelm Iwanoff, *Seide, Wolle und Gewebe aus Glas.* Überblick über Entw., Herst. u. Eigenschaften. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] **21**. 258—60. Mai 1943.) R. K. Müller

E. H. Fischer, *„Prestit"-Porzellan nach verbessertem Naß-Trocken-Verfahren.* Prestit ist ein nichtporöses Porzellan für Elektrozwecke. Die Körper werden durch Pressen hergestellt. Das neue Verf. der Pulverpressung verbindet die elektr. u. mechan. Widerstandsfähigkeit des Materials, die beim Gießen von Schlämmen erzielt wird (Ceram. Ind. **37**. 62—64. 1941. Derry, Pa., Westinghouse Electric & Mfg. Co.) Platzmann

M. F. Goudge, *Brucit-Magnesit.* Aus brucit. Kalkstein wird in Wakefield (Quebec) ein bas. feuerfestes Material gewonnen, wobei der Brucit-Geh. (Magnesiumhydroxyd) etwa 29% des Gesteins ausmacht. Es wird die Gewinnung u. Aufbereitung, sowie das Brennen u. Hydratisieren beschrieben. Die Trennung von Kalk u. Magnesia erfolgt mittels Luftsichtung. Die gewaschenen u. getrockneten Magnesitkörner werden zur Herst. bas. feuerfester Stoffe verarbeitet u. verwendet in Konvertern u. elektr. Öfen der Kupfer-, Nickel- u. Stahlindustrie. (Refractories J. **20**. 149—52. April 1944. Ottawa, Canada, Industrial Minerals Div., Bur. of Mines.) Platzmann

F. H. Clews, H. M. Richardson und A. T. Green, *Die Wirkung der Alkalien auf feuerfeste Stoffe.* (Vgl. C. **1943**. II. 60). Wie an einem bes. Vers. gezeigt wird, ist die durch geschmolzenes KCl auf einen feuerfesten Tonerdestein bei 1000° bedingte Ausdehnung hinreichend, um Rißbldg. hervorzurufen. In weiteren Verss. wurde ein Silica- u. Tonerdestein mit verschied. Mengen Na- u. K-Salzen imprägniert, verschied. lange Zeit auf 1000° erhitzt u. dabei die Druckfestigkeit bei 1000° gemessen. Dabei zeigte das SiO_2-haltige Material infolge der Flußmittelwrkg. der Salze eine erhebliche Festigkeitsverminderung. Diese schien mit der Menge an aufgenommenem Na_2O u. K_2O u. mit der Längenausdehnung in Zusammenhang zu stehen. Die Na-Salze verursachen eine größere Festigkeitsabnahme als die K-Salze. Dagegen schien die Ggw. an unverändertem Salz die Druckfestigkeit bei 1000° nicht zu beeinflussen. Der bei 1000° mit Na-Salzen behandelte Tonerdestein zeigte deutliche Erweichung, während der mit K-Salzen behandelte infolge Brüchigkeit versagte. Diese Ergebnisse werden mit der Phasenregel u. den Werten für die Deformation der Segerkegel u. dem Diagramm der tern. Systeme SiO_2-Al_2O_3-Na_2O bzw. SiO_2-Al_2O_3-K_2O in Beziehung gebracht. Ferner wurden Versuchskörper, die aus Mischungen von Na-Aluminat mit geglühter Tonerde bzw. Sillimanit oder geglühtem Kaolin geformt wurden, bei 1000—1400° geglüht u. ihre Längenänderungen gemessen. Es traten hierbei Vol.-Vergrößerungen auf, wenn die Versuchsbedingungen eine Rk. ohne Verflüssigung gestatteten, u. Vol.-Verminderungen, wenn die Reaktionsbedingungen eine teilweise Verflüssigung zuließen. (Trans. Brit. ceram. Soc. **42**. 209—20. Nov. 1943.) Hentschel

E. J. Kohlmeyer, *Über den Futterverschleiß von Drehschmelzöfen.* Es werden die einzelnen Faktoren, welche die Geschwindigkeit des Lösevorgangs beeinflussen, im einzelnen besprochen, u. zwar: 1. die Temp. der beheizenden Flamme, 2. die Schmelztemp. des zu schmelzenden Gutes, 3. die Struktur u. der F. des Futters, 4. die Viscosität der erschmolzenen Schlacke, 5. die Lösegeschwindigkeit des Futters in der Schlacke, 6. die Kontaktfläche mit dem Ofeninhalt. (Metall u. Erz **41**. 99—101. Mai 1944. Berlin-Charlottenburg.) Platzmann

Wassil P. Bogojeff, *Zementerzeugung im Schachtofen.* In einem Schachtofen wird aus natürlichen Vorkk. von Mergel u. Kalkstein mit Anthrazit als Brennstoff ein brauchbarer Klinker hergestellt. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] **21**. 297—302. Juni 1943.) R. K. Müller

R. Ward, *Die Verwendung von Zementen beim Bau chemischer Fabriken.* I. *Eigenschaften und Anwendungen.* Es wird zunächst ein allg. Überblick gegeben über die in der Industrie zur Verfügung stehenden Materialien, u. zwar 1. über die hydraul. erhärtenden Zemente (Portland- u. Tonerdezement), 2. über säurebeständige Kitte auf der Grundlage lösl. Alkalisilicate, 3. über Gummilatex u. Harzkitte, 4. über Kitte. Bei der Wahl der Mittel ist zunächst eine genaue Kenntnis der chem. u. physikal. Eigg. der Stoffe erforderlich. Weiter ist es notwendig, die genauen Beanspruchungsbedingungen zu kennen; z. B. muß man wissen, ob man eine säurebeständige Konstruktion mit W.

waschen darf. Die mit Silicat gebundenen Kitte dürfen nur mit Säure u. nicht mit W. gewaschen werden. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 20. 71—74. Febr. 1944.)
Platzmann

R. Ward, *Die Verwendung von Zementen beim Bau chemischer Fabriken. II. Hydraulische Zemente.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bericht über die Verwendung von Portlandzement u. Tonerdezement beim Bau chem. Fabriken. Die Verwendung erfolgt vornehmlich für Mörtel im Mauerwerk u. als Beton für Maschinen- u. Baufundamente. Bes. Wert ist auf die chem. Zus. der Zuschlagstoffe, ihre Gestalt u. Körnung zu legen; z. B. soll kein kalksteinhaltiger Zuschlag verwendet werden, wenn agressive Wässer sauren Charakters mit der jeweiligen Konstruktion in Kontakt kommen. Vorsicht ist bes. geboten, wenn der p_H-Wert der mit dem zementgebundenen Bauteil in Berührung kommenden Agenzien unter 7,0 fällt. Bei Einw. saurer Lsgg. ist Vorbedingung, für Ablauf zu sorgen, weiter für gute Reinigung u. endlich für Zugänglichkeit aller mit der Säure in Verb. kommenden Stellen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 20. 201—05. April 1944.)
Platzmann

J. Bolomey, *Wahl der Betoncharakteristika und Betonkontrolle auf den Baustellen.* Folgende Kontrollen sind auf der Baustelle durchzuführen: 1. Best. der Zus. des Betons (Ausbeute), 2. Best. der D. des Betons mittels genauer Wägung des in das Behältnis gegebenen W., u. dann der Wägung des Behältnisses nach der Füllung mit W. u. Beton, 3. Entnahme von Mörtelproben in Prismen aus dem Beton, gegebenenfalls Entnahme von Würfeln oder Prismen in größeren Dimensionen des Betons, 4. Entnahme u. Aufbewahrung des verwendeten Zements in Metallbüchsen, 5. Kontrolle der Einbringung des Betons u. der Erhärtungsbedingungen. (Bull. techn. Suisse romande 70. 13—21. 22. 1. 1944. Lausanne, Univ., Ingenieurschule.)
Platzmann

—, *S-Zement in Anwendung für maschinengestampfte Betonrohre.* Bei Verwendung von S-Zement ist die Zementmenge etwas höher zu wählen als bei Portlandzement, der Mörtel darf nicht zu trocken sein. (Beton-Tekn. 9. 48—51. Juni 1943.)
R. K. Müller

Werner Kosack, *Die Kontrollanalyse der frischen Betonmischung unter Anwendung eines titrimetrischen Verfahrens zur Bestimmung des Zementgehaltes.* Bei der laufenden Überwachung der Betonbereitung besteht die Kontrolle der Mischung in der Auswasch- u. der Trockenprobe, wodurch sich die Charakteristik des Mischungsaufbaues zwar nicht vollständig, aber in einem für die gewöhnlichen Fälle der Praxis meist hinreichenden Umfang nachprüfen läßt. Unter bes. Verhältnissen, z. B. zur stichprobenartigen Überwachung in der Betonwarenfabrik, in der in einer zentralen Mischanlage laufend eine Vielzahl von Spezialmischungen mit verhältnismäßig feinen Differenzierungen in der Zus. erzeugt wird, oder als Sonderfall auf der Baustelle sowie bei Versuchsarbeiten macht sich jedoch oft der Wunsch nach einer vollständigen u. unmittelbaren Best. der Kenngrößen (Zementgeh., W.-Geh., u. Kornaufbau der Zuschläge) einer vorgelegten, fertigen Betonmischung geltend. Für derartige Fälle bietet die titrimetr. Best. des Zementgeh. in Verb. mit der auf dem 0,2 mm-Sieb vorgenommenen Auswaschprobe u. der üblichen Trockenprobe die Möglichkeit einer vollständigen Analyse der Mischung. Der bes. Vorteil der Untersuchungsmeth. liegt in der wesentlich größeren Einfachheit, Schnelligkeit u. Genauigkeit des Verf. im Vgl. zu den bisher üblichen Methoden der Zementgeh.-Bestimmung. Es wird darauf hingewiesen, daß für die maßanalyt. Ermittlung des Zementgeh. bei säurelösl. Feinstoff in den Zuschlägen naturgemäß dieselben Einschränkungen gelten wie für alle chem. Verff. zur Zementgeh.-Best. bei Vorliegen säurelösl. Zuschläge. Auch bei der Analyse von erhärtetem Beton dürfte die Anwendung der titrimetr. Best. des Zementgeh. von Vorteil sein. (Zement 33. 27—33. März/Apr. 1944.)
Platzmann

Elektroschmelzwerk Kempten A. G., München, *Herstellung von Hartstofformlingen* durch Erhitzen eines pulverförmigen Gemisches von feinkörnigem Borcarbid u. Diamantstaub oder -splittern bis zur beginnenden Sinterung des Borcarbides. Die Sinterung erfolgt bei Unterdruck. (Dieser wird erhalten durch Umsetzung eines im Sintergefäß enthaltenen Gases, welches sich mit einem im Gefäß befindlichen Stoff zu einer gasförmigen Verbindung umsetzt.) (Schwz. P. 228 127 vom 24/1. 1942, ausg. 16/10. 1943. Zus. zu Schwz. P. 224 920; C. 1943. II. 2207.)
Bewersdorf

Licentia Patent-Verwaltungs-G. m. b. H., Berlin, *Vakuumdichte Verbindung zwischen Metallen und silicathaltigen keramischen Körpern.* Die Verb. wird durch Aufschmelzen von Silber bewirkt, das (0,05—1%) Silicium enthält. Bei Magnesiumsilicaten (Steatit) arbeitet man am besten in reduzierender Atmosphäre (da aus diesen Verbb.

beim Erhitzen Sauerstoff freigemacht wird) oder im Vakuum; bei Porzellan arbeitet man in oxydierender Atmosphäre. (Holl. P. 54 195 vom 9/10. 1937, ausg. 15/4. 1943. D. Prior. 13/10. 1936.) Streuber

Carlo Carraro, Terni, *Herstellung von feuerfestem Material für den Bau von Öfen, z. B. für die Stahl- und Glasgewinnung* durch Mischen von zerkleinertem sogenanntem nicht plast. Material, z. B. Schamotte (bis zu 95%) mit einem anorgan. oder organ. plastifizierenden Bindemittel, wie Melasse, Sulfitablauge, $MgOCl_2$, Dextrin, Ton, Kaolin (4—8%) u. Entwässern der Mischung. (It. P. 395 240 vom 15/1. 1942.) Bewersdorf

August Woerner in Süßen, Württ., *Unter Zusatz von Schwerspatpulver hergestellte Schwefelgußmasse.* Schwefelgußmasse aus einem geschmolzenen Gemisch von 1 (Gewichtsteil) Schwefel u. 3 eines Gemenges von Schwerspatpulver (3 Raumteile), -grieß (2 Raumteile) u. -korn ($1^1/_2$ Raumteile). (D. R. P. 742 176 Kl. 80b vom 18/2. 1941, ausg. 27/11. 1943.) Bewersdorf

Carl Zinn, Frankfurt a. M., *Vermeidung von Hohlräumen in Schwefelgußmassen.* Es werden massive oder hohle Metallteile in geringer Entfernung voneinander eingegossen, auch erstarrte Form- oder Gußstücke aus Schwefelgußmasse können in die Form gebracht u. um egossen werden, wobei ein so schnelles Krystallisieren des Schwefels erreicht wird, daß es zu Hohlräumen nicht kommen kann. Das Ausgießen der Formen geschieht schichtweise. (D. R. P. 743 135 Kl. 80b vom 14/6. 1942, ausg. 18/12. 1943). Bewersdorf

Robert Ward und **Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, England, *Säurebeständiger Mörtel* aus einem wasserlösl. Silicat mit Zuschlagstoffen (Sand, Kies, säurebeständigen Ziegelbrocken) u. einem Abbindebeschleuniger (Kalium- oder Natriumoleat, -stearat, -palmitat) unter teilweiser Freimachung der Fettsäure durch eine stärkere Säure. Z. B. bringt man ein trockenes Kies-Sand-Ziegelmehlgemenge in eine Lösungsmischung aus Natriumsilicat u. Kalium-Natriumoleaten ein. Nach weiterer Zugabe von Äthylacetat formt man aus dem Mörtel Platten, die nach dem Abbinden u. Erhärten mit HCl in Berührung gebracht werden. (Dauer etwa 2 Stdn.) Dann werden die Platten mit W. abgespült. (E. P. 535 739 vom 18/10. 1939, ausg. 15/5. 1941.) Bewersdorf

Berliner Kalksandsteinwerke Robert Guthmann G.m.b.H., Niederlehme, *Gasbeton* vom Raumgewicht 0,6—1,3 t/cbm mit in sich geschlossenen Poren kleiner als 0,5 mm Durchmesser. Zur Erzeugung der Poren in der Mörtelmischung werden gasentwickelnde Stoffe (Aluminiumpulver) in extrem feine Verteilung gebracht u. oberflächlich festhaftend mit in der Mörtelmischung vorhandenen Teilchen während der Gasentwicklung verbunden (z. B. Vermahlung mit dem Sand des Mörtels). (Schwz. P. 227 763 vom 6/1. 1941, ausg. 16/9. 1943.) Bewersdorf

Nagybatony-Ujlaki Egyesült Imparmüvek Reszvenytarsasag, Budapest, Ungarn, *Herstellung von Asbestzementschieferplatten mit verbesserter Biege- und Stoßfestigkeit.* Zu einem Mörtel aus Zement u. Asbestfasern werden 10—20 Gewichts-% (bezogen auf Zement) Diatomeenerde u. 15—30 Gewichts-% (bezogen auf Zement) verseifbare organ. Säuren (Fett-, Harz- oder Naphthensäuren) in Form einer alkal. Emulsion hinzugefügt u. nach Verdünnung mit W. in einer Papierbreimaschine verarbeitet. Bis zu 30% der Zementmenge kann durch Traß ersetzt werden. (E. P. 536 724 vom 23/8. 1939, ausg. 19/6. 1941. Ung. Prior. 5/10. 1938.) Bewersdorf

Otto Kunze sen., Schortewitz über Köthen, Anhalt, *Herstellung von Bauplatten* aus einer Mischung von 20—30 (Teilen) Schlacke, 42—45 Gips, 16—18 Lehm, 24—30 Fasern (z. B. Sägespäne, Baumrinde), 11—16 Wasserglas (28—30° Bé) u. 5—8 Eisenoxyd unter Anwendung eines hohen Preßdruckes, so daß eine außerordentliche Festigkeit der Platten u. eine vollkommen glatte Oberfläche erzielt wird, während alles zum Abbinden nicht erforderliche W. fast restlos aus den Platten ausgeschieden wird, so daß das Trocknen der Platten beschleunigt wird. Als Kittmasse zur Verb. der Platten auf der Baustelle findet ein Mörtelbrei Verwendung, der aus einem trockenen Gemisch aus Gips, Lehm u. Fasern mit Wasserglas hergestellt wird. (D. R. P. 745 907, Kl. 80b vom 31/8. 1941, ausg. 5/5. 1944.) Bewersdorf

Paul Welker, Oberwil (Baselland), Schweiz, *Zwischenwandplatte* aus drei Schichten, bei der die beiden Außenschichten aus mehreren aneinandergefügten Wandverkleidungsplatten bestehen, für die verbindende Zwischenschicht findet schallisolierendes Material (Kork) Verwendung. (Schwz. P. 227 756 vom 30/6. 1942, ausg. 16/9. 1943.) Bewersdorf

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

—, *Verschiedene Eigentümlichkeiten der Nichteisengießereitechnik.* Beschreibung des Einfl. verschied. Gießverff., bes. des Materials u. der Konstruktion der Gießform, auf die Qualität des Gußkörpers (Porosität, Dichte, Oberfläche, Festigkeit, Maßhaltigkeit, Kantenschärfe usw.) u. auf die Betriebskosten (Durchsatz, Nachbearbeitungszwang), sowie der Abhängigkeit verschied. gießtechn. Punkte von der Art des Gußmetalles (Magnesium-, Aluminium- u. Zinklegierungen, Messing u. Bronze). (Metal Ind. [London] 62. 322—24. 21/5. 1943.) G. GÜNTHER

—, *Die Schmiedgießerei mit weißem Kern.* Das Verf. gliedert sich in zwei Stadien. Im ersten wird das Metall geschmolzen, während im zweiten die Schmiedbarkeit durch Verminderung des C-Gehalts bewirkt wird. Die für das zweite Verf. üblichen Feuerungen, der Ardenner Ofen mit Koksfeuerung u. zweiseitigem Rost an der Herdsohle, der mit Staubkohle befeuerte Halbgasofen u. der kontinuierlich arbeitende Kammerofen, werden beschrieben. Zur Desoxydation bzw. Entcarbonisierung wird in kleine Stücke zerkleinerter Hämatit verwendet. Das schmiedbare Metall soll folgende Eigg. aufweisen: 1. Zugfestigkeit 38 kg, 2. Dehnung 5—8%. (Métallurgie Construct. mécan. 75. Nr. 12. 7—11. Dez. 1943.) PLATZMANN

Franz Roll und **Annemarie Arland**, *Aufbau und Prüfung der Kernbinder.* Besprechung einer Anordnung über Kernbinder, die in 3 Gruppen (Kern- u. Anspritzöle sowie Naß- bzw. Trockenbinder) unterteilt sind. Grundsätzlich unterscheiden Vff. noch natürliche bzw. künstliche anorgan. bzw. organ. u. Haupt-, Zusatz- bzw. Abfallstoffe. Anforderungen an Kernbinder u. Kerne (im Grünzustand, beim Luft- bzw. künstlichen Trocknen, nach dem Trocknen u. beim bzw. nach dem Gießen). Prüfvorschriften. (Gießerei 30. 272—75. Dez. 1943.) POHL

H. J. Forsyth, *Einfluß der Temperatur auf den Stahlwalzwerkbetrieb.* Durchgeführte Unterss. über den günstigen Einfl. der Hochtemp.-Vorerhitzung von Gußstücken auf den Walzwerkbetrieb ergaben große Zeiteinsparungen bei einer Temp.-Steigerung von 1090 auf 1205° (75% der eingesparten Zeit entfielen auf die Temp.-Steigerungen von 1090 auf 1140°). Die meisten Oberflächenfehler treten bei Sorten mit $<0{,}25\%$ C auf. Die Ausmaße der schädlichen Beeinfl. durch den S-Geh. hängen vom jeweiligen C- u. Mn-Geh. ab. In Ausgleichgruben konnte durch Steigerung der sonst üblichen Temp. von 1260—1290 bzw. 1290—1315° für Stähle mit 0,2%ig. C-Geh. bzw. darunter auf entsprechend 1300—1330 bzw. 1315—1345° eine 34 bzw. 17%ig. Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit erzielt werden. Die Temp.-Steigerung ist günstiger als die Arbeitszeitverlängerung. Beträchtliche Oberflächenverzunderungen, -abbrand usw. wurden $>1330°$ nur bei langen Arbeitsdauern beobachtet. (Iron and Steel 17. 152—56. Nov. 1943.) POHL

C. R. Austin, W. S. Van Note und **T. A. Pualen**, *Die Härtbarkeit hypereutektischen Stahls.* Kurze Besprechung einer Arbeit der Vff. (aus Trans. American Society for Metals 21. 517), in der der Einfl. von in Mengen bis zu 0,5% zugesetzten Komponenten (Ni, Cu, Si, Mn, Al u. Cr) auf die Härtbarkeit eines reinen hypereutekt. Stahls beschrieben wird. (Metallurgia [Manchester] 29. 227. Febr. 1944.) G. GÜNTHER

—, *Mitteilungen zu „Ermüdungsteste an Baustahlblechen und -stangen, die von stumpfgeschweißten Kesselplatten geschnitten wurden".* Ausführliche Diskussionen von **C. H. Davy, G. A. Hankins** u. **E. J. Heeley**, zu der C. 1943. II. 180 referierten Arbeit von **Nea** u. **Whitman** sowie Antworten der Vff. darauf. (Instn. mechan. Engran., J. Proc. 145. 228—31. Okt. 1941.) G. GÜNTHER

Wilhelm Kuntze, *Prüftechnische Bewertung von Baustählen.* Die Gestaltsprödigkeit erklärt sich daraus, daß durch eine Verfestigungsfähigkeit des Werkstoffs der stark anwachsende Widerstand an der meist verformten Stelle die Mitverformung auch des Nachbarabschnitts mit größerem Querschnitt bedingt. Ihr unterliegen daher neben Stählen mit geringer Verfestigungsfähigkeit mitunter auch solche mit großer allg. Verformungsfähigkeit. Sie wird am sichersten durch Messung der Bruchkerbeinschnürung erfaßt, die zusammen mit der Sehnigkeit sowie Umwandlungsträgheit (nach WERNER der Quotient der Kerbzähigkeit längs u. quer sowie die Neigung zur Umwandlungsunterbrechung) als Maßstab der Schweißbarkeit dienen kann. Letztere wird auch durch den Anrißbiegewinkel (Winkel beim 1. sichtbaren Anriß des Stahls, nicht der Raupe!) gut gekennzeichnet (bei 40 mm-Blech wird sein Grenzwert mit 40° angegeben), während die Bruchbiege- u. Durchbruchwinkel weniger verläßliche Gütemaßstäbe sind. (Arch. Eisenhüttenwes. 17. 127—35. Nov./Dez. 1943.) POHL

Rudolf Schäfer, *Stahlfehler.* Einblick in das Gebiet der Stahlfehler, ihre Ursache, Beseitigung u. Prüfung. Fehler an Baustählen hauptsächlich Schlackengehalt, Flocken-

empfindlichkeit, starke Zeilenbildung, ungenügende Vergütungsbrüche, Risse u. Oberflächenfehler. Fehler an Werkzeugstählen: ungenügende Härteeigenschaften u. geringes Härteintervall, Überhitzungen u. Weichhaut, Zerschmiedung, Risse u. Oberflächenfehler. (Anz. Maschinenwes. 66. 1—4. 1/4. 1944.) FRICK

E. H. Kelton, *Ermüdungsprüfungen an Zinklegierungsspritzguß.* Beschreibung von Ermüdungstesten an Spritzguß aus den Legierungen *Zamak*-2, -3 u. -5 (3,5—4,5(%) Al, 2,5—3,5 bzw. max. 0,10 bzw. 0,75—1,25 Cu, 0,02—0,10 Mg, 0,1 Fe, 0,007 Pb, 0,005 Sn, 0,005 Cd u. Rest Zn). Sechs Monate bei n. Temp. gealtertes Material hatte die besten Ermüdungseigenschaften. Röntgenograph. Unterss. zeigten in allen Fällen gute Homogenität der Materialien. Geringe Oberflächenfehler waren verschiedentlich von sehr großem Einfl. auf die Prüfungsergebnisse, bes. da, wo die Art der Alterung zu Korrosionserscheinungen an diesen Fehlerstellen geführt hatte. (Metallurgia [Manchester] 29. 224—25. Febr. 1944.) G. GÜNTHER

—, *Sandguß von Kupfer-Silicium-Legierungen.* Übersicht über die Technik des Sandgusses von *Kupfer-Silicium-Legierungen*. Herst. der Gußform, Erschmelzen des Metalls (App., Flußmittel, Desoxydierung, Schmelzvorgang) u. Gießvorgang. (Metal Ind. [London] 63. 310—11. 12/11. 1943.) G. GÜNTHER

—, *Sandguß von Manganbronze.* Übersicht über die Technik des Sandgusses von Manganbronze. Auswahl des Sandes, Herst. der Gußform, Schmelzen (App., Flußmittel u. Schmelzvorgang) u. Gießvorgang. (Metal Ind. [London] 63. 361—62. 3/12. 1943.) G. GÜNTHER

V. Kondic, *Dichte von Metallformguß-(chill) und Sandgußbronzen.* Vf. bespricht die Vorgänge in der Erstarrungsfront beim Gießen von *Bronzelegierungen* u. leitet daraus die beim Guß sich ergebenden Unterschiede in der D. der einzelnen Zonen des Gußkörpers ab. (Metal Ind. [London] 63. 261—63. 22/10. 1943.) G. GÜNTHER

—, *Kupfer-Antimon-Nickel-Getriebelegierung.* Nach einer Veröffentlichung der HAMILTON GEAR AND MACHINE COMPANY, Toronto, Canada, soll eine zinnfreie Getriebebronze der Zus. 7—8(%) *Sb*, 1,5—2,5 *Ni*, Rest *Cu* den für diesen Zweck gebräuchlichen Legierungen überlegen sein. Verss. eines Kommitees des INSTITUTE OF BRITISH FOUNDRYMEN ergaben, daß diese Legierung nicht durchweg die Zinnbronzen ersetzen kann, obgleich sie für gewisse Getriebe u. Lageroberflächen brauchbar ist. Bereits großtechn. durchgeführte Gießverss. u. ihre Ergebnisse werden beschrieben. (Metal Ind. [London] 63. 50—52. 23/7. 1943.) G. GÜNTHER

—, *Kupfer-Antimon-Nickel-Getriebelegierung. Diskussion des I. B. F.-Berichtes.* Ausführliche Diskussion mehrerer Autoren zu der vorst. ref. Arbeit. (Metal Ind. [London] 63. 106—08. 13/8. 1943.) G. GÜNTHER

Harold J. Roast, *Antimon-Bronze.* Auf Grund von Mitt. anderer Autoren über *Kupfer-Antimon-Nickel-Legierungen* (vgl. vorst. Ref.) stellte Vf. verschied. Sb-haltige Bronzen her u. untersuchte ihre mechan. Eigenschaften. Danach kann Vf. die *Cu-Sb-Ni-Legierungen* nicht als Getriebe- oder Lagerwerkstoffe empfehlen, wohl aber (wenigstens als Lagerwerkstoff) eine *Cu-Sb-Pb-Legierung* mit 7% Sb u. 15% Pb. (Metal Ind. [London] 63. 105—06. 13/8. 1943.) G. GÜNTHER

H. G. Williams, *Federverhalten von Beryllium-Kupfer-Draht und -Streifen.* Besprechung des Einfl. von Wärmebehandlungen auf die Eigg., bes. auf die Feinstruktur, von *Beryllium-Kupfer.* (Metal Ind. [London] 63. 165—68. 10/9. 1943.) G. GÜNTHER

M. L. Holt und **M. L. Neilsen**, *Elektrolytische Niederschlagung von Nickel-Wolfram- und Eisen-Wolframlegierungen.* Vff. gelang es, eine W-arme (5—10%ig.) Ni-W-Legierung aus WATTschen Vernickelungsbädern unter dem Zusatz geringer Na-Wolframatmengen herzustellen. Hierbei sind bestimmte (nicht angegebene) Werte von Temp., p_H u. Strom-D. einzuhalten, da die Überzüge sonst schlecht haften u. nichtmetall. Aussehen besitzen. Nach HOLT u. BLACK lassen sich durch gleiche Zusätze aus Ferroammonsulfatbädern Fe-W-Legierungen niederschlagen. Der W-Geh. der Überzüge ist der Temp. unmittelbar u. der Strom-D. bzw. dem p_H umgekehrt proportional. Beste Eigg. weisen sie bei einem W-Geh. des Bads von 1—2 g/l auf. (Metallurgia [Manchester] 29. 280. März 1944.) POHL

G. Hennicke und **Ph. Schneider**, *Die Entwicklung eines neuen Hochleistungs-Niederfrequenz-Induktionsofens zum Schmelzen von Aluminiumlegierungen.* Erläuterung der Faktoren, die für die Leistung eines Induktionsofens maßgebend sind; Beschreibung von Aufbau u. Betrieb eines Niederfrequenzhochleistungsofens für *Aluminium* u. *Al-Legierungen*; Grundlagen für die Berechnung der Transformatoren. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 23. 91—98. 20/3. 1944.) G. GÜNTHER

V. Fuss, *Zur Schmelz- und Warteofenbehandlung des Aluminiums und der Aluminiumlegierungen vor dem Blockguß.* Gegenüberstellung der an Induktionsöfen u. an trockengasbeheizte Öfen zu stellenden metallurg. Anforderungen, der Anschaffungs- u. Betriebskosten u. des Wärmebedarfs. — Mitteilungen über Vereinfachungen des Schmelz- u. Gießverf., über die Verminderung des Abbrands u. die Aufarbeitung der Krätze. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **23**. 101—02. 20/3. 1944.) G. Günther

—, *Sandguß von Aluminiumlegierungen.* I. und II. Übersicht über die Technik des Sandgusses von *Aluminiumlegierungen.* Auswahl des Sandes für die Gußform u. Herst. derselben, Erschmelzen der Legierung, das Gießen, Oberflächenbehandlung des Gußkörpers, Wärmebehandlung zur Verbesserung der mechan. Eigg. sowie Besprechung der hauptsächlichsten Materialfehler, ihrer Gründe u. von Maßnahmen zu ihrer Vermeidung. (Metal Ind. [London[**63**. 242—44. 264—66. 22/10. 1943.) G. Günther

—, *Eine Aluminiumsandgußlegierung, die keine Lösungsbehandlung erfordert.* Beschreibung einer Legierung der Zus. *Zn* 4,8—5,7(%), *Cr* 0,4—0,6, *Mg* 0,4—0,6, *Ti* 0,1—0,25, *Fe* < 1,0, *Cu* < 0,2, *Si* < 0,6, andere Verunreinigungen < 0,05, Rest *Aluminium*, die gegenüber den bisher für Sandguß verwendeten Al-Zn-Mg-Legierungen den Vorteil hat, ohne Lösungsbehandlung (Warmbehandlung mit Abschrecken) ähnl. gute mechan. Eigg. zu haben wie diese mit Lösungsbehandlung. Die Eigg. entwickeln sich nach dem Guß erst durch natürliche oder vorzugsweise künstliche Alterung. Die Korrosionsbeständigkeit der Legierung ist besser als die der bisher verwendeten siliciumfreien Legierungen, aber nicht ganz so gut wie die siliciumhaltiger Legierungen. Röntgenaufnahmen von Gußstücken zeigten gut homogene Struktur auch an krit. Stellen. Die Legierung, deren Vergießung schon großtechn. durchgeführt wird u. die den Namen „Alloy O" führt, ist ausgezeichnet bearbeitbar u. eignet sich sehr gut zur elektrolyt. Oxydation. (Metal Ind. [London] **60**. 24. 9/1. 1942.) G. Günther

W. Schacher, *Metallurgische Fragen beim Silumінguß.* Chem. Zus. des *Silumins* (eutekt. Al-Si-Gemisch mit 12—13% Si), Einfl. des *Eisen*geh. auf die mechan. Eigg. des Silumins u. von *Mangan* als Kompensator für Fe, Einfl. von *Magnesium* zur Erzielung von Aushärtbarkeit. — Besprechung des Schmelzvorgangs, der Ofentypen u. der Beheizungsarten u. ihrer Einfll. auf die Beschaffenheit der Gußkörper mit bes. Berücksichtigung der Folgen von Überhitzungen, Beschreibung der Schwindungsvorgänge beim Erkalten der Schmelze, beim Erstarren der Schmelze u. beim Erkalten des Gußkörpers. — Veredelung des Silumins durch Zugabe von *Natrium* oder von Na-Salzen u. ihr Einfl. auf das Mikrogefüge. — Eigg. der Legierung *Silumin-Beta* (9,5 Si, 0,4 Mn, 0,4 Mg), ihre Wärmebehandlung u. deren Einfl. auf die Mikrostruktur der Legierung. (Gießereipraxis **65**. 31—38. März 1944.) G. Günther

—, *Herstellung und Behandlung von Schliffproben aus Silumin.* Vorschriften für das Schleifen, Polieren u. Ätzen von *Silumin* mit Angabe der mkr. Nachweise für *Fe* (Al_8Si_2Fe), für *Mg* (als Silicid) u. für *Cu* (als Aluminid) nach Silumin-Merkblatt G 00/II MB 55. (Apparatebau **56**. 36—37. März/Apr. 1944.) G. Günther

J. Towns Robinson, *Die Anwendung von Aluminiumlegierungen in Gegenwart und Zukunft.* Vf. bespricht Fortschritte auf dem Gebiet der Anwendung von *Aluminiumlegierungen* bes. im Flugzeugbau u. diskutiert Möglichkeiten, die hierbei gemachten Erfahrungen u. erstellten Einrichtungen nach dem Kriege für Arbeiten für den zivilen Sektor nutzbar zu machen. (Metallurgia [Manchester] **29**. 202—06. Febr. 1944. High Duty Alloys Ltd.) G. Günther

E. G. West, *Bleche und Streifen aus Aluminiumlegierungen im Flugzeugbau.* Beschreibung der Verwendung von teilweise mit Reinaluminium plattierten Blechen u. Streifen aus Aluminiumlegierungen als Deck- u. spannungstragendes Konstruktionsmaterial im Flugzeugbau, bes. für Tragflächen- u. Rumpfverkleidung, am Beispiel eines Avro-Lancaster-Flugzeugs. Die bes. Eignung dieser Materialien in maritimer Atmosphäre wird hervorgehoben. (Metallurgia [Manchester] **29**. 200—20. 230. Febr. 1944.) G. Günther

H. Röhrig, *Holzfaserbruch bei Leichtmetallhalbzeug.* Vf. bespricht an Hand von Abb. die Erscheinungsformen des „Hozfaserbruches" bei Leichtmetallhalbzeug. Es handelt sich hierbei um ein makroskop. Gefüge von Faserbündeln, die in der Preßrichtung schichtweise übereinanderliegen u. durch Zonen körnigen Gefüges getrennt sind. Als Ursachen dieser Erscheinungen wurden zeilenförmige Ausscheidungen festgestellt, die bei *Al-Cu-Mg-Legierungen* in der Hauptsache aus bisweilen Fe- u. Mn-haltigem $CuAl_2$, bei *Al-Mg-Si-Legierungen* aus Mg_2Si u. bei *Al-Mg-Legierungen* aus Al_3Mg_2 bestehen. Die ungleichmäßige Verteilung dieser Ausscheidungen, die wesentlich härter als das Grund-

material sind, führt oft zu Beschädigungen der Bearbeitungswerkzeuge. Durch gießereitechn. Maßnahmen, bes. durch Beschleunigung der Abführung der Erstarrungswärme, lassen sich derartige unerwünschte Strukturen weitgehend vermeiden. (Aluminium 26. 28—29. Febr./März 1944.) G. GÜNTHER

H. Mäder, *Über die Schweißrissigkeit von Leichtmetallen.* Vf. bespricht die Erscheinungsformen der Schweißrissigkeit bei Leichmetallen. Als Gründe hierfür wurden festgestellt: Die Ausscheidungsform intermediärer Phasen, das Vorliegen von Mikrolunkern u. in Verb. damit ungünstige Konstruktion der Schweißverbindung. Schweißrissigkeit als Folge von Ausscheidungsformen gewisser Phasen wird am Beispiel einer *Mg-Mn-Ce-Legierung* erläutert. Hier bilden sich zwischen den Mg-Mischkrystallen $CeMg_9$-Häutchen, längs derer die Risse auftreten. Durch Zulegierung von Al läßt sich die Schweißrissigkeit zum Verschwinden bringen, da sich dann an Stelle von $CeMg_9$ das stabilere $CeAl_2$ bildet, das nicht in zusammenhängenden Häutchen, sondern in Einzelkrystalliten auftritt. Schweißrissigkeit verursachende Mikrolunker treten bes. bei *Al-Mg-Mn-* u. bei *Al-Mg-Legierungen* durch behinderte Gasentbindung auf. Auch diese Erscheinungen können jetzt durch Einführung legierungstechn. Maßnahmen verhindert werden. (Aluminium 26. 30—32. Febr./März 1944.) G. GÜNTHER.

U. Schwedler, *Der NF-Tiegelofen für Magnesiumlegierungen.* Vf. beschreibt die Anforderungen an Schmelzöfen für *Magnesium*-Metalle. In einem Niederfrequenztiegelofen ließen sich die Vorteile des Widerstandstiegelofens mit denen des Induktionsofens vereinigen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 23. 98—100. 20/3. 1944.) G. GÜNTHER

W. K. B. Marshall, *Die Herstellung von schweißbarem Elektronmetall.* — I. *Oberflächenschutz und allgemeine Behandlung.* — II. *Die Bearbeitung.* — III. *Das Schweißen.* Unter den zahlreichen Magnesiumleichtmetallen ist nur die Legierung mit 2% Mn, die außerdem noch die bei Mg-Metallen üblichen Verunreinigungen enthält, schweißbar. Sie trägt in England den Namen *Elektron AM 503.* Vf. beschreibt die Vorschriften für die allg. Behandlung des Metalls, den Oberflächenschutz durch Behandlung mit kalten HNO_3-Bichromatlsgg., Maßnahmen zur Vermeidung von Entflammung des Materials, die Bearbeitung des Materials (Biegen, Pressen usw.) unter bes. Berücksichtigung der dabei einzuhaltenden Tempp., das Gasschweißen (Naht- u. Punktschweißen) des Materials, sowie die Nachbehandlung der Schweißstellen u. ihre Eigenschaften. (Metal Ind. [London] 63. 274—76. 290—92. 306—09. 12/11. 1943.) G. GÜNTHER

W. W. Gilbert und **A. M. Lennie**, *Das Bohren von Magnesiumlegierungen.* Vff. führten Verss. aus zur Feststellung der geeignetsten Bohrer u. Bohrtechnik für *Magnesiumlegierungen.* Die in Tabellenform mitgeteilten Ergebnisse werden ausführlich besprochen. (Metal Ind. [London] 62. 331—32. 21/5. 1943. Michigan, Univ. u. Dow Chemical Company.) G. GÜNTHER

F. A. Fox, *Die metallographische Technik bei Magnesiumlegierungen.* Beschreibung der Vorbereitung der Proben (Schleifen, Polieren u. Ätzen) für die makroskop. u. mkr. Unters. von Magnesiumlegierungen (Reinmagnesium, Elektron, Al-Guß mit Mg-Geh. u. Schmiedelegierungen). (Metal Ind. [London] 62. 391—92. 18. 6. 1943.) G. GÜNTHER

Vincent J. Schaeffer, *Oberflächenabbildungen für das Lichtmikroskop.* Vf. beschreibt die Meth. der Herst. von dünnen Kunststoff-Filmen auf Metalloberflächen, der Ablsg. dieser Filme von der Oberfläche u. der Betrachtung der im Film reproduzierten Oberfläche des Metalls unter dem Mikroskop im Dunkelfeld (seitliches Licht). (Metal Ind. [London] 63. 312—13. 12/11. 1943.) G. GÜNTHER

Bruce Chalmers, *Die zerstörungsfreie Prüfung metallischer Teile.* Zerstörungsfreie Prüfungen an Metallen dienen hauptsächlich dem Nachweis von Hohlräumen (mit Röntgen- oder γ-Strahlen; Bldg. magnet. Pole bzw. Ablenkung eines magnet. Feldes; durch elektr. Widerstand bzw. Induktion; mit der Fluorescenzmeth.; durch Schall- od. Ultraschall-Messungen; durch Dämpfung; Best. der D. oder des Elastizitätsmoduls). Ferner können Prüfungen anderer physikal., mit den mechan. in engem Zusammenhang stehender Eigg. erfolgen; dazu gehören auch Prüfungen an Oberflächenschutzschichten u. der Oberflächenausbildung. (Proc. physic. Soc. 56. 132—47. 1/3. 1944.) HENTSCHEL

R. N. Chapin, *Hart- und Weichlöten.* Kurze Beschreibung neuer Hart- u. Weichlötverff., die vor allem infolge Cu- u. Sn-Verknappung entwickelt wurden. (Metal Ind. [London] 62. 395. 18/6. 1943.) G. GÜNTHER

Geo. F. Beard, *Zinnsparende Lote.* — *Neuere Erfolge kanadischer Forschungen.* Unter dem Zwang der Verhältnisse sind in Kanada drei verschied. Gruppen zinnfreier bzw. zinnarmer Lote entwickelt worden. [Die erste Gruppe (*Silber-Blei-Lote*) kann An-

wendung finden bei Arbeiten an Werkstücken, die hohe Tempp. vertragen, u. eignet sich bes. für Lötungen nach dem Tauchverfahren. Bei Arbeiten, die bei niederen Tempp. ausgeführt werden müssen, bes. auch für Handlötungen, werden *Cadmium-Blei-Lote* empfohlen. Diese beiden Gruppen von Loten dürfen nicht für Nahrungsmittelbehälter, bes. solche für Milch usw., Verwendung finden. Hierfür werden *Zinn-Silber-Blei-Lote* mit 15% Sn empfohlen. Die Verwendung derselben bringt gegenüber den 50/50-Sn-Pb-Loten noch beträchtliche Zinneinsparungen. Das Arbeiten mit diesen neuen Loten, bes. sich daraus ergebende Folgerungen auf dem Gebiet der Flußmittel, werden eingehend besprochen. (Metal Ind. [London] 62. 375—77. 11/6. 1943.) G. Günther

R. L. Dowdell, M. E. Fine, J. F. Elliott und **I. C. Mattson**, *Blei-Arsen-Antimon-Weichlot.* Vff. untersuchten die Möglichkeit, Sn(50)Pb(50)-Lote durch *Blei-Arsen-Antimon*-Mischungen zu ersetzen. Die Abhängigkeit verschied. Eigg. (F., Härte, mechan. Eigg., Lötverh.) von der Zus. wird tabellar. gegeben. Am besten verhielt sich eine Mischung von 0,5(%)As, 12 Sb, Rest Pb. Da die Mischung fast eutekt. ist, ist das Schmelzgebiet klein (Solidus 246°-Liquidus 248°). Die Scherfestigkeit ist mit 8300 lb/sq. in. höher als die von Pb(50)Sn (50). Das Lötverh. ist bei Verwendung von Fe- oder Zn-Lötstab gut, bei Cu-Stäben infolge Bldg. von Cu-Sb-Verbb. ungenügend. (Metal Ind. [London] 62. 389—90. 18/6. 1943. G. Günther

N. P. Inglis, *Einige Bemerkungen über das Schweißen von Nichteisenmetallen.* Besprechung beachtenswerter Punkte, auf die beim Schweißen von *Kupfer*, *desoxydiertem arsenhaltigem Kupfer*, *Kupfer-Zinnlegierungen* mit bis zu 8% Sn, *Kupfer-Nickellegierungen* mit 20 u. 30% Ni, „*Everdur*“ (3 Si, 1 Mn, Rest Cu), *Aluminium* u. von *Nickel* Rücksicht genommen werden muß. (Metallurgia [Manchester] 29. 214—16. Febr. 1944.) G. Günther

—, *Das Schmelzschweißen von bearbeiteten Aluminiumlegierungen.* I—IV. Vf. beschreibt einleitend die allg. Eigg. der *Aluminiumlegierungen*, die Bldg. von Oxydhäutchen beim Schmelzen u. die Entfernung derselben durch Flußmittel, die Kontraktion der Legierungen beim Erkalten nach dem Erstarren u. die dadurch bedingten Spannungen im Material u. den Einfl. von unregelmäßigen Erhitzungen auf die mechan. Eigg. von wärmebehandelten Aluminiumlegierungen u. gibt eine Übersicht über die schweißbaren Al-Legierungen. Verschied. Schweißmethoden werden sehr eingehend im einzelnen besprochen: das Gasschweißen (Typ, Anordnung u. Größe der Flamme, Flußmittel, mögliche Schweißverbb., Einsatz von Füllmaterial in Form von Schweißstäben, Schweißtechnik, Fertigung der Schweißstelle durch Waschen, Behandlung mit wss. HNO_3, mechan. Bearbeitung u. Wärmebehandlung) u. das Lichtbogenschweißen mit Metallelektroden (Art der Elektroden, Strombedingungen, Schweißtechnik u. Fertigung der Schweißstelle). Kürzer behandelt werden: die Kohlebogenschweißung, das *Heliarc*-Verf., die Schweißung mit atomarem Wasserstoff, der Weibel- u. der *Technotherm-Rakos*-Prozeß (Stromdurchgang durch die zu schweißende Verb. bzw. Schweißstelle als 2. Pol). Ferner wird die äußerliche, röntgenograph. u. mechan. Prüfung der Schweißstelle besprochen. (Metal Ind. [London] 63. 326—28. 343—46. 358—60. 375—76. 26/11. 1943.) G. Günther

P. D. Liddiard, *Die Art der Haftung von Fremdstoffen auf Metalloberflächen.* Betrachtung der Probleme der Entfernung von Fremdstoffen von Metalloberflächen auf molekulartheoret. u. kinet. Grundlage. (Metal Ind. [London] 63. 370—72. 10/12. 1943.) G. Günther

—, *Plattierte Leichtmetalle.* Herst., mechan. u. Korrosionseigg., Verformbarkeit u. Anwendungsgebiete von plattierten Leichtmetallen (Leichtmetallverbundstoffen). (Apparatebau 56. Suppl. 2—3. Jan./Febr. 1944.) G. Günther

Kalpers, *Duralplat.* Beschreibung der mechan. u. Korrosionseigg. von *Duralplat* (mit Cu-freier Al-Legierung plattiertes Duralumin) u. Vorschriften für Verarbeitung u. Schweißen desselben. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 41. (24.) 340—41. 10/9. 1943.) G. Günther

—, *Ätzen von Cupal.* Vorschriften für das Ätzen von *Cupal* (kupferplattiertes Aluminium) durch Zweistufenätzung (1. für Cu, 2. für Al) unter bes. Berücksichtigung der chem. Zus. der Ätzbäder für die 2. Stufe. (Cupalmerkblatt Nr. 6.) (Apparatebau 56. Nr. 5/8. Suppl. 2. März/April 1944.) G. Günther

—, *Neue Verfahren der Galvanotechnik*: *Das elektrolytische Beizen.* Vorteile des elektrolyt. Beizens sind Schnelligkeit u. bes. Qualität. (Schleif- u. Poliertechn. 21. 7—8. Jan. 1944.) Hentschel

A. W. Wallbank, *Anodische Behandlung im Kriege.* Überblick über die verschied. anod. Schutzschichten auf Al u. seinen Legierungen nach dem Chromsäure- u. Schwefel-

säure-Verf., ihre Eigg. u. Nachbehandlung. Schwarzfärbung bei Flugzeugpropellern. Photograph. Reproduktionsverf., Anwendung bei der Herst. von Reflektoren. (Metal Ind. [London] 62. 314—16. 14/5. 1943.) HENTSCHEL

J. Herenguel, *Ursprung einiger an Aluminium und seinen Legierungen nach anodischer Oxydation beobachteter Fehler.* Die verschied. Färbungen u. Strukturen, die man nach der anod. Oxydation von Al an gezogenen, gewalzten oder gegossenen Werkstücken beobachten kann, sind meist in einer nicht sachgemäßen Vorbereitung des Werkstückes begründet u. nicht auf das elektrochem. Verf. selbst, sondern auf Oberflächenbeschaffenheit u. mechan. u. therm. Vorbehandlung zurückzuführen. Andererseits können diese Fehler als sehr empfindliche Rkk. an Stelle der Ätzproben od. dgl. dienen. (Rev. Métallurg. 40. 284—88. Sept. 1943.) HENTSCHEL

Karl Voß, *Maßhaltigkeit beim Eloxieren.* Da die Bldg. der Al_2O_3-Schutzschichten nicht dem FARADAYschen Gesetz gehorcht, ist ein Eloxieren auf vorbestimmte Schichtdicke allein auf Grund von Stromstärke u. Zeit nicht möglich. Doch können befriedigende Ergebnisse bei Beachtung der Abtragung in alkal. oder sauren Beizlsgg. u. der empir. ermittelten Schichtdickenzunahme im ersten Stadium des Eloxierens erzielt werden. (Metalwaren-Ind. Galvano-Techn. 42. (25.) 132—34. Mai 1944. Berlin.) HENTSCHEL

N. N. Sawin, *Die Hartverchromung. Wesen und technologische Prüfungsverfahren.* Allg. Übersicht. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 41. (24) 181. 21 Seiten bis 414. 42. (25). 50—52. 82—83. 1944.) HENTSCHEL

Aug. Kufferath, *Die Hartverchromung.* II. *Die Vorbereitung der Werkstücke.* (I. vgl. C. 1944. I. 179.) Überblick über Schleifen, Polieren, Entfetten u. Ätzen. (Schleif-, Polier- u. Oberflächentechn. 21. 8—10. Jan. 1944.) HENTSCHEL

C. T. Thomas, *Einsparung von Chromsäure.* Bei der Verchromung in chromsauren Bädern wird durch die starke Gasentw. an beiden Elektroden viel Lsg. vernebelt, die aus gewerbehygien. Gründen abgesaugt werden muß. Die Vernebelung läßt sich stark zurückdrängen durch Auflage schwimmender Körper, z. B. Polystyrolstäbchen, auf die Badoberfläche. Die Absaugung der Luft über dem Bade bleibt zwar trotzdem nötig, jedoch werden durch dieses Verf. ca. 50% der sonst verlorenen Chromsäure eingespart. (Metal Ind. [London] 63. 360. 3/12. 1943.) G. GÜNTHER

A. W. Wallbank, *Galvanotechnik als Hilfe für den Ingenieur.* Bedeutung der galvan. Überzüge, bes. von Cr u. Ni, für die Herst. maßhaltiger Maschinenteile u. Werkzeuge, sowie für Lager von Flugzeugmotoren (aus Sn, Pb u. In.). (Engng. Inspect. 8. 6—10. 1943.) HENTSCHEL

J. Siger, *Elektrolytische Hartniederschläge.* Mitt. der Zus. u. Eigg. einiger Hartnickelbäder. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 42. (25.) 141. Mai 1944.) HENTSCHEL

E. Schore, *Beobachtungen auf dem Gebiet des schwarzen Nickels.* Beschreibung der Herst. schwarzer „*Nickel*"-Überzüge auf vorzugsweise aus korrosionstechn. Gründen schon mit Zn oder Cd überzogenem Eisen auf elektrolyt. Wege. Die Badlsg. enthält *Nickelsalze, Thiocyanat* u. *Zinksulfat.* Es wird bei niederer Spannung elektrolysiert. Der Nd. besteht aus *NiS* mit geringer Beimengung von ZnS. Durch bes. Behandlungen sind schöne Tönungseffekte zu erreichen. Lackierung der Überzüge ist stets zu empfehlen. Gründe für Mißerfolge des Verf. werden eingehend besprochen. (Metal Ind. [London] 62. 378—80. 11/6. 1943.) G. GÜNTHER

Gustaf Soderberg, *Korrosion von Cadmium-Überzügen.* Vf. überzog Eisen mit Schichten v. *Cadmium* von 0,0001, 0,0002 u. 0,0003 Zoll Dicke. Die Cd-geschützten Flächen wurden ohne u. mit nachfolgender Chromsäurebehandlung, die einen Verlust von 0,00001 Zoll Cd mit sich bringt, stark korrodierender Atmosphäre ausgesetzt. Mit steigender Dicke des Cd-Überzuges war auch Steigen der Korrosionsfestigkeit festzustellen. Die Chromsäurebehandlung (Passivierung der Oberfläche) bringt jedoch erst bei 0,0003 Zoll verstärkten Schutz. (Metal Ind. [London] 63. 155—56. 3/9. 1943.) G. GÜNTHER

Werner Helling und Elfriede Hahn, *Über den Einfluß des Primärgefüges auf die Korrosionsbeständigkeit von Reinaluminium.* Vff. beschreiben an Hand zahlreicher Abb. das Makro- u. Mikrogefüge von *Reinaluminiumguß*, der nach verschied. Gießverff., d. h. bes. unter verschied. Arten u. Geschwindigkeiten der Wärmeabfuhr erhalten wurde. Werkstücke aus den einzelnen Werkstoffen wurden, ihrem Verwendungszweck in der Konservenindustrie entsprechend, der Korrosion durch NaCl-CH_3COOH-H_2O_2 bzw. durch höhere Fettsäuren bzw. durch HCl ausgesetzt. Hierbei zeigte sich, daß das durch Schwenkguß erhaltene, teilweise sehr grobkrystalline Material wesentlich korrosionsanfälliger ist als das im Wasserguß, bes. mit Verteiler, erhaltene, feinkrystalline

Material. Bei dem grobkrystallinen Material trat verschiedentlich typ. Lochfraßkorrosion auf. (Aluminium 26. 32—35. Febr./März 1944.) G. Günther

R. B. Mears und **G. G. Eldredge**, *Die Verwendung von Inhibitoren zum Schutz von Aluminiumapparaturen in der chemischen Industrie.* Vff. definieren als Inhibitoren gegen den Angriff von Chemikalien auf *Aluminium* solche Stoffe, die als Zusatz zu der korrodierenden Lsg. die pro Zeiteinheit gelöste Metallmenge verringern. Effektive Inhibitoren schränken die Metallauflsg. zu 80—90% ein. Des weiteren wird unterschieden zwischen „sicheren" Inhibitoren, die die Korrosion gleichmäßig abschwächen, u. „gefährlichen" Inhibitoren, die die Korrosion nur lokal beschränken. Verss. wurden an Blechen aus Rein-Aluminium mit 0,6 bzw. 1,0% (Fe+Si+Cu) angestellt. Hierbei ergab sich: für Lsgg. der Ätzalkalien gibt es keine Inhibitoren. Für Sodalsgg., Lsgg. organ. Amine (Typ Triäthanolamin) u. neutrale Lsgg., bes. natürliche Wässer, kommen als Inhibitoren in Frage: Silicate, Fluorsilicate, Fluorphosphate, Chromate, Dichromate, Vanadate u. Permanganate, ferner Lsgg. wasserlösl. Öle. Die Anwendung dieser Chemikalien zum Schutz von Al-Oberflächen, bes. auch bei Vorliegen von Lokalelementbldg., wird ausführlich besprochen. (Metal Ind. [London] 63. 101—04. 13/8. 1943.)
G. Günther

W. H. Mutchler und **J. A. Kies**, *Ermüdungsprüfungen als Maß zur Beurteilung von Korrosionsschäden an Metallblechen.* Vff. sezten Bleche aus zwei 18-8-Stählen (20,0(%)Cr, 9,82 Ni u. 0,09 C bzw. 17,5 Cr, 7,35 Ni u. 0,11 C) der Einw. von Seewasser bzw. von maritimer Atmosphäre aus. Die Durchführung von Wechselbiegeverss. als Maß für die eingetretenen Korrosionsschäden ergab, daß der geringer legierte Stahl korrosionsfester als der höherlegierte war, daß die maritime Atmosphäre agressiver war als period. Benetzung mit Seewasser im Ebbe-Flut-Cyclus u. daß das Fortschreiten der Korrosion in den ersten sechs Monaten ziemlich stark war, danach aber fast ganz aufhörte. Die Brüche des korrodierten Materials ereigneten sich meist nach 0,5—1,5 Millionen Lastwechseln. Die Ergebnisse der Wechselbiegeverss. waren in guter Übereinstimmung mit dem äußeren Zustand der Proben. (Metallurgia [Manchester] 29. 227. Febr. 1944.) G. Günther

L. Descroix, *Metallische Abnützung durch gleitende Reibung nach neueren Arbeiten.* Zusammenfassende Darst. der Arbeiten von Rädeker (C. 1943. I. 1245) u. Mailänder u. Dies (C. 1943. I. 205). (Rev. Métallurg. 40. 48—57. 73—80. 114—20. April 1943.)
Rotter

Soc. d'Electrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine, Paris, *Verhinderung des Mitreißens von Schlacke beim Abstich von Metallschmelzen aus Flammöfen o. dgl.* An der Stelle der Metalloberfläche, an der beim Abstich ein Saugtrichter zu entstehen pflegt, wird eine schwimmende Platte aus Holz, Metall oder einem feuerfesten Stoff aufgelegt u. gegebenenfalls durch eine von außen betätigte Vorr. festgehalten. Die Platte muß so groß sein, daß sich kein Trichter beim Abstich bilden kann. Sie kann schon bei Beginn des Metallabflusses, oder erst gegen Ende des Ablaufens aufgelegt werden, wenn die Wirbelbldg. tatsächlich eintritt. (**F. P. 852 679** vom 17/10. 1938, ausg. 29/2. 1940.) Geissler

Wielandwerke Akt.-Ges., Ulm (Donau), *Stranggießverfahren* in einer gekühlten Kokille, an die sich ein besonderer Kühlbehälter für den austretenden Strang unmittelbar anschließt, in der das Metall zur vollständigen Erstarrung gebracht wird. In die Gießkokille wird die Kühlfl. oben eingeführt u. am Boden durch einen ringförmigen Schlitz derart in den Kühlbehälter abgeleitet, daß die Fl. in einem Winkel von 30—45° auf den Metallstrang trifft. Die Innenwand der Kokille, der durch den Schlitz von der Außenwand getrennt ist, wird mittels in der Außenwand angebrachter Schrauben zentriert. Ein Verziehen der Kokillenwand soll vermieden werden. Ein Abströmen der Kühlfl. an der Stelle, an der der Strang durch den Boden des Kühlbehälters tritt, wird durch ein Luftkissen verhindert. (**Holl. P. 56 181** vom 10/8. 1942, ausg. 15/4. 1944 u. **Belg. P. 446 883** vom 19/8. 1942, Auszug veröff. 29/5. 1943. Beide D. Prior. 26/8. 1941.)
Geissler

Dürener Metallwerke A. G., Berlin-Borsigwalde, *Herstellung von gasfreien Gußstücken*, bes. aus Leichtmetall u. Leichtmetallegierungen durch Behandlung mit Schall- oder Ultraschallschwingungen, dad. gek., daß die Schmelze während des Einfüllens in die Gießform in Schwingung versetzt wird. Die bei ruhender Schmelze auftretenden Schwierigkeiten in bezug auf die Einführung der Schwingungen sollen vermieden werden. (**Holl. P. 56 174** vom 11/6. 1942, ausg. 15/4. 1944. D. Prior. 24/5. 1941.)
Geissler

S. A. des Mines et Fonderies de Zinc de la vieille Montagne, Angleur, Belgien, *Anode zur elektrolytischen Gewinnung von sehr reinem Zink* oder anderen Metallen. Die

aus Pb bestehende Anode wird einer Behandlung unterworfen, durch die die akt. Oberfläche beträchtlich vergrößert wird. (**Belg. P. 445 366** vom 28/4. 1942, Auszug veröff. 28/2. 1943. F. Prior. 24/4. 1941.) GEISSLER

S. A. des Mines et Fonderies de Zinc de la vieille Montagne, Angleur, Belgien, *Behandlung von Bleianoden zur elektrolytischen Gewinnung von Zink und anderen Metallen.* Man taucht die Anoden in ein reduzierend wirkendes Bad, z. B. in eine saure $FeSO_4$-Lösung. (**Belg. P. 445 367** vom 28/4. 1942, Auszug veröff. 28/2. 1943. F. Prior. 25/4. 1941.) GEISSLER

Vereinigte Leichtmetallwerke G. m. b. H. (Erfinder: **Hans Kostron**), Hannover, *Herstellen von Lagern mit einer Lauffläche aus einer Leichtmetall-Lagerlegierung.* Das zur Herst. des Lagers verwendete Vormaterial, z. B. die Bleche, wird durch Schweißplattierung mit einer Deckschicht aus techn. Rein-Al oder einer gut verformbaren Al-Legierung versehen. Dabei wird die Deckschicht so angeordnet, daß sie beim Verformen nach der auf Zug beanspruchten Seite des Stückes liegt. Das Lager wird nunmehr in der gewollten Weise verformt u. nach der Formgebung die Deckschicht wieder von den Laufflächen entfernt. (**D. R. P. 741 571** Kl. 49l vom 24/9. 1939, ausg. 12/11. 1943.) VIER

Metallgesellschaft A. G., Frankfurt a. M., *Herstellen von Verbundkörpern unter Verwendung von Metallpulver.* Das Metallpulver wird mit einer rohrförmigen Metallhülle ummantelt u. das Ganze bes. in der Wärme auf einer Strangpresse verpreßt, gegebenenfalls wird nach dem Verpressen gesintert. Geeignet zur Herst. von Verbundstangen, -drähten u. -profilen, sowie Lagerbüchsen. (**Schwz. P. 227 631** vom 3/6. 1942, ausg. 16/9. 1903. D. Prior. 16/7. 1941.) VIER

Goetzewerk Friedrich Goetze AG., Burscheid (Erfinder: **Karl Ludwig Diehl**, Opladen), *Verformen von Metallen.* Vor dem Verformen wird auf das Werkstück Graphit unter Verwendung von in Lsg. befindlichem Kunstharz, bes. härtbarem Kunstharz, als Bindmittel aufgetragen. Beispiel: 20 (Gewichtsteile) einer 60%igen Kresol- oder Phenolharzlsg., 45 Methanol, 20 Xylol, 15 Graphit. (**D. R. P. 741 217** Kl. 7b vom 21/4. 1940, ausg. 6/11. 1943.) VIER

Israël Jacob Foundaminsky und **Hirsch Loevenstein**, Frankreich, *Trennung von Legierungen.* Die zerkleinerten Ausgangsstoffe werden in durchlässigen Behältern mit fl. oder gasförmigen Metallen oder Legierungen behandelt, die sich in der Hauptsache nur mit der einen Komponente legieren, aber nicht oder nur in untergeordnetem Ausmaß mit den übrigen Komponenten. Man kann z. B. Al aus größere Mengen von Si u. Fe enthaltenden Legierungen trennen, indem man die Legierungen mit Zn, Zn-Legierungen oder Hg behandelt. Bei Verwendung eines fl. oder geschmolzenen Lösemetalls ordnet man die durchlässigen Behälter zur Aufnahme der zerkleinerten Legierung übereinander in einem Ofen an u. läßt das Lösemetall durch sie nacheinander hindurchtropfen. Zur Durchführung eines kontinuierlichen Betriebs führt man die Behälter von unten nach oben durch den Ofenraum. Bei Anwendung eines dampfförmigen Lösemetalls befördert man die Behälter in umgekehrter Richtung durch den Ofen u. führt die Dämpfe unten ein. Aus der erhaltenen Legierung des Al mit Zn oder Hg wird reines Al durch Verdampfen des Lösemetalls gewonnen. (**F. P. 853 388** vom 3/11. 1938, ausg. 18/3. 1940.) GEISSLER

August Thüring, Ettingen, Schweiz, *Herstellen eines Aluminiumlotstabes.* Zur Lötmasse aus Zn, Sn u. anderen Zusätzen wird ein scharfkantiges Material, z. B. Metallspäne, Stahlwolle, Körner, zugesetzt. Der so hergestellte Lötstab übt beim Bestreichen der Lötstelle eine scheuernde oxydbeseitigende Wrkg. aus, so daß das Löten ohne weitere Hilfsmittel vorgenommen werden kann. (**Schwz. P. 225 601** vom 10/6. 1942, ausg. 16/9. 1943.) VIER

Castolin Schweißmaterial A. G., Lausanne, *Lötmittel für Zink und Zinklegierungen*, bestehend aus einer Mischung von $ZnCl_2$, z. B. 90%, u. $CdCl_2$, z. B. 10%. Die Bindung des Lötmetalles wird dadurch wesentlich erleichtert. (**Schwz. P. 228 019** vom 29/11. 1941, ausg. 1/10. 1943.) VIER

Elektro-Thermit G. m. b. H., Berlin-Tempelhof (Erfinder: **Edward F. Begtrup**, Neuyork, V. St. A.) *Aluminothermisch hergestellte Schweißverbindung für Schienen.* Die Schienenfüße u. Schienenstege werden durch aluminogenet. Stahl verschmolzen u. die dicht verlegten Schienenköpfe nach Erhitzung mittels aluminogenet. Schlacke stumpf geschweißt. Dabei beträgt die Breite des Umgußwulstes aus aluminogenet. Stahl am Schienensteg höchstens $^1/_3$ der Breite des Umgußwulstes am Schienenfuß. Durch diese Verminderung der Breite gelingt es, die schädlichen inneren Spannungen im Steg auf ein Mindestmaß herabzusetzen u. damit die Festigkeit des Schweißstoßes bedeutend zu erhöhen. (**D. R. P. 734 649** Kl. 49h vom 16/3. 1940, ausg. 21/4. 1943.) VIER

Elektro-Thermit G. m. b. H. (Erfinder: **Wilhelm Ahlert**), Berlin-Tempelhof, *Vorwärmung miteinander zu verschweißender Werkstücke innerhalb einer die Schweißstelle umgebenden Form.* Unter hohem Druck stehender W.-Dampf tritt aus einer Düse mit großer Geschwindigkeit aus u. durchströmt unter Mitreißung von atmosphär. Luft ein Mischrohr. Dem strömenden W.-Dampf-Luft-Gemisch wird gasförmiger oder fl. Brennstoff zugesetzt. Das Gemisch wird erst innerhalb der Form zum Verbrennen gebracht. Es kann zusätzlich O_2 zugesetzt werden. Hierdurch wird es ermöglicht, alle, auch die bisher nicht verwendbaren gasförmigen u. fl. Brennstoffe unter Wegfall eines Kompressors zur Vorwärmung zu benutzen. (**D. R. P. 734 650** Kl. 49h vom 3/9. 1941, ausg. 21/4. 1943.) VIER

Karl Daeves, Gottfried Becker, Düsseldorf und **Fritz Steinberg,** Krefeld, *Chromieren von Eisen und Stahl.* Die Gegenstände werden von mit $CrCl_2$ angereicherten Sillimanitscherben umgeben u. auf Chromierungstemp. (950—1000°) erhitzt. (**Holl. P. 56 026** vom 20/7. 1938, ausg. 15/4. 1944. D. Prior. 21/7. 1937.) VIER

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Aufbringen von Metallüberzügen durch Tauchen in schmelzflüssige Bäder oder Spritzen auf nichtmetallische Oberflächen.* Es wird eine Zwischenschicht aus thermoplast., härtbarem Lack aufgebracht, der in einen nichtthermoplast., gehärteten Endzustand überführt wird. Z. B. wird ein Gegenstand aus unglasiertem Porzellan mit einer Lsg. eines Gemisches von Alkydharz u. einem Carbamidharz überzogen. Der Überzug wird mit Zn-Pulver bestäubt u. 1 Stde. bei 130° gehärtet. Dann wird eine Zn-Schicht aufgespritzt. Die Haftfestigkeit der Überzüge wird dadurch bedeutend erhöht. (**Schwz. P. 228 659** vom 19/1. 1942, ausg. 1/12. 1943. Holl. Prior. 20/1. 1941.) VIER

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

—, *Bleichen, Färben, Drucken und Appretieren im Jahre 1943.* Allg. Übersicht an Hand der einschlägigen Zeitschriften- u. Patentliteratur. (Text. Recorder 61. 59—64. 54. Jan. 1944.) FRIEDEMANN

René Blin, *Das Färben mit Küpenfarbstoffen mit nachträglicher Verküpung.* Färben nach dem Pigmentverf. mit Hilfe der als „feines Pulver" erhältlichen Küpenfarbstoffe: man geht bei 85—90° in das mit dem Farbstoffpigment u. *Peregal OK* besetzte Bad ein, gibt nach einer halben Std. NaOH u. etwas Tannin zu u. verküpt schließlich unter Zusatz von etwas *Humectol CX.* Für n., heiß färbende Farbstoffe eignet sich das Stammküpenverf., bei dem erst Ameisensäure, dann NaOH u. Hydrosulfit zugegeben wird. Bei dem Verf. ist jedes Nuancieren tunlichst zu vermeiden. (Ind. textile 61. 36—37. Febr. 1944.) FRIEDEMANN

R. Chesneau, *Neuzeitliche Grundsätze bei der Baumwollfärberei im Apparat.* Die neuzeitlichen Färbeapparate, ihre Vorzüge vor der Handarbeit, ihre Arbeitsweise, die möglichen Fehler u. ihre Vermeidung. (Teintex 9. 38—46. 15/2. 1944.) FRIEDEMANN

A. Ellis, *Das Färben von Baumwollabfall.* Färben, hauptsächlich mit Schwefelfarbstoffen, Entölen, Bäuchen unter Zusatz von etwas Borax, Abziehen und Umfärben farbigen Abfalls. (Text. Weekly 33. 104—07. 256—58. 18/2. 1944.) FRIEDEMANN

—, *Färben und Appretieren von Kunstseidenmaterial im Jahre 1943.* Allg. Übersicht an Hand der einschlägigen Fachliteratur. Bes. werden die neueren Fasern berücksichtigt, so hochfeste Acetatseiden (*Fortisan*), wollähnliche Kunstseiden (*Rayolanda*), Caseinseiden (*Lanital*), Polyvinylprodd. (*Vinyon* u. *Saran*), Seiden aus Sojabohneneiweiß (*Soybean Fibre*) u. *Nylon.* Färben von *Nylon, Saran, Vinyon* usw., neue Acetatfarbstoffe, färber. Besonderheiten, neue Methoden für den Druck. Appreturen zur Verbesserung der Knitter- u. Bügelfestigkeit, sowie zur Erschwerung von *Nylon* u. *Vinyon.* (Silk J. Rayon Wld. 20. 34—39. Jan. 1944.) FRIEDEMANN

Albert Schulze, *Die färberische Behandlung von Kunstseidensträngen.* Prakt. Winke. (Zellwolle u. Kunstseide 2. 16—17. Jan./Febr. 1944.) FRIEDEMANN

—, *Wiederherrichtung von baumwollenen, halbwollenen und Ölstoffregenmänteln.* Eingehende Schilderung aller einschlägigen Arbeitsgänge: chem. Reinigen u. Entflecken, Wiederauffärben in bunt u. schwarz u. ausbessern. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 89. 237—39. 279—80. 285. 311—12. 30. April 1943.) FRIEDEMANN

G. Nitschke, *Verbesserung der Wasserechtheit substantiver und saurer Färbungen durch wasserabstoßende Ausrüstung.* In Weiterbildung der bekannten Einbadimprägnierungen wurden unter dem Namen *Persistol* (I. G.) u. *Netumid* (Zschimmer & Schwarz) Imprägnierungsmittel geschaffen, die der Einbadimprägnierung in der Waschechtheit weit überlegen sind. Verss., ob die Naßechtheit von substantiven Farbstoffen durch

die Imprägnierung verbessert wird, zeigten, daß zwar eine sehr beständige Verbesserung der W.-Echtheit eintritt, die bei den waschfesten Imprägnierungen sogar sehr erheblich ist, daß aber eine Verbesserung der Waschechtheit der Farbstoffe in keinem Fall eintritt. Die Nuance der Farbstoffe wird durch die Imprägnierung nur unwesentlich beeinflußt. (Zellwolle u. Kunstseide 2. 17—20. Jan/Febr. 1944.)

Friedemann

Georgia Leffingwell, *Seife bei Färberei- und Druckereiarbeiten.* Allg. über Seife u. ihre Anwendung in der Textilindustrie. Seife bei der Baumwollbäuche, der Wollwäsche, der Seidenentbastung, der Vorbehandlung der Kunstseide u. als egalisierender Färbezusatz. Seife für das Nachbehandeln u. das Abziehen von Färbungen. Anwendung der Seife im Zeugdruck für das Aufhellen des weißen Grundes u. der Färbungen. (Silk J. Rayon Wld. 20. 30—33. April 1944.) Friedemann

E. Wagner, *Vom Färberwaid.* Allg. über den *Färberwaid*, seine Geschichte, seinen Anbau, seine Verwendung u. seinen Wettkampf gegen den ausländ. Indigo. (Allg. Text.-Z. 1. 248—50. 286—87. 11. 12. 1943.) Friedemann

Karl Volz, *Indigoide Farbstoffe.* Allg. Übersicht über den chem. Bau des Indigos u. der indigoiden Farbstoffe, so der Indigosole, der Halogenindigomarken, der alkylierten Prodd., der indigoiden Farbstoffe mit aromat. Kernen, des unsymmetr. Indirubins, des geschwefelten Indigo (Thioindigo) usw. (Allg. Text.-Z. 2. 80—82. 11/3. 1944. München-Gladbach.) Friedemann

B. Porai-Koschitz und **W. Perekalin**, *Gewinnung und Untersuchung von Naphtholen des AS-Typus der Fluorenreihe.* Es werden die Eigg. u. die Herst. von neuen Naphtholen des AS-Typus der Fluorenreihe aus *2,7-Diaminofluoren* (I), *2,7-Diaminofluorenon* (II) u. *2,7-Diaminofluorenol* (III) mit *2,3-Oxynaphthoesäure* beschrieben. Die Naphthole haben folgende Struktur:

I (R=H_2)
II (R=O)
III (R=HOH)

Aus I wurden außerdem mit Salicylsäure u. *Acetessigsäure* weitere 2 Naphthole dargestellt. Mit jedem der synthetisierten Naphthole wurden auf Baumwolle Anfärbungen mit verschied. Diazobasen (bei I mit 17 Diazoverbb.) durchgeführt. Die ersten drei Naphthole ergeben Anfärbungen von Orange bis Graublau, die letzten zwei von Gelb bis Braun. Dabei steigt die Farbtiefe von I zu III; die erhaltenen Naphthole färben die Faser in tieferen Tönen als die gewöhnlichen Naphthole AS, ASRL, ASTR; die Prüfung der Lichtbeständigkeit ergab bei I die besten Ergebnisse, die Färbung hat die Lichtbeständigkeit der Indanthrenfarben; die Lichtbeständigkeit nimmt von Fluoren über Fluorenon zu Fluorenol ab. Die Farbstoffe zeigen bes. Verwandtschaft zu der Faser u. sind bedeutend bessere Substantivfarbstoffe als solche aus gewöhnlichen Naphtholen; bes. auffallend ist diese Eig. bei dem Naphthol aus I u. Salicylsäure; die Abnahme der Substantiveig. erfolgt von I zu III.

Versuche. *2,7-Dinitrofluoren* (IV), gelbbraune Krystalle, F. 269°, durch Nitrieren von Fluoren in Eisessig neben *2,5 Dinitrofluoren*, F. 207°, das in Eisessig lösl. ist; Umkrystallisieren aus Nitrobenzol; *2,7-Diaminofluoren* (I), durch Red. von IV mit Sn in HCl-Lsg. mit 60% Ausbeute, F. 165° aus A. oder Benzol. — *2,7-Dinitrofluorenon* (I), F. 334°, hellgelbe Krystalle, aus IV mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig. — *2,7 Diaminofluorenon* (II), F. 290° aus A., schokoladenbraune glänzende Plättchen durch Red. von Nitroverb. mit Sn in HCl-Lsg. mit 65% Ausbeute. — *2,7-Diaminofluorenol* (III), F. 216° aus A., rosa Pulver, durch Red. von II mit Zn mit 50% Ausbeute. — *Naphthol Nr. 1* aus I u. 2,3-Oxynaphthoesäure (VI) mit p-Dichlorbenzol u. PCl_3; I, Säure u. p-Dichlorbenzol werden in Pulverform verrieben, bei 65—70° geschmolzen, PCl_3 langsam (15 Min.) zugegeben u. die M. 2 Stdn. beim Kp. erhitzt (170—180°); nach dem Neutralisieren mit Soda wird das Lösungsm. mit W.-Dampf abdest., die überschüssige Oxynaphthoesäure mit Soda gelöst, der unlösl. Rückstand mit NaOH-Lsg. gelöst, filtriert u. mit HCl das Naphthol abgeschieden; Ausbeute 75—80%, F. 280° (unscharf), dunkelgraues Pulver, lösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln (A., Ä., Bzl., Eisessig). — *Naphthol Nr. 2* aus II u. VI, F. 330° (unscharf), braungraues Pulver, Ausbeute 40—50%, Herst. wie bei Nr. 1. — *Naphthol Nr. 3* aus III u. VI mit p-Dichlorbzl. u. PCl_3, F. 310°(unscharf), braunes Pulver mit 20—25% Ausbeute; Herst. wie Nr. 1. — *Naphthol Nr. 4* aus I u. Salicylsäure mit PCl_3, F. 267°, hellgraues Pulver; Herst. wie Nr. 1 mit 80% Ausbeute. — *Naphthol Nr. 5* aus I u. Acetessigsäureester in

Xylol; F. 167° aus A.; Herst. durch langsame Zugabe von I (4 Stdn.) zu der heißen Lsg. (135°) von Acetessigsäureester in Xylol; Ausbeute 44—46%. Промышленность Органической Химии. (Ind. organ. Chem.] 4. 165—72. 1937.) v. Füner

—, J. R. Geigy. *Solophenylbraun GL* eignet sich für alle Pflanzenfasern, ist aber für Seide nicht zu empfehlen. In Halbwolle wird die Pflanzenfaser stärker angefärbt; bei Zusatz von *Erional L* oder *CL* bleibt die Wolle fast ganz weiß. Acetatseideneffekte bleiben weiß. Viscosekunstseide färbt sich stärker als Baumwolle. Der Farbstoff eignet sich wegen seines guten Egalisierens gut für Mischfärbungen. Seine sehr gute Lichtechtheit empfiehlt ihn für Vorhangstoffe, Windjacken, Mäntel u. Militäreffekten. Für den direkten Druck auf vegetabilen Geweben u. Wolle/Zellwolle-Mischgeweben ist *Solophenylbraun GL* gleichfalls zu empfehlen. (Teintex 9. 54. 15/2. 1944.) Friedemann

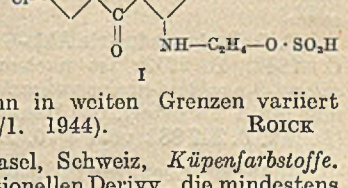
—, Gesellschaft für chemische Industrie, Basel (Ciba): *Direktblau BF*, ein sehr klarer direkter Farbstoff, eignet sich für Baumwolle, Kunstseide u. Zellwolle, während er Acetatseide rein weiß läßt. In Halbwolle wird die Wolle bis 60° nicht angefärbt. Der Farbstoff ist weiß ätzbar. — *Cibanonbraun RV* (P) in Pulver u. feinem Pulver eignet sich wegen seiner vorzüglichen Licht-, Wasch-, Chlor-, Alkali- u. Peroxydechtheit für Vorhangstoffe u. dgl. Es egalisiert in Mischungen sehr gut. — *Cibanonbraun 2 BR* (P) hat ähnliche Eigg. wie die Marke *RV* u. wird für Möbelstoffe u. Nähgarne empfohlen. Der Farbstoff eignet sich auch für die Pigmentfärberei. (Teintex 9. 54. 15/2. 1944.) Friedemann

—, Chemische Fabrik vorm. Sandoz A. G. Musterkarte Nr. 825: Die Affinität der direkten Farbstoffe. In der Karte werden für alle direkten Farbstoffe die günstigsten Bedingungen hinsichtlich Zus. u. Temp. der Färbebäder aufgeführt. (Teintex 9. 54. 15/2. 1944.) Friedemann

---

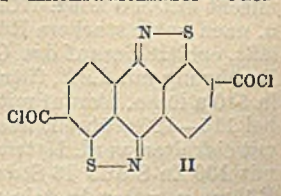
I. Wuillaume, Brüssel, *Bedrucken von Seide.* Die Seide wird auf eine vorgetrocknete, gummierte Folie aus Pappe gepreßt. Das Ganze wird dann endgültig getrocknet. Der Druck wird nach dem Offsetverf. mit transparenten Fettfarben vorgenommen. (Belg. P. 445 762 vom 30/5. 1942. Auszug veröff. 20/3. 1943.) Vier

Sandoz Akt.-Ges., Freiburg, Schweiz, *Schwefelsäureester von sekundären 1,4-Dioxalkylaminoanthrachinonen.* Man behandelt sek. 1,4-Dioxalkylaminoanthrachinone, die in den Stellungen 5,6,7 u. 8 mindestens ein Halogenatom enthalten, mit sulfierenden Mitteln. Man verrührt 10 (Teile) *1,4-Di-(oxäthylamino)-6-chloranthrachinon* unter Kühlung, vorzugsweise bei etwa 0—10°, in 40 Schwefelsäuremonohydrat, gießt, wenn eine Probe in kaltem W. lösl. ist, in Eis u. W. u. scheidet den Farbstoff von der Zus. I durch Aussalzen oder Kalken ab. Er färbt Wolle u. Seide lebhaft blau. Die Konz. der Schwefelsäure kann in weiten Grenzen variiert werden. (Schwz. P. 229 186 vom 22/7. 1942, ausg. 3/1. 1944). Roick



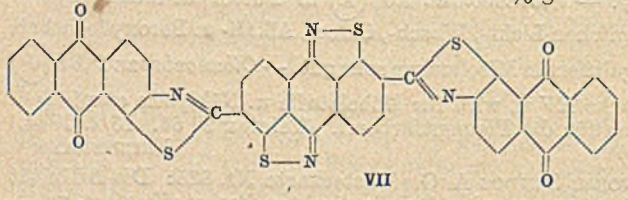
I

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Küpenfarbstoffe.* Man setzt Anthrachinoncarbonsäuren (I) oder ihre funktionellen Derivv., die mindestens an beiden Peri-Stellungen ankondensierte Ringe enthalten, von denen wenigstens einer heterocycl. ist, mit Verbb. um, von denen wenigstens eine verküpbar ist. Man verwendet zweckmäßig als I Dicarbonsäuren von Anthrachinonverbb. mit angegliederten heterocycl. 5-Ringen, vorteilhaft Carbonsäuren der Anthradithiazol- oder -dipyrazolreihe. Die zur Umsetzung kommenden verküpbaren Verbb. können Substituenten enthalten, die während der Rk. weitere Ringbildungen ermöglichen. — Man erhitzt unter Rühren bei 150—160° 13 (Teile) *1,9,5,10-Anthradithiazol-2,6-dicarbonsäurechlorid* von der Zus. II (erhältlich durch 8std. Erhitzen bei 95—105° im Rührautoklaven von 18,25 *1,5-Dichloranthrachinon-2,6-dicarbonsäure* [IIa], 16,5 Schwefel, 110 kryst. *Na-Sulfid* u. 290 12%igem *Ammoniak*, Filtrieren, Lösen der festen M. in 600 sd. W., Filtrieren, Aussalzen des Natriumsalzes der *1,9,5,10-Anthradithiazol-2,6-dicarbonsäure* mit NaCl, Zugabe von HCl zur gereinigten Lösung, Filtrieren, Waschen u. Trocknen der freien Säure [kryst. gelbgrünes Pulver, das bis 450° noch nicht schmilzt] u. 1std. Sieden unter Rückfluß von 11,8 dieser Säure mit 12 *Thionylchlorid* [a] in 530 o-Dichlor-

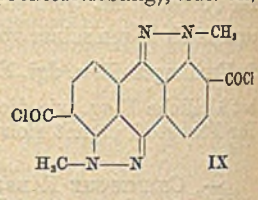


II

benzol [b], Abdestillieren von 65 nicht umgesetztem **a** u. Auskrystallisieren, grünlichgelbe Lamellen vom F. 323—325°) u. 800 **b**, gibt bei dieser Temp. eine warme Lsg. von 23 *1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon* (**III**) in 400 **b** hinzu, läßt unter Rückfluß 2 Stdn. rühren, filtriert warm, wäscht mit **b** u. A. u. trocknet. Der in guter Ausbeute erhaltene Farbstoff, ein gelbes Pulver, rot lösl. in konz. H_2SO_4, färbt Baumwolle (**A**) aus gelboliver Küpe kräftig rotstichig gelb. In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe aus: **II** u. *1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon* (**IV**), rotes Pulver, färbt **A** aus gelboliver Küpe rotorange; **II** u. *1-Aminoanthrachinon* (**V**), gelbes Pulver, färbt **A** aus gelboliver Küpe kräftig gelb; **II** u. *1-Amino-6-chlor-* oder *-5-methoxyanthrachinon*, färben **A** aus gelboliver Küpe gleichmäßig gelb; **II** u. *2-Aminoanthrachinon* (**VI**), grünstichig gelbes Pulver, färbt **A** aus orangebrauner Küpe kräftig grünstichig gelb; **II** u. *4-Aminoanthrachinon-1(N)-2-benzacridon*, dunkelolives Pulver, färbt **A** aus olivbrauner Küpe oliv; **II** u. *4-Amino-1,9-anthrapyrimidin*, gelbbraunes Pulver, färbt **A** aus gelboliver Küpe gelb; **II** u. *1-Mercapto-2-aminoanthrachinon*, (Reinigen des Farbstoffs durch Lösen in konz. H_2SO_4, Gießen auf Eis, Waschen des ausgefallenen Farbstoffs mit W. u. Behandeln des in W. verteilten Farbstoffs mit 14%iger Na-Hypochloritlösung), Zus. VII,



VII



IX

färbt **A** aus gelboliver Küpe orangebraun; *4,10,8,9-Anthradithiazol-1,5-dicarbonsäurechlorid* (**VIII**) (erhältlich aus *4,8-Dichloranthrachinon-1,5-dicarbonsäure* entsprechend II) u. **III**, gelbes Pulver, färbt **A** aus rotbrauner Küpe gelb; **VIII** u. **V** oder **VI**, färben grünstichiger gelb als der Farbstoff aus **VIII** u. **III**; *Di-(N)-methyl-1,9,5,10-anthradipyrazol-2,6-dicarbonsäurechlorid* von der Zus. **IX**, gelborange Nädelchen, F. 300° unter Zers. (erhältlich durch 15std. Erhitzen im Rührautoklaven bei 120—125° von 11 **IIa**, 60 Pyridin [**c**] u. 6,6 80%igem *Methylhydrazin*, Filtrieren, Waschen mit **c**, Erhitzen mit verd. NaOH u. Tierkohle, Fällen der *Di-(N)-methyl-1,9,5,10-anthradipyrazol-2,6-dicarbonsäure* mit HCl u. Weiterarbeiten entsprechend II) u. **V**, gelbbraunes Pulver, färbt **A** aus orangebrauner Küpe gelbstichig orange; **IX** u. **VI**, gelbes Pulver, färbt **A** aus orangebrauner Küpe kräftig gelb; **IX** u. **IV**, braunes Pulver, färbt **A** aus olivbrauner Küpe braunstichig gelb. — Ein Beispiel beschreibt das Färben von **A** mit dem Farbstoff aus II u. III. (**F. P. 888 744** vom 3/12. 1942, ausg. 21/12. 1943. Schwz. Priorr. 8/1. 1942 u. 5/11 1942.) Roick

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoff*. Zu It. P. 378 073; C. 1942. I. 2713; ist nachzutragen: Behandelt man *1-(o-Chlorbenzoyl)-amino-6-chlor-4-β-naphthyl-aminoanthrachinon* mit carbazolierend wirkenden Mitteln, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle aus oranger Küpe in braunroten Tönen färbt. (**Schwz. P. 227 982** vom 3/10. 1939, ausg. 16/10. 1943. D. Prior. 6/10. 1938). Roick

Imperial Chemical Industries Ltd., London, (Großbritannien), *Schwefelhaltiger Farbstoff*. Man red. *Kupferphthalocyanintetra-(4)-sulfonylchlorid* (**I**) in Ggw. einer Mineralsäure mittels Zink u. oxydiert das auf diese Weise erhaltene *Kupfer-tetra-(4)-mercaptophthalocyanin* (**II**). — Man erhitzt 20 (Teile) *Kupfer-tetra-(4)-sulfophthalocyanin* (**III**) u. 510 Chlorsulfonsäure (**a**) 3 Stdn. lang auf 145—150° u. gießt auf 1500 Eis gemischt mit 500 konz. HCl. In die dadurch erhaltene Suspension von **I** gibt man nach u. nach unter starkem Rühren 200 Zinkstaub, wobei man die Temp. auf 40° ansteigen läßt, erhitzt darauf das Gemisch (grüne Suspension von **II**) unter Rühren $^1/_2$ Stde. in Berührung mit Luft, filtriert, wäscht u. trocknet an der Luft. Man kann auch 20 **III** in 510 **a** lösen, hierauf mit 20 Essigsäureanhydrid behandeln, das Gemisch 2 Stdn. lang bei 115—120° rühren, nach dem Abkühlen in 1500 zerkleinertes Eis gießen, filtrieren, mit eiskalter, verd. Natriumacetat-Lsg. waschen, den Filterkuchen in 800 W. verteilen, mit 100 Zn-Staub 16 Stdn. lang bei Raumtemp. rühren, nach u. nach unter starkem Rühren u. unter Ansteigenlassen der Temp. auf 40° 1100 konz. HCl zugeben u. die erhaltene grüne Suspension von **II** wie oben aufarbeiten. Der neue Farbstoff, vermutlich ein Polydisulfid, stellt ein grünes Pulver dar, das in W. u. verd. wss. Alkalien unlösl. ist. In wss. Natriumsulfid-Lsg. ist der Farbstoff bläulichgrün lösl. u. färbt aus dieser Lsg. Baumwolle in stumpfen blauen Tönen, die an der Luft nach hellgrün umschlagen. Die Färbungen sind sehr wasch- u. lichtecht sowie äußerst widerstandsfähig gegen Chemi-

kalien u. können durch Wasserdampfbehandlung in Ggw. von Dimethyl-(sulfobenzyl)-phenylammoniumchlorid NaOH u. Natriumformaldehydsulfoxylat zu klaren Weißeffekten geätzt werden. (Schwz. P. 230075 vom 3/11. 1941, ausg. 16/2. 1944. E. Prior. 2/11. 1940). Roick

XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

Raymond de Fleury, *Einteilung und Festigkeit von Kunststoffen.* Es wird eine vereinfachte Darst. für die chem. Konst. von Kunststoffen vorgeschlagen u. ein Diagramm für ihre mechan. Eigg. angegeben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 217. 342—43. 4.—26/10. 1943.) Hentschel

R. N. Haward, *Die schnelle und langsame Dehnung einiger Kunststoffe.* In der von Vf. angestellten theoret. Erörterung wird gezeigt, daß die von einem Stoff bei Stoßbeanspruchung aufgenommene Arbeit entweder durch die Geschwindigkeit, mit der die Deformation erfolgen kann, oder das Ausmaß der möglichen Deformation bestimmt ist. Die Ergebnisse der Verss. über rasche u. langsame Dehnung werden verglichen, wobei sich gewisse scheinbare Widersprüche beseitigen lassen. Ferner werden Verss. über die Dehnung u. das Zerreißen von Celluloseacetatfilmen bei verschied. Tempp. angestellt; aus ihnen läßt sich entnehmen, daß die Temp.-Änderungen während der adiabat. Dehnung nicht so groß sind, um den Charakter der Deformation wesentlich zu verändern. Die Energieaufnahme verschied. Stoffe unter wechselnden Bedingungen der Prüfung ändert sich relativ u. absolut, u. die Gültigkeit einer allg. Stoßfestigkeit ist damit in Frage gestellt. Eine präzisere Formulierung der Belastungsbedingungen erscheint somit erwünscht. (Trans. Faraday Soc. 39. 267—80. Nov. 1943. Gateshead-on-Tyne.) Hentschel

F. S. Brown, *Plastische Massen in der Textilindustrie; ihre dreifache Anwendbarkeit.* Übersicht über die wichtigsten thermoplast. u. aushärtbaren Massen. Anwendung als Baumaterial für Textilmaschinen u. Zubehörteile, zum Nachbehandeln von Fäden u. Geweben u. als Rohmaterial für Kunstfäden. (Wool Rec. Text. Wld. 64. 682—90. 11/11. 1943.) Friedemann

---

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Chlorierungsgemisch aromatischer Verbindungen.* Ein aus (1 Mol.) *Diphenyl*, das in geschmolzenem Zustand (bei 120 bis 140°) mit 2% sublimiertem $FeCl_3$ erhitzt ist, u. aus (1 Mol) *Benzolsulfochlorid* unter Rühren innerhalb 2 Stdn. erhaltenes Prod. wird in Ggw. von 2% Antimon bei 100 bis 120° bis zu einer Chloraufnahme von über 14% bzw. bis zur Erzielung eines springharten Harzes chloriert. Das Harz wird mit NaOH neutralisiert, in Chlorbenzol-Lsg. mit heißem W. gewaschen u. mit Bleicherde u. Na_2CO_3 destilliert. Man erhält ein Prod., das in der *Lackindustrie* verwendbar ist. (Schwz. P. 229182 vom 17/2. 1942, ausg. 3/1. 1944.) Möllering

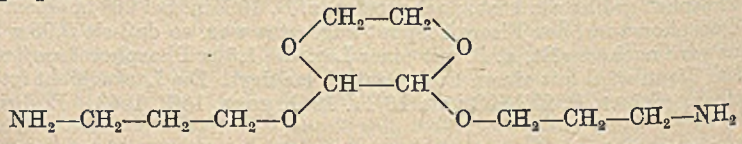
Metallgesellschaft A. G., Frankfurt a. M., *Lackieren.* Die Gegenstände, z. B. Milchkannen aus Schwarzblech, werden vor dem Lackieren mit einer mindestens eine höchstens 2-wertige Säure enthaltenden Beizlsg., z. B. 15%iger H_2SO_4, 20 Min bei 70° vorgebeizt u. mit einer gepufferten Phosphorsäurelsg., bei der das molare Verhältnis von freier Säure zu Phosphat größer als 1 ist, nachgebeizt, z. B. 10 Min. bei 90° in einem Bad mit 1,5%iger Phosphorsäure, der Eisenphosphat zugesetzt war, so daß sie 0,05 g Fe/l enthielt. Dann wird nachgespült, z. B. mit einer Lsg., die 1,5 kg Phosphorsäure/l u. 0,005 g Fe/l enthält. Dann wird mit einem Einbrennlack lackiert. Die Lackschicht ist haftfest u. verformbar. (Schwz. P. 227 593 vom 16/11. 1941, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 16/9. 1943.) Vier

Gerhard Collardin, Köln, *Aufspritzen von organischen Überzügen.* Das Überzugsgut wird durch Brenngas zum Schmelzen gebracht u. aus einer Spritzpistole aufgespritzt. Um die Einw. des Brenngases auf das Überzugsgut zu verhindern, wird zwischen Zerstäubungsgut u. Flammenmantel ein Schutzgasmantel aus inerten Gasen, z. B. N_2, CO_2, angeordnet. (Schwz. P. 228 036 vom 28/2. 1942, ausg. 16/10. 1943. D. Prior. 8/3. 1941.) Vier

Metallgesellschaft A. G., Frankfurt a. M., *Aufbringen von Kunstharzfolien auf Metalle.* Die Metalloberfläche wird vor dem Aufwalzen oder Aufkleben der Folie einem der bekannten Phosphatierungsverff. unterworfen oder mit einer H_3PO_4 enthaltenden Lsg., z. B. 2%iger Phosphorsäure, gebeizt. Die Haftfestigkeit der Folie wird hierdurch verbessert. (Schwz. P. 227 987 vom 6/2. 1942, ausg. 16/10. 1943. D. Prior. 28/2. 1941.) Vier

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von Reaktionsprodukten aus Aldehydharzen*, dad. gek., daß bei der Einw. von Agentien, wie Alkoholen oder Carbonsäuren, auf Aldehydharze zwecks schnellerer u. intensiverer Umwandlung eine geringe Menge einer starken Mineralsäure zugesetzt wird. Man erhält Umwandlungsprodd. mit erheblichen Verseifungszahlen, die den Polyvinylverbb. nahestehen u. ähnlich wie diese für Lacke, Überzüge u. Preßkörper verwendbar, aber wohlfeiler herstellbar sind. — Z. B. löst man 10 g „Wackerkunstschellack KR" unter Erhitzen in 70 ccm Glykol, setzt einige Tropfen H_2SO_4 zu, übergießt am anderen Tage das Reaktionsprod. mit W., verreibt, kocht aus u. erhält 7 g eines braunen Pulvers, das zum Teil in A. lösl. u. schmelzbar ist. (**Schwz. P. 225 564** vom 3/4. 1940, ausg. 17/5. 1943. D. Prior. 4/4. 1939.) Sarre

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von linearen Polyoxamiden*. Man kondensiert Diamine oder Diamingemische, deren C-Kette durch ein oder vorzugsweise durch mehrere O- oder S-Atome unterbrochen ist, mit Estern der Oxalsäure, gegebenenfalls unter Beigabe anderer polyamidbildender Stoffe, die während der Rk. keine wesentlichen Mengen W. abspalten. Vorteilhafterweise wählt man solche Reaktionspartner, daß ein Endprod. gebildet wird, dessen F. unterhalb 225—230° liegt. Die auf diese Weise erhaltenen Polyoxamide unterscheiden sich von den gewöhnlichen u. a. hinsichtlich ihrer größeren Zähigkeit u. leichteren Orientierbarkeit. Als Aminogruppen besitzende Grundstoffe kommen für die Polymerenbldg. in Betracht: γ,γ'-Diaminodipropyläther, δ,δ'-Diaminodibutyläther, Äthylen-bis-β-aminoäthyläther, Octamethylen-bis-β-aminoäthyläther, Äthylen-bis-γ-aminopropyläther, Trimethylen-bis-γ-aminopropyläther, 2,2'-Dimethyl-1,3-propylen-bis-γ-aminopropyläther, Tetramethylen-bis-γ-aminopropyläther, Hexamethylen-bis-γ-aminopropyläther, 1,12-Octadecen-di-8-aminopropyläther, γ,γ'-Diaminodipropylsulfid, δ,δ'-Diaminodibutylsulfid, ε,ε'-Diaminodihexylsulfid, ε,ε'-Diaminodihexyldisulfid, Äthylen-bis-β-aminoäthylthioäther, Hexamethylen-bis-β-aminoäthylthioäther u. Hexamethylen-bis-γ-aminopropylthioäther. An Stelle diprim. Diaminoverbb. sind auch die an einem oder an zwei Stickstoffatomen monoalkylierten Derivv. brauchbar. Eine brauchbare Sonderklasse sind die Aminoverbb. von Acetalen u. Thioacetalen. Ferner sind noch zu nennen: Acetale, cycl. Ketone, wie Cyclopentanon u. -hexanon. Die Aminoverbb. können auch in der Kette vorgebildete Amid-, Sulfamid- oder Carbamidgruppen enthalten. — Unter den Oxalaten sind nicht nur Ester einwertiger flüchtiger Alkohole, wie Methanol, Isopropanol u. n-Butanol, sondern auch wie Arylester Diphenyloxalat u. Di-p-kresyloxalat, verwendbar. Weiter kommen z. B. in Frage: die Ester der Oxalsäure mit p-tert. Butylphenol, p-Dodecylphenol, p-Isododecylphenol, p-Octadecylphenol u. 1-Phenyl-5-oxypyrazol. Den Oxalaten gleichgestellt sind die bifunktionellen Oxamate, z. B. die Methylester der Tetramethylen- oder Hexamethylen-bis-oxamsäure, ferner Oxamate disek. Diamine, z. B. der Äthylester der Piperazin-N,N'-bis-oxalsäure. An Stelle der zweiwertigen Oxamate kommt auch die Verwendung von Dicarbonsäureestern in Frage, die nur eine Oxalatgruppe enthalten, z. B. das Oxamat des Methylesters der ε-Aminocapronsäure u. Dimethylester der Oxalsäure im Überschuß. Die Kondensation kann in Ggw. nicht lösender Verdünnungsmittel, vorzugsweise kontinuierlich unterhalb des F. des Polyamids durchgeführt werden. Man mischt z. B. das Diamin aus 1,2-Chlordioxan u. 3-Aminopropanol der Formel



mit der äquivalenten Menge des Diisopropylesters der Oxalsäure u. erhitzt auf 170°. Das Prod., dessen Kondensation im Verlaufe von 3 Stdn. beendet ist, ist leicht lösl. in Alkoholen u. liefert auf Fasergut einen weichen Überzug. (**F. P. 881 333** vom 17/4. 1942, ausg. 21/4. 1943. D. Prior. 19/4. 1941.) Probst

Bakelite Ges. m. b. H. und **Georg Meder**, Deutschland, *Herstellung von Mischungen aus plastischen Massen, Füllstoffen und anderen üblichen Zusätzen* in Mischmaschinen, gegebenenfalls in Ggw. von Lösungsmm. u. bzw. oder Einw. von Wärme, dad. gek., daß man das Mischen im Vakuum oder bei Unterdruck besorgt. Hierdurch wird, bes. bei härtbaren Preßmassen, z. B. auf Grundlage von Phenol-Aldehyd-Harzen, der Vorteil der schnellen u. gleichmäßigen Mischung ohne Gefahr der örtlichen Überhitzung der MM. erzielt. (**F. P. 886 536** vom 5/10. 1942, ausg. 18/10. 1943. D. Prior. 19/9. 1941.) Sarre

XV. Gärungsindustrie.

E. Merck, Darmstadt, *Ununterbrochene Vergärung von zuckerarmen Gärflüssigkeiten, wie Sulfitablaugen und Holzzuckerwürzen, auf Alkohol* in mehreren Gärbottichen unter Rückführung der abgeschiedenen Hefemilch (I), dad. gek., daß die I der schon in Gärung befindlichen Maische (II) zugesetzt, die Hefe in Suspension gehalten u. die vergorene II mit der Hefe in einem Nachgärbottich gespeichert wird, von dem aus die Trennung in Fl. u. Hefe erfolgt. Hierbei werden Rohrbogenumwälzpumpen angewendet. Die Hefekonz. entspricht der spez. cellulären Sättigung u. die Flüssigkeitsoberfläche wird unter CO_2-Druck gehalten. Die II wird vor Eintritt in das Gärsystem gereinigt. Die Gärzeit beträgt etwa 20 Stunden. Vorr. Abbildungen. (**Schwz. P. 227 114** vom 27/2. 1941, ausg. 16/11. 1943. D. Priorr. 21/3. u. 20/12. 1940.) Schindler

Ernst Julius Bruno Knebel, Upsala, *Herstellung von Gärungsessig* in einem mit Spänen oder anderen Füllkörpern gefüllten Gärbottich unter Luftzuführung u. Umpumpen der Maische, dad. gek., daß ein Teil der Maische, gegebenenfalls nach Kühlen u. Kondensieren der Essig- u. A.-Dämpfe, zusammen mit dem Kondensat in eine Spritzvorr. zurückgeführt wird. Hierbei sollen die umgepumpte Maischmenge u. die Temp. durch einen mit thermostat. gesteuertem Kühlwasserventil versehenen Temp.-Regler konstant gehalten werden. Nähere Beschreibung u. Abb. der Vorrichtung. (**D. R. P. 745 495** Kl. 6a vom 20/8. 1941, ausg. 5/5. 1944. Schwed. Prior. 21/8. 1940 u. **F. P. 890 629** vom 16/6. 1942, ausg. 14/2. 1944.) Schindler

C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim a. Rh., *Herstellung von klaren, haltbaren, natürlichen Getränken*, wie Süßmost, Fruchtsäften usw., durch Enzymbehandlung, Filtration u. Pasteurisation, dad. gek., daß Enzympräpp. aus zur Säurebldg. herangezüchteten Mikroorganismen verwendet werden, die bei einem p_H von 2—4 maximale Wrkg., zeigen. Genannt sind Schimmelpilze der Klasse der Eumyceten oder Phycomyceten, Aspergillus-, Penicillium- oder Mucorarten. Das Pilzmycel wird bei niedriger Temp. getrocknet, mit Lösungsmm. extrahiert, die mit W. mischbar sind u. in denen die Enzyme unlösl. sind. (**Schwz. P. 227 344** vom 26/1. 1942, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 18/2. 1941.) Schindler

Paul Löwenbach, Zürich, *Auflockerung der Zellen gärbarer Stoffe*, dad. gek., daß diese Stoffe mit Fll. gemischt im Autoklaven der Einw. von Enzymen u. Bakterien ausgesetzt werden, wobei der Gasdruck erhöht wird, u. daß nach Erreichen des optimalen Drucks dieser entspannt wird, wodurch die Zellwände aufgelockert u. der Zellinhalt extrahierbar wird. Z. B. werden Kleie oder Getreidekeime mit W., Molke oder Buttermilch gemischt u. nach Zusatz von z. B. Hefe bei n. Temp. im Autoklaven bis zu etwa 25 at behandelt. Die nach Druckaufhebung aufgeschlossene M. wird dann von den Nährstoffen getrennt u. der Extrakt fl. oder getrocknet zu verschied. Zwecken verwendet. (**Schwz. P. 229 179** vom 21/12. 1938, ausg. 16/2. 1944.) Schindler

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

E. Beccard, *Die biologischen Vorgänge im Sauerteig, ihre Beeinflussung durch die Sauerführung und ihr Einfluß auf den Backprozeß.* (Mehl u. Brot **44**. 113—16. 14/4. 1944.) Haevecker

Gerhard Mueller, *Der künstliche Sauer.* Besprechung der Anwendungsmöglichkeiten, Vor- u. Nachteile von Milchsäure u. Trockensauer in der Roggenbrotbäckerei. (Dtsch. Müllerei **1944**. 83—84. 19/5.) Haevecker

—, *Volksmehl und -brot.* 4. Bericht. Bericht über die analyt. Befunde von engl. Volksbrot u. -mehl in der Zeit von Mai—Dez. 1943; Analysentabellen über Geh. an Rohfaser, Vitamin B_1, Protein, Mehlteilchengröße, $CaCO_3$, sowie Ergebnisse der Brotqualitätsprüfung. (Nature [London] **153**. 154—55. 5/2. 1944.) Haevecker

K. Lorenzen, *Der Vitamingehalt des Brotes.* Bericht über Unterss. von Fridericia in denstaatlichen Vitaminlaborr. in Dänemark, wonach z. Zt. infolge des höheren Ausmahlungsgrades des Weizenmehles der Vitamin B_1-Geh. des Weizenbrotes gestiegen ist. Vf. empfiehlt für die Nachkriegszeit, wenn das Weizenmehl wieder niedriger ausgemahlen wird, den Vitaminreichtum des Weizennachmehles durch Beimengung von 15% zu allen Roggenbrotsorten für die menschliche Ernährung nutzbar zu machen. (Mehl u. Brot **44**. 116—17. 14/4. 1944.) Haevecker

A. C. Andersen und **H. Vestesen**, *Um die Anwendbarkeit der Phosphataseprobe bei der Kontrolle über die Einhaltung der Pasteurisierungsverordnungen.* Nach krit. Besprechung der in der Milchunters. bisher üblichen Phosphatase-Bestimmungsmethoden wird eine Arbeitsweise eingehend beschrieben, die den näher formulierten Forderungen an

eine Kontrollanalyse bzgl. Empfindlichkeit, Zuverlässigkeit u. Handlichkeit gerecht wird. Das Verf. stellt eine Verbesserung der Scharrerschen Phosphataseprobe in der Modifikation von Aschaffenburg u. Neave dar, von der es sich in folgenden Punkten unterscheidet: 1. Durch Erhöhung der Konz. der Carbonatlsg. ist die Pufferungskapazität so gesteigert worden, daß auch durch ältere konservierte Milch keine stärkere Verschiebung des p_H als um 0,1 bewirkt wird; 2. die Herabsetzung der Alkalität auf p_H 9,2 (äußere Grenzen p_H 9,15—9,25) ermöglicht die einwandfreie Durchführung der Phenolrk. mit Dibromchinonchlorimid auch in Milchproben, die mit Kaliumbichromat konserviert sind; 3. die Extraktion des Farbstoffs (Dibromindophenol) mit einer n-Butanol-Ae.-Bzl.-Mischung in rotierenden Reagenzgläsern vermeidet die Bldg. von Emulsionen u. verbürgt neben der Beseitigung störender Färbungen die sichere Erreichung des Verteilungsgleichgewichts. Als Maß der Phosphatase-Aktivität dient die in 90 Min. aus Dinatriumphenylphosphat freigemachte Phenolmenge (in mg) je ml Milch, die sich aus der Extinktion/cm Flüssigkeitsschicht durch Multiplikation mit 0,0146 ergibt. Der mittlere Fehler der Best. beträgt etwa 0,9% bei einer Gesamtmenge von 0,02 mg u. etwa 1,4% bei einer Gesamtmenge von 0,01 mg abgespaltenem Phenol je ml Milch. Ein Zusatz von 0,1% roher Milch in gekochter phosphatasefreier läßt sich mit Sicherheit nachweisen. Die Empfindlichkeit der Meth. kann durch Verlängerung der Inkubationszeit, mit der die gefundenen Phenolmengen einigermaßen proportional zunehmen, noch gesteigert werden. Ein Zusatz von 0,2% $K_2Cr_2O_7$ stört den Phosphatasenachweis nicht; die hiermit konservierte Milch zeigt noch nach 2—3 Wochen dieselbe Aktivität wie im frischen Zustand. (Beretn. Forsøgslab. 1944. 7—44. April 1944. Kopenhagen, Landokonomisk Forsøgslaboratorium.) Nafziger

Unipektin AG., Zürich, *Herstellung von Backwaren*, dad. gek., daß zunächst Zucker u. Pektin in kochendem W. gelöst werden, dann Fruchtpülpe u. Glucose zugefügt u. die Paste mit fett- bzw. ölhaltiger Substanz u. Malzextrakt vermengt werden, worauf die M. dem Teig zugesetzt wird. Es können z. B. Magermilchquark oder ölig geriebene Haselnüsse mit dem Malzextrakt vermischt werden. Auch weich gekochte Edelkastanien können erst der Paste zugesetzt werden, worauf Verkneten mit dem Malzextrakt erfolgt. Fettersparnis u. bessere Frischhaltung der Backwaren. (**Schwz. P. 228 423** vom 18/6. 1941, ausg. 16/11. 1943.) Schindler

Industrie Akt.-Ges. vorm. Joh. Dav. Starck, Prag, *Backpulver* mit Mononatriumcitrat als Säurekomponente. Auf 100 (Teile) dieses Salzes kommen 77 $NaHCO_3$ u. die üblichen Zusätze. (**Schwz. P. 228 201** vom 21/7. 1942, ausg. 1/11. 1943.) Schindler

Julien Humbert, La Capite s. Vésenaz, Schweiz, *Konservieren von pflanzlichen Produkten*, bes. Kartoffeln, Körnern u. Früchten, durch Behandeln mit Kalkwasser bei 35—40° während 10 Minuten. Anschließend werden die Prodd. getrocknet. Bei Saatkartoffeln genügt eine Temp. von 10—15°. (**Schwz. P. 228 637** vom 3/8. 1942, ausg. 16/11. 1943.) Schindler

Unipektin A. G., Zürich, *Gärungsfreie Konservierung von Pflanzensäften* (I), dad. gek., daß in einem durch Auspressen erhaltene I die festen grobdispersen Teile durch Feinmahlung aufgeschlossen u. mit der Fl. homogenisiert werden. Hierauf wird der homogenisierte I in feiner Verteilung in ein derart hohes Vakuum geleitet, daß die im I gelösten Gase, bes. O_2, bei Herabsetzung der I-Temp. bis unter 0° entzogen werden. Das Vakuum soll etwa 4 mm Hg bei —2° betragen. Auch das Abfüllen in Flaschen geschieht unter Vakuum. Anschließend wird sterilisiert. Vorrichtung. Abbildung. (**Schwz. P. 230 063** vom 26/6. 1940, ausg. 1/3. 1944. F. Prior. 1/7. 1939.) Schindler

Pomosin-Werke Komm.-Ges. Fischer & Co., Frankfurt a. M., *Zwischenkonservierung von Apfelfrischtrestern mit H_3PO_4-Lösungen vor der Dauerkonservierung durch Trocknung*, dad. gek., daß die Apfelfrischtrester mit etwa 6 Gew.-% einer wss. 5—10%ig. H_3PO_4-Lsg. gleichmäßig imprägniert u. in einem Gefäß eingestampft werden. Hierdurch bleiben die Pektinstoffe fast vollkommen erhalten. (**Schwz. P. 228 639** vom 13/3. 1942, ausg. 1/12. 1943.) Schindler

Pomosin-Werke Komm.-Ges. Fischer & Co., Frankfurt a. M., *Herstellung von gelierfähigem Pektin aus Rüben* durch Hydrolyse, dad. gek., daß die Ausgangsstoffe mit mindestens der 10fachen Menge einer Säurelsg. bei p_H unterhalb 2 u. Tempp. bis 50° mindestens 15 Stdn. hydrolysiert u. extrahiert werden. Z. B. werden 80 g trockene entzuckerte Rübenschnitzel mit 1000 g 2%ig. HCl 18 Stdn. bei 40° hydrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise. (**Schwz. P. 228 203** vom 13/3. 1942, ausg. 1/11. 1943.) Schindler

C. F. Boehringer & Söhne GmbH., Mannheim, *Austauschstoff für Pfeffer*, bestehend aus dem mit Vanillylamid umgesetzten Mischhalogenid des durch Oxydation von

Paraffin erhaltenen Fettsäuregemisches, dessen Fraktion von C_7—C_{15} reicht. Z. B. werden 15,3 g 3-Methoxy-4-oxybenzylamin in 250 ccm Ä. suspendiert u. unter Kühlung mit 10,2 g des Säurechloridgemisches versetzt. Der Ätherextrakt besteht aus einem dickfl., rötlich gefärbten Öl (16,4 g), das auf einen Trägerstoff gebracht, den Pfeffersatz darstellt. (Schwz. P. 230 259 vom 14/2. 1942, ausg. 1/3. 1944. D. Priorr. 21/2. u. 28/7. 1941.) Schindler

Chocoladefabriken Lindt & Sprüngli Akt.-Ges., Kilchberg (Zürich), *Herstellung eines Kaffee-Ersatzes* mit anregender Wrkg., dad. gek., daß die für Kakao (I)-M. nicht zur Verwendung gelangenden Fragmente der I-Bohnen unter Vermeidung einer Verkohlung so hoch u. so lange erhitzt werden, bis der an I erinnernde Geschmack verschwunden ist. Zur Verarbeitung werden I-Gruß oder -Schalen in Abwesenheit von O_2 im Vakuum in Ggw. inerter Gase bei optimal 250° geröstet. Der I-Gruß kann vorher, gegebenenfalls nach Zusatz von Melasselsg. bei 37° während 72 Stdn. fermentiert werden. Das Endprod. kann mit Bohnenkaffee, Kaffeesurrogaten u. Aromastoffen gemischt werden. Es enthält noch etwa 2% Theobromin. (Schwz. P. 228 917 vom 10/7. 1941, ausg. 16/12. 1943.) Schindler

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul, *Herstellung von Tabakstaub enthaltenden Folien* unter Verwendung eines Cellulosederiv. als Bindemittel, dad. gek., daß man ein in W. lösl. Cellulosederiv., z. B. Celluloseäther, Methylcellulose, 1 (Teil) auf 9 Tabak, verwendet. Anwendung bei der Herst. von Zigarrendeckblättern. (Schwz. P. 228 204 vom 18/2. 1942, ausg. 1/11. 1943. D. Prior. 6/3. 1941.) Schindler

Otto Christoph, Köln-Lindenthal, *Herstellung von Suppenwürzen durch hydrolytische Verflüssigung von Gemischen tierischer und pflanzlicher Rohstoffe*, dad. gek., daß das Arbeitsgut einer die Lösbarkeit der Eiweißstoffe fördernden Vorbehandlung durch Hefegärung u. Peptonisieren mittels Milchsäurebakterien u. danach der hydrolyt. Verflüssigung durch Kochen mit HCl im Autoklaven unter genügend hohem Überdruck ohne Anwendung von Rührwerken unterworfen wird. Vor der Gärbehandlung kann die M. etwa 10 Stdn. mit Essigsäure bei 100° gekocht u. dann mit $(NH_4)_2CO_3$ neutralisiert werden. Anschließend wird nach Zusatz von Malzextrakt u. Trockenhefe bei 32° vergoren oder nach Zusatz von Milchsäure-, Buttersäure- od. dgl. Bakterien bei 60° während 24—48 Stdn. peptonisiert. Nach dem Neutralisieren wird mit HCl (D. 1,19) etwa 10 Stdn. bei 100—105° hydrolysiert u. neutralisiert. (D. R. P. 743 799 Kl. 53i vom 6/4. 1943, ausg. 25/4. 1944.) Schindler

Otto Christoph, Köln-Lindenthal, *Herstellung von Speisewürzen und Extrakten aus Fischmehl, Muschelmehl und Seetieren*, dad. gek., daß Fischmehl od. dgl. nach erweichender Vorbehandlung u. Zusatz einer Zuckerlsg. zunächst mit Hefe vergoren u. dann mit HCl hydrolysiert wird. Vor der Gärung kann das Gut mit Essigsäure gekocht u. dann mit $(NH_4)_2CO_3$ neutralisiert werden. Die Vorbehandlung kann auch eine Milchsäuregärung bei 50° sein, worauf nach Zuckerzusatz bei 32° die Hefegärung erfolgt. Nach diesen Verfahrensschritten erfolgt die übliche Hydrolyse. (D. R. P. 744 864 Kl. 53i vom 3/7. 1942, ausg. 19/4. 1944.) Schindler

Friedrich Viditz, Wien, *Herstellung von zum Würzen von Speisen dienendem Eiweißhydrolysat* aus Trebern, dad. gek., daß aus den Ausgangsstoffen an Eiweißstoffen reiche Anteile auf mechan. Wege abgeschieden u. diese der Hydrolyse unterworfen werden. Z. B. werden Trockentreber in einer Malzmühle gemahlen u. das abgesiebte, 45% Rohprotein enthaltende Mehl mit HCl hydrolysiert. Auch Mais- oder Buchweizentreber kann derart behandelt werden. (Schwz. P. 227 346 vom 8/11. 1940, ausg. 1/9. 1943. D. Prior. 10/11. 1939.) Schindler

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hamburg, *Herstellung von Eiweißstoffen aus den bei der Vorbehandlung von cellulosehaltigen Stoffen mit verdünnten Säuren unter 1% Konzentration in Lösung gegangenen leicht löslichen Cellulosebegleitstoffen*, dad. gek., daß diese Lsgg. nach Abtrennen des unlösl. cellulosehaltigen Materials mit Torula utilis vergoren werden. Z. B. werden 100 kg Vorhydrolysat mit 1,35 kg Zucker nach Zusatz der üblichen Nährsalze in etwa 8—9 Stdn. mit 400 g abgepreßter Wuchshefe vergoren. (Schwz. P. 228 425 vom 15/4. 1942, ausg. 16/11. 1943. D. Prior. 28/5. 1941.) Schindler

N. V. Onderzoekingsinstitut „Research", Arnheim, Holland, *Herstellung haltbarer Caseinlösungen*, deren p_H-Wert mindestens annähernd bei 8—10 liegt, dad. gek., daß den Lsgg. geringe Mengen (0,1—1%) solcher quarternärer Ammoniumbasen zugesetzt werden, die bei dem p_H-Wert beständig sind. Vorzugsweise werden Stearyl- oder Laurylpyridiniumchlorid oder Lauryltriäthylammoniumchlorid, gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen (0,1—0,3%) H_2O_2, verwendet. Wichtig für Caseinkunst-

faserherstellung. (Schwz. P. 230 050 vom 26/2. 1942, ausg. 16/2. 1944. D. Prior. 6/5. 1941.) Schindler

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, *Reinigung von technischem Säure-Casein,* dad. gek., daß in einer mindestens eine hydrotrope Substanz enthaltenden wss. Lsg. von techn. Säure-Casein ein oder mehrere mit W. nicht oder nur teilweise mischbare organ. Lösungsmm., deren D. für sich oder in Mischung miteinander verschied. ist von der D. der Caseinlsg., emulgiert werden u. die Emulsion so lange stehen bleibt, bis sich der mischbare Teil der Lösungsmm. zusammen mit den Verunreinigungen in scharf abgetrennter, schleimiger Schicht ansammelt. Die Caseinlsg. soll Alkalien wie Borax, Trinatriumphosphat usw. enthalten. Als organ. Lösungsmm. sind Isobutanol u. Ligroin, Butanol u. Bzn., Amylalkohol u. PAe., Isopropylalkohol, Trichloräthylen u. Bzn., Butanol u. CCl_4 genannt. (Schwz. P. 228 932 vom 30/3. 1942, ausg. 16/12. 1943.) Schindler

XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

Julian Dalakmanski, *Die Zersetzung von Fetten.* Überblick über die Vorgänge bei der Zers. unter der Einw. von Luft, Licht, Wärme, W. u. Katalysatoren einerseits, von Mikroorganismen u. Enzymen andererseits. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 21. 307—11. Juni 1943.) R. K. Müller

E. Glimm und **H. Nowack,** *Über das Talgigwerden der Fette.* II. (I. vgl. C. 1940. I. 3344). Vff. beschreiben die Gewinnung des von ihnen isolierten Talgigkeitsprod. aus Margarinefett u. aus Standöl durch Ausfällen mit viel PAe.-Methanol (1 : 2). Derselbe faktisartige Stoff konnte auch aus P. E. Oe. (Emulgator) u. Butterfett isoliert werden. Die Prodd. wurden einer stufenweisen Verseifung bis zur Lsg. mit $^1/_2$n-alkohol. KOH unterworfen u. das Verseifungsgemisch in oxydierte Säuren, Fettsäuren u. Glycerin zerlegt. Kennzeichnend ist ein hoher Geh. von mehr als 50% „oxydierten Säuren" (I), die als dunkelbraunes Öl in W. u. PAe. unlösl., in Bzl. zum Teil lösl. u. in A., $CHCl_3$ u. CCl_4 lösl. sind. Die I wurden auf SZ., JZ. u. Lea-Zahl untersucht. Der O_2-Geh. in dem Talgigkeitsprod. beträgt etwa 25%, so daß eine Verknüpfung der Säuren innerhalb des Fettmol. u. zwischen den Fettmoll. unter Bldg. von Dioxinringen wahrscheinlich ist. Bei der Einw. von O_2 auf Fett wird W. gebildet, das zur Hydrolyse der Ester verbraucht wird. Wie Vff. ferner fanden, neigen Ölsäure u. Triolein zu Polymerisationsrkk., wie sich aus der beträchtlichen Zunahme der Viscositäten verschied. alter Proben ergibt. Das Talgigkeitsprod. konnte jedoch nicht aus Ölsäure oder Triolein isoliert werden. (Fette u. Seifen 50. 546—47. Dez. 1943. Danzig-Langfuhr, Inst. für Nahrungsmittelchemie u. chem.-techn. Gewerbe der Techn. Hochsch.) Neu

Gantscho Parwanoff, *Die Herabsetzung des Nährwertes von Sonnenblumenöl durch Bleichung.* Beim Bleichen des Sonnenblumenöls geht das darin in Mengen bis zu 13 mg je Liter enthaltene Carotin verloren. Die Bleicherde nimmt 0,5—1% Öl auf. Das Öl nimmt leicht einen erdigen Geruch an. Vorteilhaft beläßt man dem Öl seine gelbe Farbe. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 21. 262—64. Mai 1943.) R. K. Müller

F. Grandel, *Die trockene Entkeimung von Mais, Verfahrensgang, Haupt-, Zwischen- und Nebenprodukte, schematisch dargestellt.* 3. Mitt. (2. vgl. C. 1942. I. 3052.) Die trockene Entkeimung von Mais nach Syst. „Noury" liefert die Keime mit 16—20% Fetten (PAe.-Extrakt), die haltbarer u. transportfähiger sind als die bei der Maismüllerei bzw. der Stärkefabrikation anfallenden zerquetschten Feucht- u. Naßkeime. Durch die Entfernung des Maiskeimes wird ferner die Haltbarkeit des zurückbleibenden Maisschrotes bzw. der daraus hergestellten Maismehle gegenüber dem ganzen Maiskorn erhöht. Der Maiskeim wird vor schnellem Verderben geschützt, indem er vom Öl befreit u. der Rückstand auf Nährmittel verarbeitet werden kann. Die Arbeitsweise zur Abtrennung der Maiskeime vom Maisschrot wird beschrieben u. an Hand von Abb. gezeigt. Die Maiskeime werden nach ihrem Ranziditätsgrad sortiert u. lange gelagerte Keime extrahiert, frische Keime gepreßt. Die hierbei anfallenden rohen Maiskeimpreßöle bzw. rohen Maiskeimextraktionsöle schlägt Vf. vor, nicht nach den in der Speisefettindustrie üblichen Aufarbeitungsverff. zu veredeln. Hauptsächlich die Maiskeime von La Plata-Mais weisen eine im Gegensatz zum Balkan-Mais hohe SZ. auf. Die stärker sauren Preßöle werden daher einer Wasserdampf-Vakuumdest., zweckmäßig unter Verwendung einer Kurzwegdestillations-App., bei niederer Temp. unterworfen, bis die SZ. 0,5—2 beträgt. Anschließend wird raffiniert, jedoch unter Ausschluß von Lauge u. Bleicherde. Die Extraktionsöle werden nach den üblichen Fett-

raffinationsverff. aufgearbeitet. Da sie durch ihre Gewinnung denaturiert werden u. sich durch einen höheren Geh. an Fettsäuren u. Bldg. eines Bodensatzes von den Preßölen unterscheiden, ist auf eine Erhaltung biolog. Wirkstoffe kein Wert zu legen. Die als Nebenprodd. bei der Entsäuerung von Maiskeimöl anfallende Destillationsfettsäure u. die aus dem Soapstock gewonnene Fettsäure werden für techn. Zwecke verwendet. Die Maispreßkuchen enthalten etwa 20% Eiweiß, 5% Fett u. bis zu 5% Asche bei geringem Rohfasergeh. u. werden für die menschliche Ernährung eingesetzt. Die Maiskeimextraktionsschrote sind fettfrei u. dadurch besser haltbar als die Preßrückstände. Sie enthalten aber noch kleinste Spuren von Benzin. Die Extraktionsrückstände werden nach weiteren Veredlungsverff. auf Suppenwürzen, Trockensuppen usw. verarbeitet. (Fette u. Seifen 50. 489—92. Okt. 1943. Emmerich a. Rh., Ölwerke Noury van der Lande, Forschungslabor.) Neu

—, *PoYok-Öl.* Als Ersatz für Holzöl ist PoYok-Öl (I) (*Afrolicania elaeosperma*) interessant. Die Unters. ergab: Gewicht der Frucht: 7,3—11,8 g, Gewicht der Kerne: 4,6—7,2 g, Schalenanteil: 31,4—44%, Kernanteil: 56—68,6%, W.-Geh. der Kerne: 5,9—9%, Ölgeh. der Kerne: 41,7—58,3%, Ölgeh. der trockenen Kerne: 45,8—63,8% u. Ölgeh. der Früchte: 32,6—39,4%. Die Konstanten des mit PAe. extrahierten Öles: $D.^{15,5°}$: 0,9535—0,969; $n^{20°}$: 1,5020—1,511; SZ.: 0,4—19,3; VZ.: 188 bis 192,3; JZ. (Wijs) 1 Stde.: 139,9—157,1; Unverseifbares: 0,3—1%. Aus den Ergebnissen der Unterss. über das Verh. als Filmbildner in Anstrichen u. als Firnis geht hervor, daß I dem Leinöl überlegen, aber nicht Holzöl gleichwertig ist. (Oil and Colour Trades J. 102. 305—06. 28/8. 1942.) Neu

S. T. Bauer und K. S. Markley, *Gehärtetes Baumwollsaatöl als Ersatz für Palmöl.* Für die Herst. von verzinntem u. mattem Weißblech wird Palmöl (I) verwendet. Vff. haben in angehärtetem Baumwollsaatöl (II) einen vollwertigen Ersatz für I gefunden. II soll eine JZ. von 50 haben; es entfernt Zinnoxyd ebenso gut wie I u. zeigt wenig Neigung, sich zu verflüchtigen oder zu polymerisieren. Die Analysen von I u. II werden gegenübergestellt. (Oil and Colour Trades J. 104. 472. 24/9. 1943.) Neu

F. Buscaróns Ubeda, *Seifen und neue organische Reinigungsmittel.* Zusammenfassender Vortrag über die neuere Entwicklung. (An. Fisica Quim. 39. ([5]5). Nr. 373/74. Suppl. 48—56. März/April 1943.) R. K. Müller

A. G. H. Reimold, *Fettsäuren. Eigenschaften der in Seifen und Anstrichen verwendeten Fettsäuren.* Vf. behandelt die Gewinnung der Fettsäuren, ihre Konst., die Seifenherst., die Verwendung bestimmter Fettsäuren u. ihre Eigenschaften. Die Konstanten u. Zus. handelsüblicher Fettsäuregemische bzw. techn. Fettsäuren werden angegeben. Ferner wird die Bedeutung der Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen für die Filmbldg. behandelt. (Chem. Age 48. 123—27. 23/1. 1943. Toronto, Woburn Chemicals Ltd.) Neu

H. P. Kaufmann, *Gemeinschaftsarbeit der DGF.* 16. Mitt. *Die Analyse des Besatzes von Ölsaaten.* (14. vgl. Täufel, C. 1940. II. 3421.) Bericht über Beratungen. Es kam zu folgenden Einigungen: Definition von Besatz: Besatz ist der Anteil der Saat an Spreu, Stroh, an fremden Samen, an mineral. u. sonstigen fremden Bestandteilen. Beschädigte, gequetschte oder geschimmelte Körner sind kein Besatz. Vorschrift über die Besatzanalyse von Raps, Rübsen u. Mohn: Die gesamte Probe, möglichst nicht unter 200 g, wird durch Siebung vorgereinigt. Dann werden bei Raps mindestens 2×20 g, bei Mohn 2×10 g, ausgelesen u. die Anteile an fremden Bestandteilen gewichtsmäßig festgestellt. Das Gesiebsel muß auf Saatbestandteile geprüft u. gegebenenfalls gleichfalls ausgelesen werden. Sollte bei den Parallelbestimmungen die Differenz des Besatzes mehr als 10% desselben ausmachen, so wird eine dritte gleichgroße Probe der Unters. unterworfen. Unter Berücksichtigung der abgesiebten u. ausgelesenen Bestandteile u. der Mittelwerte von den 2 bzw. 3 Bestimmungen wird schließlich der Besatz auf % der ursprünglichen Saat berechnet. (Fette u. Seifen 49. 629—33. Sept. 1942. Münster, Westf.) O. Bauer

Anthony, Quackenbusch und Steenbok, *Krystallisation bei niedrigen Temperaturen bei der Analyse von Fettsäuren.* Zur Best. ungesätt. Fettsäuren in Glyceriden, die Linolensäure enthalten, ist es notwendig, zuerst die gesätt. Fettsäuren abzutrennen. Die Twitchell- u. die Bertram-Meth. erfordern wenigstens 5 g Fett. Vff. geben eine Meth. an, die mit 1 g arbeitet. Die wie üblich isolierten Fettsäuren werden in ein Zentrifugenglas mit etwas PAe. eingebracht. Die Trennung in feste u. fl. Fettsäuren erfolgt aus Aceton bei —40° mit Hilfe der Zentrifuge. Die JZ. u. Rhodanzahl der fl. Fettsäuren werden wie üblich bestimmt u. deren Zus. berechnet. Nach dem Verf.

sollen die Resultate ± 1,5% für gesätt. u. ± 2% für ungesätt. Fettsäuren betragen. Die Analysen bzw. Zuss. von 15 Ölen werden mitgeteilt. (Oil and Colour Trades J. 104. 244. 13/8. 1943.) Neu

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

Justin-Mueller, *Bemerkungen über die in der Textilindustrie gebrauchten Austauschprodukte.* Cotonisierbare Fasern, wie Leinen, Jute, Nessel, Yucca, Ginster, Agave, Linde, Weide usw. Synthet. Fasern; Ersatz für Seife, wie Bentonit u. a. Tone; Austauschprodd. für Glycerin, wie Glykol u. seine Derivv.; Algenextrakte als Druckverdickungen; Mais- u. Maniocastärke statt Reis- u. Weizenstärke. *Traubenkernöl* als Ersatz für andere vegetabile Öle. Schmiermittel auf Basis synthet. Olefine. (Monit. Maille 54. Nr. 750. 5—6. 10/3. 1944.) Friedemann

J. Nüßlein, *Die kriegsmäßige Textilveredlung als Trägerin echten Fortschrittes.* Techn. u. volkswirtschaftliche Darlegungen über die Verbesserung der Tragfähigkeit u. Gebrauchstüchtigkeit von Textilien durch neuzeitliche Veredlung. Wertsteigerung der Textilien durch Verbesserung der Farb-, Wasch- u. Mottenechtheit. Fortschritte auf dem Gebiet der synthet. Seifen u. Schmälzen im Kriege. (Allg. Text.-Z. 1. Nr. 9. 278—82. 11/12. 1943.) Friedemann

A. G. Arend, *Fortschritte in der Wollbleiche.* Verbesserte SO_2-Bleiche durch Ersatz der früher üblichen gemauerten Kammern durch solche aus säurefesten Cr-Stählen evtl. mit einer dünnen Ta-Auflage. Kontinuierl. SO_2- u. Bisulfitbleiche. H_2O_2-Bleiche mit elektrolyt. hergestelltem H_2O_2. (Text. Recorder 61. 52—54. Febr. 1944.) Friedemann

—, *Beiträge zur Leistungssteigerung beim Bleichen von Wollwaren mit schwefliger Säure.* Bericht über ausländ. Verss., die Bleichzeit mit gasförmiger SO_2 von 12 auf 6 Stdn. herunter zu bringen. Erfolg brachte die Kombination einer Vorbehandlung mit bewegter, auf 35—40° erwärmter wss. SO_2-Lsg. u. der Behandlung in der Schwefelkammer bei bewegter Ware u. umgepumpter SO_2. (Allg. Text.-Z. 2. 82—84. 11/3. 1944.) Friedemann

W. O. Dolby, *Neues Chlorierungsverfahren zur Herstellung nicht schrumpfender Wolle.* Allg. Übersicht; Aufzählung der Wege, auf denen eine Herabminderung der Schädigung gesucht wird, welche Wolle durch die feuchte Chlorung erleidet. In dem E. P. 556872 von Wolsey Ltd. u. E. R. Trotman wird mit Halogenen gearbeitet, die in CCl_4, allein oder in Mischung mit anderen organ. Lösungsmm., gelöst sind. (Text. Recorder 61. 51—54. Febr. 1944.) Friedemann

—, *Die Carbonisation als Fehlerquelle.* Prakt. Winke über das Carbonisieren vor u. nach der Farbe. Günstige Erfahrungen mit der Carbonisation im Schmutz, d. h. von grobe Wollen u. Reißwolle enthaltenden Stücken mit Schmutz u. Spinnfett. (Allg. Text.-Z. 2. 79—80. 11/3. 1944.) Friedemann

—, *Faserveredlung und -nachbehandlung. IV. Verhinderung des Verschießens durch Leuchtgas. V. Feuerfestmachen. VI. Insektenfestmachen. — Übersicht über neue Entdeckungen.* Übersicht an Hand der einschlägigen Patentliteratur. Sichern gegen die Wrkg. von Leuchtgas durch in W. lösl. Prodd., wie Borax, Na_2HPO_4 u. a., sowie durch das waschechte „*Aripel F*", eine Aminofettsäure. Ältere u. neuere Mittel zum Feuerfestmachen; Waschechtheit der einzelnen Mittel. Prodd. zur Bekämpfung von Motten u. a. Insekten auf Benzidin-, Triphenylmetha- u. a. Basis. Gasförmige Insektenbekämpfungsmittel. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 89. 275—77. 16/4. 1943.) Friedemann

—, *Faserveredlung und -nachbehandlung. VII. Wasserfestmachen: neue Wege der Entwicklung. VIII. Knitter- und Schrumpffestigkeit.* (IV—VI. vgl. vorst. Ref.) Übersicht an Hand des einschlägigen Schrifttums. Unterschied zwischen dem Wasserfestmachen eines Gewebes durch oberflächliche Imprägnierung u. Hydrophobieren durch chem. Veränderung der Quellfähigkeit u. W.-Aufnahme der Faser (Chwala, C. 1939. I. 1278.). Ersatz der Wachs/Alaun-Imprägnierung bei Pflanzenfasern durch die neuen kationaktiven Prodd. u. durch Kunstharze. Knitterfestmachen durch Einlagerung von Kunstharzen in die Faser. Verhindern des Einlaufens durch Aldehydbehandlung: *Rigmel-Verf.* u. *Sanforisieren.* (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 89. 307—09. 30/4. 1943.) Friedemann

Herbert F. Launer und **William K. Wilson**, *Die photochemische Stabilität von Papieren.* Verschied. Papiere wurden mit einem Kohlebogen mit Hilfe eines Filters be-

lichtet, das die gesamte ultrarote Strahlung u. die UV-Strahlung $\lambda < 330$ mμ absorbierte. Die Temp. des Papieres wurde während der Bestrahlung auf 30° gehalten, um Thermoeffekte auszuschalten, die den Photoeffekt überdecken können. Daher differieren die Ergebnisse der Vff. auch von denen anderer Autoren. Das Vergilben von ligninfreiem Papier, das für gewöhnlich der Einw. des Lichts zugeschrieben wird, beruht auf der Wrk. von Wärme oder Alter: solches Papier wird beim Belichten unter Vermeidung von Wärmeeffekten wieder gebleicht. Ligninhaltiges Papier wurde bei Belichtung unter N_2 ebenfalls gebleicht. Bei hohen Tempp. gebräunte, bei 100° vergilbte u. gelbe, 250 Jahre alte Papiere konnten im Licht gebleicht werden. Abwesenheit von O_2 hemmt die photochem. Zerstörung des Papiers, ohne sie völlig zu verhindern. Der Einfl. von W.-Dampf ist völlig verschieden bei Leinen- u. Holzpapier. Druckerschwärze schützt lichtempfindliches (ligninhaltiges) Papier vor der Lichteinwirkung. Belichtete Papiere sind auch im Dunkeln sehr viel instabiler als unbelichtete. Gewisse Papiersorten sind bzgl. der Lichtempfindlichkeit auch abhängig vom p_H. Für Thermoeffekte ist das p_H für alle Papiere von größter Bedeutung. Neutralisation saurer Papiere mit $NaHCO_3$ erhöht die Lichtunempfindlichkeit beträchtlich. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 105. 16—56. 1943.) M. Schenk

Nis Petersen, *Lehm — ein wertvoller Rohstoff der Papier- und Textilindustrie.* Wird *Lehm* mit W. angeschlämmt, so scheiden sich kleinste koll. Partikel aus, die durch Zentrifugieren von der Hauptmasse des Lehms getrennt werden können. Getrocknet ergeben sie eine vaselin- oder graphitähnliche Masse, die sich zu durchsichtigen Häutchen ausstreichen läßt. Wird die Masse sehr hohen Drucken, z. B. 50000 kg/cm² ausgesetzt, so wird sie unempfindlich gegen W. u. glimmerähnlich. Dieselbe Wrkg. kann durch Erhitzen auf 400—500° erzielt werden. Der veredelte Lehm kann in der elektrotechn. Industrie an Stelle von Glimmer Verwendung finden. Wird eine Lehmplatte der genannten Art mit Papiermasse zusammengepreßt, so entsteht ein pergamentartiges Papier mit vorzüglichen Druckeigenschaften. (Allg. Text.-Z. 2. 94. 11/3. 1944. Kopenhagen.) Friedemann

—, *Zellstoff aus Flachsschäben.* Ref. über eine Dissertation von Plaeschke (1940t Berlin). Nach einer allg. Einleitung über die chem. Natur der Flachsfaser u. frühere Verss. zum Aufschluß der Schäben mit Alkali, Sulfitlauge u. Chlor, beschreib, Vf. den Aufschluß mit 6%iger HNO_3, dem eine Auslaugung mit heißer, verd. NaOH, eine Hypochloritbleiche, eine kalte Nachbehandlung mit 5%iger NaOH u. ein Absäuern mit HCl folgt. Es wird so bei 27% Ausbeute ein Stoff mit 97% α-Cellulose erhalten, der sich mit geringen Abänderungen zur Verarbeitung auf Viscose eignet. Die Trockenfestigkeit der so erhaltenen Fasern lag zwischen 1 u. 2 g/den. — Tau- u. ozongeröstete Schäben verhielten sich bei den Verss. gleich. (Papier-Ztg. 69. 95. 18/3. 1944.) Friedemann

Gr. Antipa, *Die Verwertung der Schilfe des Donaudeltas. Schilf als Ausgangsstoff der Zellstoff- und Zellwolleerzeugung.* Der alkal. Aufschluß der vorhydrolysierten Schilfrohrstengel ergibt 29—30% gebleichten Zellstoff mit 97,5—98,5% α-Cellulose. Die Ersparnis an Alkali u. Cl_2 entspricht der bei der Strohverarbeitung beobachteten. Der Zellstoff läßt sich gut auf Zellwolle verarbeiten. Die bei der Vorhydrolyse in Lsg. gegangenen Zucker lassen sich für die Nährhefeerzeugung verwerten; Hefeausbeute 54—56% mit 50—52% Eiweiß, der Geh. an B-Vitaminen ist um 5—10% höher als bei üblichen Torulahefen . Die wirtschaftlichen Aussichten der Verarbeitung des Donauschilfrohres werden besprochen. (An. Acad. române, Mem. Secț. stiințifice [3] 18. Nr. 1. 1—20. 1942. [Orig.: rumän.; Ausz.: dtsch.]) R. K. Müller

—, *Herstellung der Viscose in einem Arbeitsgang.* Die fein gemahlene Cellulose wird mit einer ca. 35%igen NaOH-Lsg. behandelt, wobei man bei rund 18° beginnt u. bei 35—50° (je nach dem Polymerisationsgrad der Cellulose) aufhört. Dann kühlt man auf 12—14° ab u. gibt den CS_2 zu. Schließlich wird unter Durchkneten die zur Lsg. nötige Menge W. zugegeben, (Ind. textile 61. 32. Febr. 1944.) Friedemann

Alphonse Genin, *Wiedergewinnung des Schwefelkohlenstoffs bei der Fabrikation der Viscosefasern.* Beschreibung u. Skizze einer geeigneten Apparatur. (Ind. textile 61. 30—31. Febr. 1944.) Friedemann

—, *Zwei deutsche synthetische Fasern: PeCe und Perlon.* Chem. Natur, Eigg. u. Verwendung von *PeCe* (Polyvinylderiv.) u. *Perlon* (Superpolyamid). Beide Fasern werden von der I. G. hergestellt. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 19. 572—74. Okt. 1943.) Friedemann

---

Claude François Albert Chamonton, Frankreich, *Verfahren zum Trocknen von Fasern, Wollhaaren, Fäden, Geweben usw.* Man bringt das zu trocknende Gut in einen

Dampfraum, in dem man es der Einw. von W.-Dampf unterwirft, der bei atmosphär. Druck eine gewisse Zeit einwirken gelassen wird, um einen Teil des in dem Gut enthaltenen W. auszuschwitzen. Dieser Vorgang ist einer guten Lufttrocknung gleichzusetzen. Nach Beendigung dieser Maßnahme führt man das vorerhitzte Fasergut in einen Trockner über, wo im Gegenstrom bewegte Heißluft sich mit W.-Dampf belädt u. diesen nach außen führt. Die Wiedergewinnung der Wärme erfolgt mittels eines Rekuperators, in welchem in geschlossenem, zweckentsprechendem Kreis eine Fl. umläuft, sich dabei erhitzt u. im folgenden die aufgenommene Wärme an die Trockenluft wieder abgibt, die zur erneuten Verdampfung des W. in dem zu trocknenden Gut Verwendung findet. 2 Figuren. (**F. P. 882 561** vom 22/8. 1941, ausg. 8/6. 1943.) Probst

Adolf Sindermann, Deutschland, *Beizen von tierischen Fasern, besonders von zur Filzherstellung dienenden Haaren.* Als Beizmittel verwendet man Gemische aus 90 bis 10 (Teilen) eines Hg-haltigen Beizmittels (I) u. 10—90% eines Hg-freien H_2O_2 enthaltenden Beizmittels (II). I besteht z. B. aus einer Mischung aus 10 (kg) rauchender HNO_3 von 36 Bé u. 2 Hg, die je nach der Beschaffenheit der Haare auf 11—13 Bé verd. wird. II besteht aus einer Mischung aus 1,9 H_3PO_4, 1,5 HNO_3, 0,18 Fe-Sulfat, der auf je 1 (Teil) 1 H_2O_2 von 40 Bé zugefügt wird, worauf man noch mit 3 W. verdünnt. (**F. P. 881 304** vom 16/4. 1942, ausg. 21/4. 1943.) Schwechten

○ **Brown Co.**, übert. von: **Milton O. Schur**, Berlin, N. H., V. St. A., *Filz.* Ein Drahtgewebe wird mit einer dünnen hydrophoben Schicht aus Wachs u. Öl überzogen, worauf der Filz durch Niederschlagen von Fasern u. Bindemittel, die sich in wss. Suspension befinden, erzeugt wird. Der Filz wird nun auf dem Drahtgewebe unter Anwendung von Wärme getrocknet. (**A. P. 2 249 179** vom 8/7. 1938, ausg. 15/7. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 15/7. 1941.) Schwechten

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hamburg, *Herstellung von Viscose aus nicht zerfaserter Alkalicellulose.* Alkalicellulose, die nach der Alkalibehandlung in Blatt- oder Vliesform vorliegt, wird, gegebenenfalls nach einer Vorreifung, ohne zerfasert worden zu sein, in die Sulfidiertrommel oder Xanthatmaschine übergeführt. (**Belg. P. 445 267** vom 18/4. 1942, Auszug veröff. 28/2. 1943. D. Prior. 13/5. 1941.) Probst

Henry Dreyfus, London, **Robert Wighton Moncrieff** und **William Ivan Taylor**, Spondon bei Derby, *Verfahren zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel bei der Herstellung von Fäden aus Cellulosederivatlösungen.* Man sammelt den Faden auf einer Unterlage, durch die ein Gasstrom geschickt werden kann, u. unterwirft den ganzen Fadenpacken der Einw. des durch die Unterlage u. den Fadenkörper geschickten Gasstromes, um auf diese Weise eine beachtliche Menge des in dem Fadengut nach seiner Herst. noch verbliebenen Anteils flüchtigen Lösungsm. zu entfernen. Im allg. verwendet man hierzu Luft, die erhitzt u./oder mit Feuchtigkeit beladen sein kann. Als Spulen dienen perforierte Spinnspulen, durch welche das Gas gepreßt werden kann. Das Gas wird einer Anlage zur Wiedergewinnung des Lösungsm., mit dem es nach Durchtritt durch den Fadenkörper beladen ist, zugeführt. 7 Figuren. (**E. P. 538 651** vom 9/2. 1940, ausg. 11/9. 1941.) Probst

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hamburg, *Herstellung von Fasern und Filmen mit verringertem Quellwert und mit verringerter Alkalilöslichkeit.* Man verspinnt eine Viscose, der Formaldehydverbb. zugesetzt worden sind, welche unter den Spinnbedingungen Formaldehyd abzuspalten vermögen. (**Belg. P. 445 270** vom 18/4. 1942, Auszug veröff. 28/2. 1943. D. Prior. 31/6. 1941.) Probst

○ **Industrial Rayon Corp.**, übert. von: **Hayden B. Kline**, **Louis S. Fryer** und **Alden H. Burkholder**, Cleveland, O., V. St. A., *Verfahren zum Nachbehandeln von Kunstseidenfäden.* Man führt einen frisch gesponnenen Viscosekunstseidenfaden schraubenlinienförmig in senkrechter Richtung durch mehrere Behandlungsstufen, in denen man auf den Faden Fll. einwirken läßt, die man sammelt u. wieder zum Einsatz bringt, derart, daß man die in einer späteren Behandlungsstufe gebrauchte Fl. in einer, zumindest in der unmittelbar voraufgehenden Stufe wieder verwendet, wobei die voraufgehende Stufe von der späteren durch zumindest eine Zwischenstufe getrennt ist, in welcher eine unterschiedlich wirkende Fl. auf den Faden zur Einw. gebracht wird. (**A. P. 2 246 735** vom 24/10. 1938, ausg. 24/6. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 24/6. 1941.) Probst

Frank Brentnall Hill und **Maitland Walton Alford**, Spondon bei Derby, England, *Verfahren zum Strecken von Kunstseidenfäden.* Die Fäden werden unter Spannung durch einen Zuführungsraum über Klemmwalzen in und durch einen Streckraum geführt, welcher ein Weichmachungsmittel enthält, wobei gewisse Druckunterschiede bestehen, derart, daß der Druck im Zuführungsraum etwas niedriger als der Druck im Streck-

raum ist. Durch die Klemmwalzen wird die Laufgeschwindigkeit der Fäden, mit der sie in den Streckraum gelangen, überwacht. In den Streckraum wird feuchter Dampf eingeblasen, während in den Zuführungsraum Preßluft eingeführt wird. Der Druck, mit dem die Luftzufuhr erfolgt, liegt etwas unter dem des Dampfdruckes im Streckraum. (E. P. 538 193 vom 23/1. u. 26/6. 1940, ausg. 21/8. 1941.) Probst

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges., Schwarza a. S., und **Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zum kontinuierlichen Strecken von Bündeln endloser künstlicher Fäden aus Viscose.* Die verschied., die Spinnmaschine verlassenden Fädenbündel werden an jeder Spinnstelle in bestimmter Entfernung voneinander auf ein Transportband aus Kautschuk abgelegt, welches in der Laufrichtung des Fadens bewegt wird, indem es über 2 Führungsrollen läuft, deren eine klein u. deren andere bedeutend größer ist. Die Fädenbündel gelangen nun, indem sie die größere Führungsrolle passieren, zwischen eine Art Kappe, die durch ein bewegliches, auf dieser Rolle angebrachtes Kautschukband u. das Transportband selbst gebildet wird, u. werden schließlich, vorzugsweise mittels Flüssigkeitsstrahlen, automat. auf ein zweites Band übergeführt, das sich darunter befindet u. in gleicher Richtung aber mit größerer Geschwindigkeit über 2 Rollen bewegt wird, dessen eine wieder klein u. deren andere bedeutend größer u. mit einer Druckkappe (oben) versehen ist, so daß zwischen den beiden Fadendruckstellen eine Streckung erfolgen kann. Nach diesem Vorgang wird zu Cellulosehydrat zersetzt. (F. P. 885 623 vom 2/9. 1942, ausg. 21/9. 1943. D. Prior. 13/9.1941.) Probst

Cuprum Soc. An., Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kunstseide zur unmittelbaren Verarbeitung als Kette in der Weberei.* Man zieht eine gewisse Zahl von Fäden von Spinnstellen, die reihenweise hintereinander angeordnet sind, sich in mehreren Reihen übereinander befinden können u. von allen Seiten zugänglich sind, zu einem Fädenbündel zusammen, entfernt daraus die chem. Verunreinigungen, appretiert, trocknet u. bringt die Fäden nebeneinander auf einen Kettenbaum. In dieser Weise werden vorzugsweise Kupferkunstseidenfäden verarbeitet. 4 Figuren. (F. P. 880 115 vom 11/3. 1942, ausg. 15/3. 1943. D. Prior. 20/8. 1940.) Probst

Röhm & Haas G. m. b. H., Darmstadt, *Herstellung von wollähnlichen künstlichen Fäden.* Man streckt Fäden aus Polymeren in einem Zustand, wo sie bes. streckbar sind, nimmt ihnen hierauf die hohe Elastizität u. unmittelbar darauf auch die von außen angelegte Spannung. Als Fadenaufbaustoff dienen einfache oder gemischte Polymere aus Styrol, Acrylaten, Methacrylaten, Vinylchlorid, Vinylcarbazol, Vinylacetat sowie lineare Polykondensationsprodd., z. B. diejenigen aus Diaminen u. Dicarbonsäuren oder aus Aminocarbonsäuren, gegebenenfalls in Ggw. von Weichmachungsmitteln, Farbstoffen usw. Die Streckung beträgt über 50%, während dieser kann der Faden gedreht werden. Im allg. erfolgt die Streckung unmittelbar im Anschluß an das Spinnen. (F. P. 885 500 vom 26/8. 1942, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 28/8. 1941.) Probst

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges., Schwarza a. S., und **Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Berlin, *Herstellung künstlicher Fäden und Fasern aus Polyamiden mit Wollcharakter.* Als Aufbaustoff dienen Kondensationspolymere aus Diaminen u. Dicarbonsäuren oder Aminocarbonsäuren, die in den Ketten durch Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen substituiert sind, die Substituenten können ihrerseits durch maskierte Gruppen substituiert sein. (Belg. P. 445 233 vom 16/4. 1942, Auszug veröff. 28/2. 1943. D. Prior. 28/4. 1941.) Probst

Kalle & Co. Akt.-Ges., Wiesbaden-Biebrich, *Herstellung von Folien, Filmen, Bändern od. dgl. aus Polyamiden nach dem Gießverfahren.* Man fügt den Gießlsgg. Sulfonate von hochmol. Fettsäuren oder deren Derivv. zu oder behandelt die Gießunterlagen mit Lsgg. der genannten Netzmittel. — Z. B. fügt man einer Lsg. von 23 (Gewichtsteilen) Mischpolyamid aus 60 adipinsaurem Hexamethylendiamin u. 40 Caprolactam, 57 CH_3OH u. 20 W. 0,09 „Monopolbrillantöl SO 100“ zu, vergießt die 65° warme Lsg. zum Film u. trocknet. Man erhält einen Film mit völlig glatter Oberfläche, der sich leicht von der Unterlage abziehen läßt. (Holl. P. 55 535 vom 18/2. 1941, ausg. 15/11. 1943. D. Prior. 13/3. 1940.) Sarre

Kalle & Co. Akt.-Ges., Wiesbaden-Biebrich, *Behandlung von Gebilden aus Polyurethanen*, dad. gek., daß man die Gebilde zwecks Erhöhung ihrer Weichheit u. Elastizität in Ggw. von Säuren mit CH_2O oder CH_2O abspaltenden Stoffen behandelt, gegebenenfalls in der Wärme. — Z. B. behandelt man eine 0,08 mm dicke Folie aus einem Polyurethan, zu dessen Herst. einerseits 1,6-Hexamethylendiisocyanat, andererseits ein Gemisch aus 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexamethylenglykol (I) u. Methyl-I benutzt worden ist, 30 Min. mit einer 95° warmen wss. Lsg., die neben 17% CH_2O noch 0,25%

$NaHSO_3$ u. 15% Na_2SO_4 enthält. Der p_H-Wert der Lsg. beträgt 3,2. Anschließend wird die Folie mit W. gewaschen. (Schwz. P. 227 133 vom 19/3. 1942, ausg. 2/8. 1943. D. Prior 20/6. 1941.) Sarre

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Spinntopf, bestehend aus Polyamiden.* Der Spinntopf besteht ganz oder teilweise aus linearen synthet. Polyamiden. (Holl. P. 54 129 vom 29/8. 1940, ausg. 15/3. 1943. D. Prior. 21/8. 1939.) Probst

Imperial Chemical Ltd., V. St. A., *Herstellung von künstlichen Fasern aus Erdnußglobulin.* Zur Faserherst. geeignetes Globulin beläßt man eine gewisse Zeit in einer Lsg., deren p_H-Wert im frischen Zustand mindestens 12,5 ist. Diese Lsg. bereitet man aus bei seinem isoelektr. Punkt befindlichen Globulin u. aus einer wss. Lsg. eines anorgan. Alkalis, deren Alkalität hinreicht, um den p_H-Wert von mindestens 12.5 zu erzielen, jedoch nicht so hoch ist, daß ein all zu starker Viscositätsabfall eintritt. Nachdem man die Lsg. hat reifen gelassen, wird sie versponnen. Die Lsg. enthält etwa 15—35 (Teile) Globulin (berechnet auf trockene Substanz) u. 0,7—1,5 NaOH bzw. anderes kaust. Alkali auf 100 Wasser. Das Spinnbad enthält eine Mineralsäure u. ein Salz, welches gleich ist mit dem, welches durch die Rk. der Mineralsäure u. dem in der Spinnlsg. verwendeten Alkali gebildet wird. (F. P. 886 915 vom 2/1. 1941, ausg. 28/10. 1943. E. Prior. 2/1. 1940.) Probst

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges., Schwarza a. S., und **Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Berlin, *Herstellung von künstlich geformten Gebilden, wie Fäden, Fasern und Filme, aus Eiweißstoffen.* Man spinnt Eiweißstoffe, bes. Eiweißabbauprodd., in Bäder, die eine einem p_H-Wert von 5 oder mehr entsprechende Wasserstoffionenkonz. aufweisen. Die Spinnbäder müssen Stoffe enthalten, die geeignet sind, die Schädlichkeit des Alkalis der Eiweißlsg. durch Isolierung oder Neutralisation zunichte zu machen. Das erreicht man dad., daß man dem Fällbad Salze zufügt, deren Kationen weniger stark alkal. Hydroxyde bilden, z. B. Al-, Mg-, Ca- u. andere Erdalkalisalze, sowie ferner Metallsalze, wie solche des Fe u. des Cr. Selbst saure Salze, wie Natriumbicarbonat, prim. Phosphate, Ammoniumphosphate, sind geeignet, den p_H-Wert des Bades zu senken. Man bringt z. B. zunächst 1 Stde. 1000 (Gew.-Teile) abgebautes Casein in 400 W. zum Quellen, worauf man mit 40 NaOH u. 10 kryst. Na_2S in 1000 W. löst. Diese Lsg. spinnt man in ein Bad, das 22% $MgSO_4$ u. 5% $(NH_4)_2SO_4$ enthält. Die gebildeten Fäden werden nun in ein Bad geführt, das 25% $MgSO_4$ in W. enthält u. in diesem Bad gestreckt. Schließlich läßt man diesen Faden in einem Bad, das 25% $MgSO_4$ u. 4% Formaldehyd enthält, sich verfestigen. Der Faden zeigt große Widerstandsfähigkeit gegenüber kochendem Wasser. (F. P. 885 952 vom 17/9. 1942, ausg. 30/9. 1943. D. Prior. 18/9. 1941.) Probst

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges., Schwarza a. S., und **Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Berlin, *Veredlung von synthetischen Fäden und Fasern aus Eiweißstoffen.* Indem man die Eiweißstoffe mit organ. Verbb. in Rk. bringt, die ihrer Natur nach in der Lage sind, die lockere Molekularstruktur zu verstärken, indem sie transversale Bindungen schaffen, bzw. das Mol. zu vergrößern, kann man Fasern von ganz bes. guten Eigg. erzielen. Geeignete solche Verbb. hierfür sind CS_2, Thioharnstoff, Phenyl- oder Allylsenföl bzw. ihre Substitutionsprodd., wie Aminophenylsenföl, Diphenylthioharnstoff u. Dithiocarbaminat, mit denen man die alkal. Spinnlsgg. behandelt. Ferner kommt die Rk. der Eiweißstoffe mit Aldehyden, wie Benzaldehyd, Homologe des Formaldehyds, Dialdehyde, Crotonaldehyd, Acrolein u. Zimtaldehyd in Frage. Ähnlich wirken Äthylenoxyd, Epihydrine, Di- u. Polycarbonsäuren, wie Methionsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, ihre Chloride u. Anhydride u. Verbb. vom Typus der Cyanurchloride. Zu erwähnen sind ferner Ketone, Diketone u. Verbb., die chinoide Struktur aufweisen, wie Chinon, Chinonimin, o-Diacetylbenzol, Dinitroresorcin, Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, 1-Nitroso-2,7-dioxynaphthalin, Naphthochinonoxim, 7-Oxy-1,2-naphthochinonoxim, 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfonsäure, 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure. p- u. o-Phenylendiamin eigneten sich gleichfalls in Ggw. von Oxydationsmitteln, ähnlich verhalten sich Verbb. vom Typus des Nitro-m-phenylendiamins, des p-p'-Diaminodiphenylaminchlorhydrats, des m-Diaminoanisols u. des o-Aminophenols. Auch Diazoniumverbb. sind brauchbar, z. B. tetraazotiertes Benzidin, Phenylendiamin, Naphtholdiamin. (F. P. 880 635 vom 31/3. 1942, ausg. 31/3. 1943. D. Prior. 28/4. 1941.) Probst

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges., Schwarza a. S., und **Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Berlin, *Veredlung von Fäden und Fasern aus Eiweißstoffen.* Eiweißstoffe werden mit organ. Verbb. in Rk. gebracht, welche derart sind, daß unter gleichzeitigem Brückenbau eine Molvergrößerung eintritt. (Belg. P. 445 296 vom 21/4. 1942, ausg. 28/2. 1943. D. Prior. 28/4. 1941.) Probst

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges., Schwarza a. S., und **Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Berlin, *Veredlung von künstlich geformten Gebilden, wie Fäden, Fasern und Filmen, aus Cellulose, Eiweißstoffen oder Eiweißabbauprodukten.* Man läßt auf die geformten Gebilde aliphat., aromat., aliphat.-aromat., cycloaliphat. oder heterocycl. Diisocyanate einwirken. An Stelle dieser oder auch zusammen mit ihnen kann man Diazide oder Diharnstoffchloride zur Einw. bringen. Die Behandlung kann in Ggw. tert. Basen, vorzugsweise Pyridin, stattfinden. Bes. gute Ergebnisse erzielt man mit 1,12-Diphenyldodekamethylendiisocyanat,ferner auch mit p-Phenylen-,1,5-Naphthylen-, Tetramethylen-1,4-, Hexamethylen-, Dodekamethylen- u. 1,12-Diphenyldodekamethylendiisocyanat. (**F. P. 885 218** vom 18/8. 1942, ausg. 8/9. 1943. D. Prior. 2/9. 1941.)
Probst

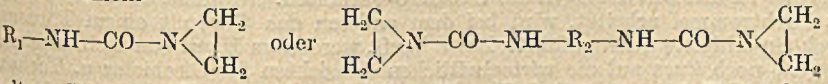
Spinnstoffwerk Glauchau Akt.-Ges., Glauchau/Sa., und **Zellwolle- und Kunstseide-Ring, G. m. b. H.** Berlin, *Herstellung von künstlichen Fäden und Fasern aus Eiweißstoffen mit erhöhter Spinn-, Filz- und Walkfähigkeit und mit erhöhtem Wärmehaltungsvermögen.* Die das Spinnbad verlassenden Gebilde werden gewaschen u. vor der Trocknung mit Lsgg. behandelt, die Eiweißstoffe u. Gas entwickelnde Stoffe enthalten. Die Imprägnierung wird in einem anderen Bad unter gleichzeitigem Freiwerden von Gasen beendet. Nach dem Fertigmachen u. Waschen werden die Gebilde getrocknet. (**Belg. P. 445 121** vom 8/4. 1942, Auszug veröff. 28/2. 1943. D. Prior. 18/4. 1941.) Probst

Coop. Condensfabriek Friesland, Holland, *Behandlung von Fäden, Fasern, Bändern und Filmen aus Eiweißstoffen.* Man läßt die in F. P. 850 480 beschriebene Behandlung mit W.-Dampf, der gegebenenfalls mit anderen Dämpfen oder Gasen gemischt sein kann, Fäden zuteil werden, die auf Rollenpaaren bewegt werden. Die paarweise angeordneten Rollen befinden sich senkrecht untereinander, die untere Rolle kann gegebenenfalls in ein Bad tauchen, z. B. kann hierzu ein verd. Spinnbad verwendet werden. Schließlich läßt man die Fäden über weitere Rollenpaare laufen, wo sie von letzten Spuren Spinnbad befreit werden, was gegebenenfalls unter Mitverwendung von Dampf durch Waschen mit formaldehydhaltigen Salzlsgg. erfolgen kann. Auch diese Behandlung erfolgt auf senkrecht übereinander paarweise angeordneten Rollen. (**F. P. 51 792** vom 4/3. 1941, ausg. 3/5. 1943. Holl. Prior. 27/12. 1939 [Hermann Budding]. **Zus. zu F. P. 850 480; C. 1940. II. 438.**)
Probst

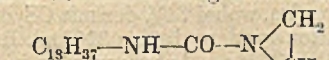
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Behandlung von Gebilden aus Eiweißstoffen.* Man behandelt die gehärteten Gebilde in Ggw. von Sn-Salzen mit Aldehyden oder aldehydabspaltenden Verbindungen. (**Belg. P. 444 691** vom 3/3. 1942. Auszug veröff. 8/2. 1943. D. Prior. 14/2. 1941.)
Sarre

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Behandlung von Gebilden aus Eiweißstoffen.* Die aus Eiweißstoffen hergestellten u. gehärteten Gebilde, wie Caseinfasern, werden mit Zinksalzen, wie Chloriden u. Acetaten, in ammoniakal. Lsg. behandelt, wobei die Salzmenge 5—10% des Fasergewichtes ausmacht. (**Belg. P. 447 904** vom 9/11. 1942, Auszug veröff. 30/7. 1943. D. Prior. 4/11. 1941. **Zus. zu Belg. P. 444 691**; vgl. vorst. Ref.)
Probst

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verbesserung der Eigenschaften von eiweißhaltigen künstlichen Fasern oder ihren Gemischen mit natürlichen Fasern oder anderen künstlichen Fasern.* Man behandelt die Ware mit Bädern, die Verbb. der allgemeinen Formeln

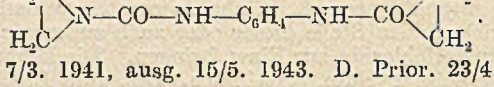


enthalten. In diesen Formeln bedeuten R_1 u. R_2 aliphat. oder isocycl. Reste, die noch in der Äthylengruppe des Äthyleniminrings durch KW-stoffreste substituiert sein können. Durch diese Behandlung werden bes. die Naßfestigkeit u. die Tragfähigkeit der Ware verbessert. — Man behandelt 100 g Caseinfasern mit 20% einer Verb. der Formel



im Flottenverhältnis 1:50 auf folgende Weise. Man bringt die Ware in das Bad bei 40°, erhitzt eine halbe Stde. auf 70°, behandelt noch 1 Stde. bei 70°, schleudert ab, hängt ½ Stde. an die Luft, spult auf u. trocknet. Die Reißfestigkeit der Ware im trockenen Zustand ist etwa um 20—30% gestiegen. Die Reißfestigkeit im nassen Zustand beträgt ungefähr 50—60% derjenigen im trockenen Zustand, während die Reißfestigkeit der unbehandelten Ware im nassen Zustand höchstens 10% derjenigen im trockenen Zu-

stand beträgt. In ähnlicher Weise behandelt man ein Mischgespinst aus Sojabohnenei weißfasern u. Wolle mit einer Verb. der Formel



(Holl. P. 54 564 vom 7/3. 1941, ausg. 15/5. 1943. D. Prior. 23/4. 1940.)
Schwechten

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges., Schwarza a. S., und **Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Berlin, *Verbesserung der Eigenschaften von geformten Gebilden aus Lösungen oder Schmelzen von hochmolekularen, Aminogruppen enthaltenden Stoffen, besonders Casein.* Man verleibt Lsgg. oder Schmelzen von Aminogruppen enthaltenden Stoffen, wie Casein, kalte Lsgg. von prim. oder sek. Halogenamiden in alkal. Medium ein u. erhitzt kurze Zeit auf eine Temp. unterhalb 100°. (Belg. P. 448 305 vom 10/12. 1942, Auszug veröff. 27/8. 1943. D. Priorr. 11/12. 1941 u. 23/6. 1942.) Probst

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

—, *Fortschritte bei der Verkokung in Vertikalretorten.* Beschreibung des E. P. 558 743, das eine bes. Beheizung der Vertikalöfen vorsieht, die den Eigenarten der zu verarbeitenden Kohlen angepaßt ist. (Gas Wld. 120. 447—49. 29/4. 1944.) Schuster

Douglas W. Davison, *Die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Stadtgas.* Grundlagen der Schwefelwasserstoffabscheidung mit bes. Berücksichtigung des Thylox-Verfahrens. (Gas Wld. 120. 364—69. 8/4. 1944.) Schuster

—, *Gewinnung von Schwefel aus dem Gas. Mischoxyde als Adsorptionsmittel.* Es werden zunächst die Verff. kurz angegeben, um die Mischoxyde durch gemeinsame Fällung zu gewinnen. Es wurde festgestellt, daß eine mechan. Zumischung von 20% Al_2O_3 oder 13% MnO_2 die Menge des an das Fe_2O_3 adsorbierten S um 34,8 bzw. 31,8% erhöht. Besser waren noch die Ergebnisse an den durch gemeinsame Fällung erhaltenen Mischoxyden. So zeigte ein Gemisch aus Fe- u. Al-Oxyd eine Zunahme der S-Aufnahme um 56% gegenüber einem reinen Fe-Oxyd. Ein Gemisch von Fe_2O_3 mit aktiver Kohle zeigte schlechtere Ergebnisse als die Gemische mit Al_2O_3 u. MnO_2. Der S wurde unter Druck durch Extraktion mit CS_2 aus dem Fe-Al-Oxydgemisch gewonnen, das Oxydgemisch anschließend mit verschied. Mengen an $CaCO_3$ vermischt u. nun einem trockenen Luftstrom bei 230—235° während 90 Min. ausgesetzt. Danach hatte die M. die volle Adsorptionskraft wieder erlangt. (Chem. Trade J. chem. Engr. 114. 54. 14/1. 1944.)
Rosendahl

—, *Katalytische Reaktion von Kohlenstoffoxyden mit Wasserstoff.* Kurze Beschreibung der Synthese von fl. Motortreibstoffen aus Kohlenoxyd u. Wasserstoff. (Gas Wld. 120. 393—94. 15/4. 1944.) Schuster

W. Urban, *Die Herstellung von Kraftstoffen durch Druckhydrierung.* Vortrag. Kurze Angaben über die Vorbereitung der Kohle, den Verfahrensgang u. Aufarbeitung der anfallenden Erzeugnisse. (Oel u. Kohle 40. 153. 1. März 1944.)
Rosendahl

Robert Stelling, *Ölschiefer und Torbanit. Bergbau und Ölgewinnung.* III. (I. vgl. C. 1943. II. 1608.) Zur Verarbeitung von Ölschiefer u. Torbanit eignen sich nach Ansicht des Vf. das Davidson- u. das Salerno-Verfahren. Während das erstere mit einer Art Drehtrommel arbeitet, wird bei dem anderen das Gut mit einem Fördermittel durch ein erhitztes Rohr geführt. Beide Verff. werden an Hand von Abb. beschrieben. Vf. geht noch kurz auf die wirtschaftlichen Aussichten für Ölschiefer u. Torbanit in Estland u. Südafrika ein. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 19. 260—66. Mai 1943.)
Rosendahl

G. Acone, *Ölgewinnung aus den albanischen ölführenden Sanden.* Nach ungünstigem Verlauf von Extraktionsverss. werden die Ölsande in einem Ofen von der Art der mechan. Feinkiesöfen der Dest. unterworfen, wobei 74% der mit CS_2 extrahierbaren Ölmenge mit einem S.-Geh. von 2,8% erhalten werden; die bis 320° sd. Anteile können zu Flugzeugbenzin hydriert werden, die über 320° sd. Anteile werden in fl. Phase in Mittelöle übergeführt. (Riv. ital. Petrol. 11. Nr. 121. 9—13. Mai 1943. Livorno, A. N. I. C.)
R. K. Müller

F. Kind, *Chemische Verbindungen aus dem Erdöl. Die Raffinerien als Quelle für den Rohstoff.* Kurze Darst. der verschied. Arbeitsverff. zur Aufarbeitung von Rohöl, wie Spalten, Lösungsmittelextraktion, Verarbeitung der Endgase, Herst. hochwertiger Treibstoffe. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen. (Chem. Trade J. chem. Engr. 114. 65—67. 18/2. 1944.)
Rosendahl

—, *Chemische Verbindungen aus dem Erdöl.* Kurze Wiedergabe zweier Vorträge. Einer von Boot (C. 1944. I. 1351) u. der andere von Moore, der sich mehr mit Wirtschaftsfragen befaßt. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 15. 53—56. 58. Febr. 1944.) Rosendahl

M. E. Kelly, *Fortschritte in der Technologie des Erdöls. Verbesserung des Katalytischen Spaltprozesses.* Kurze Schrifttumsübersicht. (Fuel Sci. Pract. 22. 83. Juli/Aug. 1943.) Rosendahl

P. M. Heertjes, W. J. Hessels und H. I. Waterman, *Synthetische Schmieröle aus Äthylen und Äthylen enthaltenden Gasen durch Polymerisation.* II. (I. vgl. C. 1940. II. 2255.) Bei Verwendung von Al-Chlorid-Nickel-Beschleunigern kann aus gelöstem Äthylen in guter Ausbeute ein Schmieröl gewonnen werden, das verhältnismäßig gute Ergebnisse bei der Verwendung in der Maschine ergab: geringe Ablagerungen von Kohlenstoff u. geringe Schlammbildung. Die guten Eigg. des Öles werden aber durch ein leichtes Festbrennen des Kolbens zum Teil aufgehoben, so daß man mit dem erhaltenen Öl einen schweren Start hat. Das erhaltene Mittelöl hat eine Cetanzahl von 32 u. ist somit kein gutes Dieselöl. Gute Beschleuniger bei der Polymerisation sind auch $MoCl_5$, $WoCl_5$ u. $NiCl_2$. Trockenes HCl beschleunigt die Polymerisation, doch ist das erhaltene Öl denkbar schlecht. Eisen hat keinerlei Einfluß. Die Anwesenheit eines Lösungsm. ist für die Durchführung der Polymerisation nicht unbedingt erforderlich. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 63. 105—12. 1944.) Rosendahl

A. Champagnat, *Die Herstellung von Spindelöl aus gereinigtem Anthracenöl.* Kurze Inhaltsangabe eines Vortrages. (Techn. automobile aérienne 34. 79. Okt. 1943.) Rosendahl

J. Groff, *Die Ersatzschmierstoffe.* Vortrag. Kurze Angaben über die Verwendung der Ersatzschmierstoffe in Verkehrsmitteln u. Maschinen der Menge nach. (Techn. automobile aérienne 34. 79—80. Okt. 1943.) Rosendahl

K. Wolf, *Die Praxis der Dampfturbinenschmierung unter besonderer Berücksichtigung von Konstruktion, Austauschwerkstoffen und Ölpflege.* Vortrag. Vf. gibt zunächst eine kurze Zusammenstellung der Forderungen, die an ein gutes Turbinenöl gestellt werden u. weist darauf hin, daß es nach den heutigen Erfahrungen möglich ist, mit ein oder zwei Schmierölsorten auszulangen. Im Anschluß hieran werden ausführliche Vorschriften für die konstruktive Ausbildung des Schmier- u. Reglersystems gegeben, die hauptsächlich dazu dienen sollen, eine Schonung des umlaufenden Schmieröls zu erreichen. Berücksichtigt werden hierbei die Ölpumpen, die Flanschdichtungen, die Ölkühler, die Lager u. die Stopfbüchsen. Es werden Ratschläge gegeben für die Schmierungsvorschriften, die Reinigung des Schmiersystems, die Überwachung des Betriebes u. die Wartung u. Pflege des Umlauföles. Zum Schluß werden auch noch einige Wirtschaftsangaben gemacht. (Oel u. Kohle 40. 121—25. 15/2. 1944. Wien.) Rosendahl

—, *Einiges über die Schmiermittelfrage von Textilmaschinen.* Techn. Angaben über Schmiermittel für Textilmaschinen. Gefettete Öle, Mineralöl-Emulsionen u. reine Mineralöle. Vorteilhafte Viscositäten für verschied. Verwendungszwecke. Schmierfette, wie Natronseifenfette, z.B. *Kalypsole* usw. (Allg. Text.-Z. 2. 94—95. 11/3. 1944.) Friedemann

von Skopnik, *Die bituminösen Bindemittel für Straßenbauzwecke der letzten Jahre.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über die verschied. Teersorten, wie sie in Gasanstalten u. Kokereien gewonnen werden, die allein für die Gewinnung von Straßenteer in Frage kommen. Zusammenstellung der Forderungen an einen guten Straßenteer. Behandelt werden ferner die Kaltteere u. die Fugenvergußmassen. Ausführlich wird über die Zus. der verschied. Bitumina berichtet, wobei bes. ausführlich die Fugenvergußmassen aus Bitumen abgehandelt werden. Untersuchung der MM. auf ihre Eignung. (Asphalt u. Teer, Straßenbautechn. 44. 42—48. April 1944.) Rosendahl

Fredrik Schütz, *Isolierungen mit Gußasphalt.* Einsatz von Gußasphalt (I) als Isoliermaterial. Zus. des I: bituminöses Bindemittel (Ölasphalt unterschiedlicher Härte, zuweilen mit Naturasphalt z. B. Trinidad gemischt) u. einem Steinskelett derartiger Zus., daß größtmögliche Dichtheit erzielt wird. Einzelheiten über den Aufbau des Steinskelettes, 2 Herstellungsmethoden für I, Best. der Eigg. u. App. hierzu. Bericht über Versuchsreihen des Vf. u. geeignete Zuss. von I, der bei niederen Tempp. ausreichende Zähigkeit u. bei hohen Tempp. genügende Stabilität besitzen soll. Ausführungsformen der Isolierung mit I. Vergleiche mit anderen Isolierungsarten, Vor- u. Nachteile. Tabellen u. Kurven, Schema u. Abb. (Betong 1944. 1—14.) Wulkow

Eric Byström, *Über Porenbildung in Gußaspalt.* Beschreibung eines Schadenfalles durch Porenbldg. im Gußasphalt, der sich bei Isolierung einer Deckenkonstruktion aus Beton infolge Verwendung einer porösen Unterschicht ereignete. Hinweise zur Vermei-

dung solcher Schäden durch zweckmäßigen Einsatz von Gußasphalt. (Betong 1944 15—20.) Wulkow

Norman H. Taylor und **Henry W. Cowling**, *Wiederverwendung von Asphaltmischungen zum Pflastern.* Vf. weist eingangs darauf hin, daß die rein chem. Unters. des verwendeten Asphaltes nicht genügt, um seine Brauchbarkeit festzustellen, sondern daß auch physikal.-chem. Methoden angewendet werden müssen. Erst dann kann man auch mit Fortschritten rechnen, bes. wenn alter, in den Straßen bereits verlegter Asphalt zu neuen Straßenarbeiten wieder verwendet werden soll. Der Vorgang der Erneuerung des gebrauchten Asphaltes besteht in der Hauptsache darin, daß der Asphalt vom Stein gelöst, pulverisiert u. dieses Pulver dann mit einer bestimmten Menge Sand vermischt wird. Das Ganze wird bei 300—350° F. durchgeführt u. schließlich so viel frischer Asphalt zugefügt, bis eine Probe des Gemisches beim Pressen keine Hohlräume mehr zeigt u. innerhalb bestimmter Grenzen eine gute Widerstandskraft gegen Zerfall bei mechan. Beanspruchung besitzt. Die Unkosten bei diesem Verf. sind nicht größer, als wenn nur frischer Asphalt verwendet würde. Ein wiederverlegter Asphalt zeigte die gleichen guten Eigg. wie frisches Material, bes. wenn vor der Verlegung das Wetter u. der Verkehr berücksichtigt u. die Rückgewinnungsbedingungen genau festgelegt wurden. (Roads and Road Construct. 22. 55—57. 1/2. 1944.) Rosendahl

---

Niederschlesische Benzolfabrik G. m. b. H., Neu-Weisstein bei Waldenburg, *Fraktionierte Benzoldestillation.* Rohleichtöle werden mit Säure u. Alkali gewaschen, dann getrocknet u. erst darauf destilliert. (**Belg. P. 447 520** vom 13/10. 1942, Auszug veröff. 12/7. 1943. D. Prior. 13/10. 1941.) J. Schmidt

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Druckhydrierung von Kohlen, Teeren oder Mineralölen.* Man führt die Druckhydrierung bei Drucken von 1000 bis 10000 at bei 350—500° in Ggw. von großoberflächigen Kontaktmassen aus Metallen oder Verbb. der Elemente der 1.—4. Gruppe des period. Systems durch. Katalysatoren, die stark hydrierend wirken, sollen nicht zugegen sein. Man erzielt die gleichen Ergebnisse wie bei 200—300 at in Ggw. hydrierender Katalysatoren. (**Belg. P. 448 008** vom 16/11. 1942, Auszug veröff. 30/7. 1943. D. Prior. 6/12. 1941.) J. Schmidt

Edwin Spuhler, Zürich, *Herstellung von Kohlenwasserstoffen.* Kalkstein wird mit HCl umgesetzt. Das frei gewordene CO_2 wird mit H_2 zu CO red. u. das anfallende Gemisch von CO u. H_2 nach Fischer-Tropsch zu KW-stoffen umgesetzt. Das als Nebenprod. anfallende $CaCl_2$ kann elektrolyt. auf Cl_2 u. metall. Ca verarbeitet werden. (**Schwz. P. 229 187** vom 4/8. 1941, ausg. 3/1. 1944.) J. Schmidt

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, den Haag, *Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus vorher mit Halogenverbindungen behandelten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen.* Die Aromatisierung bzw. Dehydrierung zu aromat. KW-stoffen liefert bes. gute Ergebnisse, wenn die nach der Vorraffination eingeschaltete alkal. Behandlung unter solchen Bedingungen vorgenommen wird, daß der Halogengeh. der KW-stoffe unter 0,01%, vorteilhaft unter 0,001% liegt. Hierzu dient eine Behandlung mit Kalk bei etwa 350° oder eine Behandlung mit Alkalihydroxyd oder -carbonat oder den entsprechenden Mg-Verbb. bei erhöhter Temp. u. unter Druck. Durch diese weitgehende Halogenentfernung werden die Aromatisierungs- bzw. Dehydrierungskontakte sehr geschont. (**Holl. P. 56 123** vom 30/7. 1941, ausg. 15/4. 1944.) J. Schmidt

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Mathias Pier**, Heidelberg, und **August Eisenhut**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Schmierölen mit hohem Viscositätsindex.* Asphaltbas. Rohöle oder deren hochsd. Fraktionen werden zunächst mit bei gewöhnlicher Temp. gasförmigen KW-stoffen bei Raumtemp. oder wenig erhöhter Temp. von Asphalt befreit, dann mit dem gleichen Lösungsm. oder anderen KW-stoffen der gleichen Gruppe bei Tempp. in der Nähe der krit. Temp. des Lösungsm. behandelt. Die hierbei ausgefällte Fraktion wird anschließend, gegebenenfalls nach erneuter Lsg. in den genannten KW-stoffen, bei Raumtemp. mit einem selektiven Lösungsm. für wasserstoffarme Anteile extrahiert. Das bei erhöhter Temp. erhaltene Raffinat wird dann mit dem in der 3. Stufe anfallenden wasserstoffreichen Anteil vermischt. Man erhält so hochwertige Schmieröle vom Typus der pennsylvan. Schmieröle. (**D. R. P. 745 743** Kl. 23b, Gr. 2/01 vom 25/1. 1936, ausg. 25/4. 1944.) J. Schmidt

XXI. Leder. Gerbstoffe.

R. F. Innes, *Die Konservierung von Schaffellen.* Durch Behandlung mit Salz kann nur eine Konservierung von einem Monat erreicht werden. Danach tritt erhebliche Zers. unter Loslösen der Wolle ein. Auch eine Mischung von Salz u. Al-Sulfat ergab keine

gute Konservierung, da hierbei Bldg. von erheblichen Mengen Al-Seifen stattfindet. Bessere Ergebnisse wurden mit einer Mischung von Salz mit 1% NaF erzielt. Dagegen wurden ungünstige Ergebnisse erhalten, wenn Schaffelle mit einem Pickel aus H_2SO_4+NaCl behandelt wurden. Schon nach 6 Monaten Lagerung hatten die gepickelten Schaffelle erheblich gelitten. Durch Konservierung mit einer Mischung von Salz+$NaHSO_4$ wurden selbst nach 17 Monaten Lagerung noch einwandfreie Leder erhalten. Ferner wurden Lagerungsverss. durchgeführt, bei denen dem Salz Zusätze beigemischt waren. Am günstigsten verhielten sich folgende Zusätze: 2% NaF, 0,5% $ZnCl_2$, 1% Naphthalin, 0,2 Na-Pentachlorphenolat. Bei allen diesen Verss. blieb der Geh. an freien Fettsäuren (bezogen auf ursprüngliches Fett der Felle) unter 9% gegenüber 30% der Felle, die nur mit Salz allein konserviert waren. Durch prakt. Lagerverss. über 13 Monate wurden einwandfreie Leder erhalten von denjenigen Fellen, die unter Zusatz von $ZnCl_2$ oder Na-Pentachlorphenolat zum Salz konserviert waren. (7 Tabellen u. 5 Mikrofotos.). (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **28**. 78—92. April 1944.) Mecke

Chambard und **Gastellu**, *Methoden der Eisen- und Aluminiumgerbung.* Vff. berichten über verschied. Gerbverff., die an Stelle der Chromgerbung für Boxleder treten können, u. zwar 1. Fe-Sulfat, stabilisiert mit Na_3PO_4, 2. Al-Sulfat u. 3. Kombination von Fe- u. Al-Sulfat. Bei sämtlichen drei Gerbverff. wird erst eine Formalingerbung vorgeschaltet. Genaue Mengenangaben u. genaue Vorschriften über die Durchführung dieser Gerbverfahren. (Doc. sci. techn. Ind. Cuir **1944**. 37—42. März 1944.) Mecke

Joseph R. Kanagy und **Ruth A. Kronstadt**, *Eisen als Gerbmittel.* Es wurden Gerbverss. mit Fe(3)-Sulfatlsgg. unter Zusatz von organ. Säuren (Essig-, Milch-, Citronen-, Glykolsäure u. dgl.) durchgeführt, u. zwar wurde Hautpulver mit diesen Lsgg., die mit Soda abgestumpft wurden, gegerbt. Bei diesen Verss. wurde der Einfl. des p_H u. der Konz. der Gerblsgg. geprüft. Durch die Zusätze der organ. Säuren erfolgt eine weitgehende Stabilisierung der Fe-Gerblsgg., wobei Citronensäure die besten Erfolge aufwies. Das Maximum an gebundenem Fe_2O_3 von 23—25% lag bei p_H 3,5—4,0, wobei die Basizität des Fe-Salzes 66% betrug. Gerbungen an Ziegen- u. Kalbfellen ergaben Leder von guter Qualität mit hoher Weichheit u. beachtlichen Festigkeitseigenschaften. Das beste Ziegenleder besaß z. B. folgende Zus.: 58,5% Hautsubstanz, 1% Fett, 15,4% Asche, p_H = 3,9, Schrumpfungstemp. 84°. Kalbleder besaß sogar eine Schrumpfungstemp. von 90°. Die Asche bestand bei den Gerbverss. zu 85—99% aus Fe_2O_3. Schnellalterungsverss. (7 Tage bei 100° u. 9—11% relativer Feuchtigkeit) ergaben bei dem oben angegebenen Ziegenleder z. B. nur 11,8% Rückgang der ursprünglichen Festigkeit. Dabei können ganz allg. Leder bis zu 20% Festigkeitsrückgang als gut alterungsbeständig u. solche von 20—35% Rückgang noch als genügend angesprochen werden. (Tabellen u. Kurven.) (Leather Trades Rev. **77**. 216—17. 396—99. 478—79. 12/4. 1944.) Mecke

Paul Chambard, *Beitrag zur quantitativen Gerbstoffanalyse.* Krit. Besprechung der Vorzüge u. Nachteile zwischen der Schüttel- u. Filtermethode. Vf. begründet, daß die offizielle Schüttelmeth. die bessere ist. Darum sollte auch nur diese offizielle Meth. überall verwendet werden, damit tatsächlich alle Länder nur noch nach einer Meth. arbeiten. (Doc. sci. techn. Ind. Cuir **1944**. 12—16. Jan.) Mecke

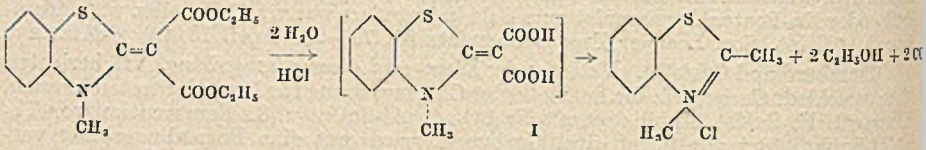
---

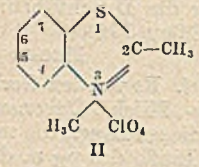
Studiengesellschaft der Deutschen Lederindustrie G. m. b. H., Dresden, *Herstellung von Kunstleder.* Gegerbte oder ungegerbte Fischhäute oder Abfälle hiervon werden z. B. in einer Hammerschlagmühle zerfasert u. ohne Bindemittelzusatz auf einem Sieb zu Platten verformt. Die noch halbfeuchten Platten werden geölt, dann getrocknet u. gewalzt oder (z. B. mit einem Narben) bepreßt. Durch Einlegen in angesäuerte *Na-Thiosulfatlsg.* kann man in den Platten auch S als weichmachendes Mittel abscheiden. — Chromgare *Kabeljauleder* bzw. Abschnitte hiervon werden zerfasert, der Brei mit W. aufgeschwemmt u. hieraus auf einem Sieb eine Platte erzeugt. Die noch halbfeuchte Platte wird mit einem Gemisch aus sulfoniertem u. nicht sulfoniertem Klauenöl gefettet, dann getrocknet u. gepreßt. Mit Deckfarben kann zugerichtet werden. (**Schwz. P. 229 190** vom 20/3. 1942, ausg. 3/1. 1944.) Möllering

Noworga A.-G., Glarus, Schweiz, *Kunststoffbelag. Metallwolle* wird durch Vorbehandlung mit einem korrosionsfest machenden Überzug versehen u. dann mit Füllstoffen u. Bindemitteln versehen unter Druckanwendung zu einem *Bodenbelag* oder auch einem *Kunststoff* für die Herst. von *Schuhen, Treibriemen* u. dgl. verpreßt. Als Füllstoff verwendet man z. B. Textilfasern, als Bindemittel Leim. Der Belag ist sehr reißfest u. widerstandsfähig gegen Abnützung. (**Schwz. P. 229 191** vom 13/5. 1942, ausg. 3/1. 1944.) Möllering

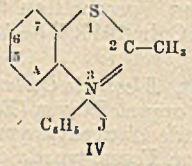
XXIV. Photographie.

Kodak-Pathé, Frankreich, *Sensibilisierungsfarbstoffe*. Man hydrolysiert in Ggw. einer Säure eine stickstoffhaltige N-alkylierte oder N-arylierte Base, die in α- oder γ-Stellung eine Dicarbalkoxymethylengruppe enthält, z.B. entsprechend der Gleichung I, u. setzt die erhaltenen quaternären Cyclammoniumsalze in üblicher Weise zu Farbstoffen um. — Man mischt 5 g (1 Mol) *2-Dicarbäthoxymethylen-3-methylbenzthiazolin* (erhältlich durch 30 Min. langes Erhitzen von 12,3 g *2-Methylmercaptobenzthiazol-p-toluolmethylsulfonat*, 10,7 g *Malonsäurediäthylester* (**Ia**) u. 3,4 g Triäthylamin (**a**) in 30 ccm absol. A., Erkaltenlassen auf 0° u. zweimaliges Umkrystallisieren des ausgefallenen kryst. Prod. aus A., farblose Krystalle vom F. 119—121°) mit 25 ccm einer wss. 15%igen HCl-Lsg., erhitzt 20 Min. am Rückfluß u. dampft auf dem W.-Bad im Vakuum

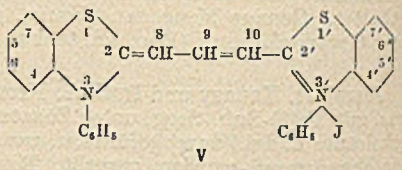




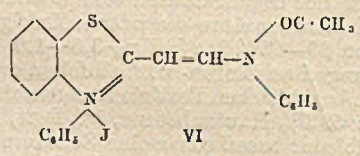
II



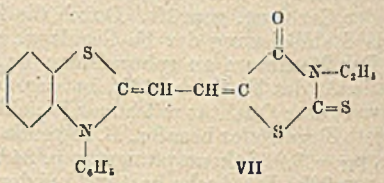
IV



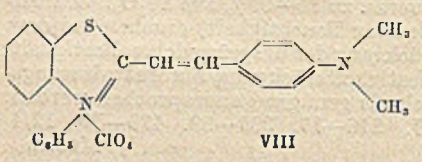
V



VI



VII

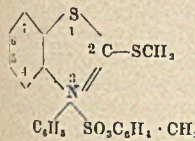


VIII

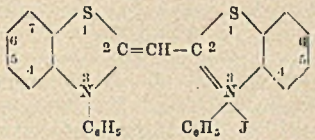
zum *2-Methylbenzthiazolmethylchlorid* ein. Man löst in 20 ccm warmen W., filtriert, gibt 0.4 g in 10 ccm warmem W. gelöstes Na-Perchlorat hinzu, läßt in Eiswasser erkalten, filtriert, wäscht mit wenig kaltem W. u. A. u. läßt an der Luft trocknen. Das *2,3-Dimethylbenzthiazoliumperchlorat von* der Zus. II, farblose Nadeln aus A., schmilzt bei 124—125° (Ausbeute 84%). In ähnlicher Weise erhält man die Salze des *2-Methyl-3-äthyl-* u. *2-Methyl-3-amylbenzthiazoliums*. Man führt *3-Phenyl-2-thiobenzothiazolon* (Nadeln vom F. 97—98°) in das *2-Methylmercapto-3-phenylbenzthiazolium-p-toluolsulfonat* (farblose Krystalle vom F. 176—177°) über, setzt dieses mit **Ia** zum *2-Dicarbäthoxymethylen-3-phenylbenzthiazolin* (III) um u. erhält aus III wie oben beschrieben über das Chlorid durch Behandeln mit Na-Jodid in absol. A. das *2-Methyl-3-phenylbenzthiazoliumjodid* von der Zus. **IV**, farblose Krystalle aus A. vom F. 232 bis 234° (Ausbeute 52%). In ähnlicher Weise erhält man quaternäre Salze des *2-Methyl-3-naphthylbenzthiazoliums*. — Durch Kondensation von **IV** mit *Orthoameisensäureäthylester* im Überschuß erhält man das *3,3'-Diphenylthiocarbocyaninjodid* von der Zus. **V**, grünliche Blätter, F. 276—277° unter Zers., sensibilisiert eine Gelatinebromjodsilberemulsion bis 640 mμ, Sensibilisierungsmaximum (**SM**) 600 mμ. — Man erhitzt 7 g **IV** u. 4 g *Diphenylformamid* in 25 ccm Essigsäureanhydrid 30 Min. am Rückfluß unter Rühren, verd. dann mit 100 Ae., filtriert, wäscht mit Ae. u. trocknet an der Luft. Das *2-(ω-Acetanilidovinyl)-3-phenylbenzothiazoliumjodid* von der Zus. **VI** ist ein dunkelbraunes Pulver u. schmilzt bei 208—209° unter Zersetzung. Erhitzt man 1 g **VI**, 0,32 g *3-Äthylrhodanin* u. 0,2 g **a** in 10 ccm absol. A., so erhält man nach zweimaligem Kryst. aus einem Gemisch von 20% Pyridin + 80% CH_3OH das Merocarbocyanin von der Zus. **VII**, rötlichbraune Krystalle, F. 212—215° unter Zers., sensibilisiert bis etwa 625 mμ, **SM** 590 mμ. Entsprechend können *Thionaphthenone*, *Thiobarbitursäuren* u.

2-Thio-2,4(3,5)-oxazoldione mit **VI** kondensiert werden. — Man erhitzt 1,4 g **IV**, 0,6 g *p-Dimethylaminobenzaldehyd*, 15 ccm absol. A. u. 3 Tropfen Piperidin etwa 15 Min. am Rückfluß auf dem W.-Bad zum schwachen Sd. u. fügt dann unter Rühren 1 g Na-Perchlorat gelöst in 5 ccm warmem W. hinzu. Das Styrol von der Zus. **VIII**, dunkelgrüne Nadeln nach zweimaligem Umkrystallisieren aus A., F. 242—246° unter Zers., sensibilisiert sehr schwach bis etwa 620 mμ, **SM** 590 mμ. — Der Geh. der Gelatinehalogensilberemulsionen (1000 ccm) an Farbstoff kann 5—100 mg betragen. (**F. P. 889 285** vom 18/12. 1942, ausg. 5/1. 1944. A. Prior. 21/8. 1940.) ROICK

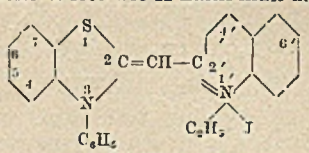
Kodak-Pathé, Frankreich, *Sensibilisierungsfarbstoffe*. Man setzt Alkylate mit N-arylierten heterocycl. Verbb., die in reaktionsfähiger Stellung ein Schwefelatom in Doppelbindung enthalten, zu den sonst nur schwer erhältlichen quartären arylierten Cyclammoniumsalzen mit einer Alkylmercaptogruppe in reaktionsfähiger Stellung um u. kondensiert in üblicher Weise die neuen Zwischenprodd. zu Cyaninen u. Merocyaninen. — Man erhitzt 12,2 g (1 Mol) *3-Phenyl-2-thiobenzothiazolon* (I) u. 14,0 g (1 Mol + ein Überschuß von 50%) *p-Toluolmethylsulfonat* (**a**) etwa 4Stdn. auf dem Wasserbad, läßt erkalten, wäscht zweimal mit je 100 ccm Ac., verreibt mit 50 ccm Aceton, filtriert u. trocknet an der Luft. Farblose Krystalle, Zus. II, F. 176—177°. In wss. Lsg. kann II durch Behandeln mit der wss. Lsg. eines in W. lösl. Metalljodids oder -perchlorats in das Jodid oder Perchlorat übergeführt werden. Auf ähnliche Weise wie II kann man das



II



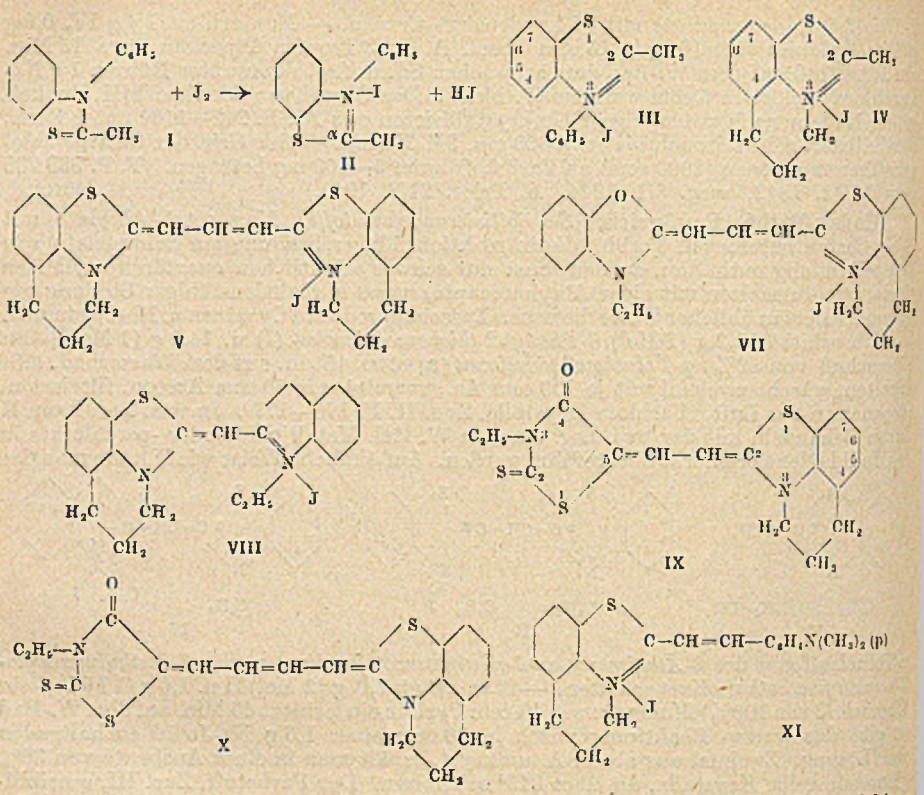
III



IV

p-Toluolsulfonat des *2-Äthylmercapto-3-phenylbenzothiazolium* u. des *2-Methylmercapto-3-naphthylbenzothiazolium* erhalten. — Man trägt 2,0 g (2 Mol) II u. 1,0 g (1 Mol + ein Überschuß von 100%) *Malonsäure* in 10 ccm Pyridin ein, erhitzt 45 Min. auf dem W.-Bad u. gibt das warme Reaktionsgemisch in 20 ccm einer 1,5 g Na-Jodid enthaltenden wss. Lösung. Zweimal aus absol. A. umkryst. erhält man in einer Ausbeute von 36% glänzende gelbe Krystalle, die über 315° schmelzen. Der Farbstoff, Zus. III, sensibilisiert bis 495 mμ, Sensibilisierungsmaximum (**SM**) bei etwa 460 mμ. — Man erhitzt 1,2 g I u. 0,95 g **a** 2 Stdn. auf dem W.-Bad, fügt dann 1,5 g *Chinaldinjodäthylat*, 10 ccm absol. A. u. 0,5 g Triäthylamin (**b**) hinzu, erhitzt 3 Min. leicht unter Rückfluß u. läßt erkalten. Mit Norit entfärbt u. aus A. kryst. erhält man in einer Ausbeute von 14% den Farbstoff, Zus. **IV**, orange Nadeln, F. 241—242° unter Zers., der mit einem **SM** bei 520 mμ bis 560 mμ sensibilisiert. In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe durch Erhitzen von: 1,2 g I, 0,95 **a**, 1,5 *Lepidinjodäthylat* in Ggw. von 10 ccm absol. A. u. 0,5 **b**, glänzende rote Krystalle nach dreimaliger Kryst. aus absol. A., Ausbeute 18%, F. 277—279° unter Zers., sensibilisiert bis 570 mμ, **SM** bei etwa 539 mμ; 1,2 g I, 0,95 g **a**, 1,5 g *2-Methylbenzthiazoljodäthylat* in Ggw. von 10 ccm absol. A. u. 0,5 g **b**, gelbe Krystalle nach zweimaliger Krystallisation aus absol. A., Ausbeute 32%, F. 265—266°, sensibilisiert bis 485 mμ, **SM** bei 460 mμ. — Bei der Herst. der photograph. Emulsionen kann der Gehalt der Gelatinehalogensilberemulsionen an Farbstoff in großen Grenzen schwanken u. zwar 5 bis etwa 100 mg auf den Liter Emulsion. (**F. P. 889 297** vom 19/12. 1942, ausg. 5/1. 1944. A. Prior. 21/8. 1940.) ROICK

Kodak-Pathé, Frankreich, *Sensibilisierungsfarbstoffe*. Man oxydiert ein N,N-Diarylthioamid, N-Alkyl-N-arylselenoamid oder N,N-Diarylselenoamid mit einem Oxydationsmittel z. B. Brom oder Jod, das einen Säurerest zu bilden vermag, zu quaternären alkylierten oder arylierten Cyclammoniumsalzen (z. B. entsprechend der Gleichung I) u. kondensiert diese in üblicher Weise zu Farbstoffen. — Man erhitzt 45 Min. unter Rückfluß 2,3 g *Thioacetyldiphenylamin* (*N,N-Diphenylthioacetamid*), 5 g Jod, 0,82 g geschmolzenes Na-Acetat (**a**) u. 100 ccm 90%ige Essigsäure (**b**) zum Sd., dekantiert, um den harzigen Rückstand abzuscheiden, läßt erkalten, filtriert die Krystalle, wäscht mit W., A. u. Ae. u. trocknet an der Luft. Die erhaltenen 0,3 g *2-Methylbenzthiazolphenyltrijodid* (II) vom F. 128—130° verteilt man in 15 ccm absol. A., leitet bis zur Red. zum Monojodid SO_2 durch die Lösung, u. läßt dann auf 0° erkalten. Die Verb. von der Zus. III (vermutlich vermischt mit II), weiße Krystalle, schmilzt bei 135—140°. In ähnlicher Weise erhält man durch Erhitzen von 5,73 (g) *1-Thioacetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, 15,18 Jod, 2,46 **a** u. 4,47 NaJ, gelöst in 50%iger **b**, die Verb. von der Zus. IV, farblose Nadeln nachdreimaliger Kryst. aus absol. A., F. 257—260° unter Zersetzung. Entsprechend können auch *N-Methyl-N-phenylthioacetamid*, *N-Methyl-N-naphthyl-*



thioacetamid u. *N-Diphenylselenoacetamid* zu quaternären Salzen mit reaktionsfähiger Methylgruppe in α-Stellung oxydiert werden. — Carbocyanine erhält man durch Kondensation von **IV** mit: *Orthoameisensäureäthylester*, verfilzte veilchenblaue Krystalle aus CH_3OH, Zus. **V**, F. 308—309° unter Zers., sensibilisiert eine Gelatinebromjodsilberemulsion stark bis 680 mμ mit einem Sensibilisierungsmaximum (**SM**) bei etwa 595 mμ; *Orthoessigsäureäthylester*, glanzlose rötlich violette Krystalle aus CH_3OH, F. 309—310° unter Zers., Sensibilisierungsbereich (**SB**) bis 640 mμ, **SM** etwa 590 mμ; *Orthopropionsäureäthylester*, rötlich grüne Nadeln aus CH_3OH, F. 296—298° unter Zers., **SB** bis 625 mμ, **SM** bei etwa 585 mμ. — Erhitzt man 15 Min. am Rückfluß 1 (g) *2-Methyl-3,4-trimethylenbenzthiazoliumtrijodid* (**VI**), 1,37 *2-(β-Acetanilidovinyl)-benzoxazoläthyljodid* in 15 ccm Pyridin (**c**) u. red. das erhaltene Farbstofftrijodid mit SO_2, so erhält man den Farbstoff von der Zus. **VII**, blauglänzende rötliche Nadeln, F. 258—259° unter Zers., **SB** bis 605 mμ, **SM** bei 550 mμ. — Aus **VI** u. *2-Phenylmercaptochinolinäthyljodid* erhält man den Farbstoff von der Zus. **VIII**, verfilzte orange Nadeln aus CH_3OH, F. 286—287°, **SB** bis 555 mμ, **SM** bei etwa 510 mμ. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus **VI** u. *2-Methylmercaptobenzthiazol-*, *2-Phenylmercaptobenzthiazol-* u. *4-Phenylmercaptopyridinäthyljodid*. — Erhitzt man 0,35 *Acetanilidomethylen-3-äthylrhodanin*, 0,32 **IV**, 0,145 Triäthylamin (**d**) in 15 ccm absol. A., so erhält man rötliche Krystalle aus einem Gemisch von **c** u. A., Zus. **IX**, F. 288—289° unter Zers., **SB** bis 625 mμ, **SM** bei etwa 595 mμ. Entsprechend erhält man aus **IV** u. *5-Acetanilidomethylen-3-äthyl-2-thio-2,4(3,5)-oxazoldion* rötliche Krystalle vom F. 287—288°, **SB** bis 630 mμ, SM 570 mμ. — Erhitzen von 0,4 *5-(γ-Acetanilidoallyliden)-3-äthylrhodanin*, 0,76 **IV** u. 0,2 **d** in 25 ccm absol. A. gibt den Farbstoff von der Zus. **X**, blaugraues Pulver, F. 260—262° unter Zers., **SB** bis 735 mμ, **SM** 700 mμ. — Erhitzt man schließlich 1,09 **IV**, 0,47 *p-Dimethylaminobenzaldehyd* in 25 ccm absol. A. unter Zugabe von 3 Tropfen Piperidin, so erhält man den Farbstoff von der Zus. **XI**, glanzlose violette Krystalle aus CH_3OH, **SB** bis 630 mμ, **SM** 590 mμ. — Der Geh. der Gelatinehalogensilberemulsionen (1000 ccm) an Farbstoff kann 5 bis 100 mg betragen. (**F. P. 889 322** vom 21/12. 1942, ausg. 6/1. 1944. A. Prior. 21/8. 1940.)

ROICK

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin W 35, Sigismundstr. 4. — Anzeigenleiter: Anton Burger, Berlin-Tempelhof. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste Nr. 3. — Druck von Julius Beltz, Langensalza. — Verlag Chemie, G. m. b. H. (Geschäftsführer: Ed. G. Kreuzhage), Berlin W 35, Kurfürstenstr. 51.